



Analisi per la ricerca e l'identificazione di additivi nelle sigarette

Riassunto del rapporto inerente il progetto «Additivi del tabacco»

commissionato dall'Ufficio federale della sanità pubblica (UFSP)

Agosto 2005

Careen Merckel

Fritz Pragst

Abstract

In sede di fabbricazione, le sigarette svizzere sono addizionate con additivi in percentuali che possono talora raggiungere il 25%. Tali sostanze sono suscettibili di stimolare la dipendenza e accrescere la nocività delle sigarette. Obiettivo del presente lavoro era dunque identificare gli additivi impiegati e valutarne l'azione per quanto riguarda gli effetti tossicologici e di stimolazione della dipendenza.

Sono state oggetto di analisi 32 tipi di sigarette svizzere, quattro marche provenienti da un numero di Paesi che a seconda dei casi poteva arrivare fino a 8, cinque tipi di tabacco greggio e una sigaretta di riferimento priva di additivi. Combinando il metodo della microestrazione a fasi fisse con quello della gascromatografia-spettrometria di massa (HS-SPME / GC-MS), si è riusciti a mettere a punto un metodo di analisi per sostanze altamente e mediamente volatili con il quale si sono complessivamente identificate 48 sostanze diverse, tra cui aromi, conservanti e solventi.

La quantificazione di alcune di queste sostanze ha fatto registrare, tra le altre cose, elevate concentrazioni di mentolo in sigarette non mentolate (0,02-13,3 µg/g), di 2-etil-1-esanolo (0,06-12 µg/g) e di alcol benzilico (6,6-40,8 µg/g), tutte ottenute mediante aggiunta. Tra questi, a porre problemi è soprattutto il mentolo poiché rallenta la decomposizione della nicotina e sembra rendere più piacevole l'inalazione e il transito attraverso le vie respiratorie. La nicotina e i suoi paraalcaloidi (p.es. nor nicotina, anabasina, anatabina) sono stati quantificati mediante HS-SPME / GC-MS in 32 sigarette svizzere e 20 sigarette germaniche. Le concentrazioni rilevate per la nicotina (13,1-27,7 mg/g) e i suoi paraalcaloidi non danno adito a credere che nelle sigarette esaminate vi sia aggiunta di alcaloidi.

Come è noto, alcune sostanze basiche vengono impiegate per alcalinizzare il fumo del tabacco e quindi la quantità di nicotina libera disponibile. Le sigarette sono state pertanto analizzate mediante elettrodi ionoselettivi al fine di rilevarvi la presenza di ammoniaca e di carbammide (urea). Si sono così determinate concentrazioni di ammoniaca comprese tra 0,11 e 3,7 mg/g e concentrazioni di carbammide comprese tra 0,01 e 0,37 mg/g. Un addizionamento delle sigarette con sali d'ammonio è da ritenersi verosimile in presenza di concentrazioni superiori a 1mg/g. L'aggiunta di carbammide

nelle sigarette esaminate non ha potuto essere provata. Da quanto descritto nella letteratura circa agli effetti tossici degli additivi nelle sigarette si desume comunque che a rafforzare la nocività delle sigarette non sono solo gli additivi in sé, ma anche i loro prodotti di pirolisi.

Concludendo, si è stabilito che mediante la diffusa aggiunta di mentolo e l'alta concentrazione di ammonio si influisce sull'inalazione del fumo e sul potenziale di stimolazione della dipendenza della sigaretta. Occorrerebbe intraprendere altre indagini a tal riguardo, valutando le concentrazioni misurate sulla base di valori-limite da determinare.

Obiettivo del progetto

Le proprietà delle sigarette sono determinate in misura considerevole dalle sostanze che vi vengono addizionate. Tali sostanze – gli additivi – influenzano, oltre al gusto, all'umidità e al grado di combustione del tabacco, anche il pH del fumo e talune proprietà organolettiche di quest'ultimo quali la sua soavità, intensità o acredine. È da queste caratteristiche che dipende in parte la possibilità di accrescere l'attrattiva del prodotto, specie sui giovani neofumatori. Si sospetta che, potenziando l'azione della nicotina, si incrementi anche la dipendenza del consumatore. Da numerosi elenchi forniti dall'industria del tabacco o dai legislatori si evince che gli additivi utilizzati nelle sigarette sono oltre 600. Obiettivo del progetto era dunque sviluppare metodi di analisi qualitativa e quantitativa dei singoli additivi così come delle complesse miscele di additivi presenti nelle sigarette, repertoriando, soprattutto per i tipi di sigarette più venduti sul mercato svizzero, gli additivi effettivamente utilizzati nell'attuale prassi di fabbricazione.

Attraverso un raffronto tra i propositi espressi dall'industria delle sigarette da una parte e da ricercatori indipendenti dall'altra in merito al potenziale di tossicità o di stimolazione della dipendenza degli additivi e all'influsso delle loro caratteristiche organolettiche sull'attrattiva e sull'accettazione da parte dei consumatori, il progetto intende peraltro evidenziare le contraddizioni esistenti tra le due posizioni.

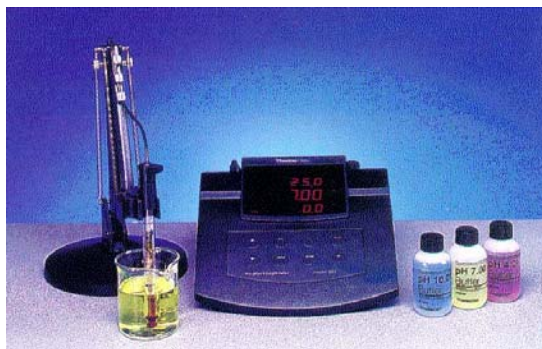
Attraverso tale lavoro di ricerca si è inoltre voluto contribuire alla formulazione di direttive concrete per l'ordinanza sul tabacco. La presente pubblicazione intende inoltre sostenere la cooperazione internazionale prevista dalla Convenzione quadro dell'Organizzazione mondiale della sanità (OMS) sulla lotta contro il consumo di tabacco

(obiettivo 11 del Programma nazionale per la prevenzione del tabagismo del Consiglio federale).

Metodi utilizzati

Nel quadro delle analisi sono stati utilizzati i seguenti metodi, ottimizzati in modo da applicarsi alla specifica problematica degli additivi nelle sigarette: microestrazione headspace-a fasi fisse (HS-SPME, HeadSpace-SteadyPhasesMicroExtraction) in combinazione con gascromatografia-spettrometria di massa (GS-MS, GasChromatography-MassSpectrometry) (cfr. III. 1), estrazione liquida e misurazione con GC-MS degli estratti, determinazione dell'ammoniaca e della carbammide (urea) mediante elettrodi ionoselettivi e misurazione del pH degli estratti acquosi (cifr. III. 1). Le sostanze rilevate mediante GC-MS e stabilite mediante ricerca documentaria in banche-dati commerciali sono state inoltre confermate, previo confronto con le sostanze di riferimento, sulla base della coincidenza del tempo di ritenzione (ovvero del tempo al termine del quale una certa sostanza è evidenziata dall'apparecchio di misurazione) e dello spettro di massa. Le sostanze importanti sono state determinate quantitativamente previa calibratura.

In linea di principio, si è proceduto come segue: si è dapprima riscaldato una porzione di sigaretta in una soluzione acquosa, quindi si sono raccolte le sostanze evaporate in un apparecchio di misurazione. Tale procedimento è stato condotto, da una parte, su sigarette usualmente in commercio (con additivi) e, dall'altra, su tabacco greggio (senza additivi).



III. 1: Apparecchio per l'HS-SPME e la GC-MS per l'analisi qualitativa sistematica di additivi volatili (a sinistra) e elettrodi ionoselettivi per la prova dell'ammoniaca e della carbammide (a destra).

Materiale analizzato

Con i metodi summenzionati sono state complessivamente analizzate 51 marche diverse di sigarette; per alcune di queste marche sono state prese in considerazione confezioni provenienti da Paesi diversi, il che ha portato il numero totale di pacchetti di sigarette analizzate a 79.

Tutte le misurazioni sono state eseguite come minimo in doppio. A scopo di confronto, si sono inoltre parallelamente analizzate delle sigarette di riferimento, diversi tipi di tabacco greggio e piantine di tabacco fresco. Le differenze nel numero e nelle quantità di sostanze rilevate consentono così di risalire agli additivi impiegati.

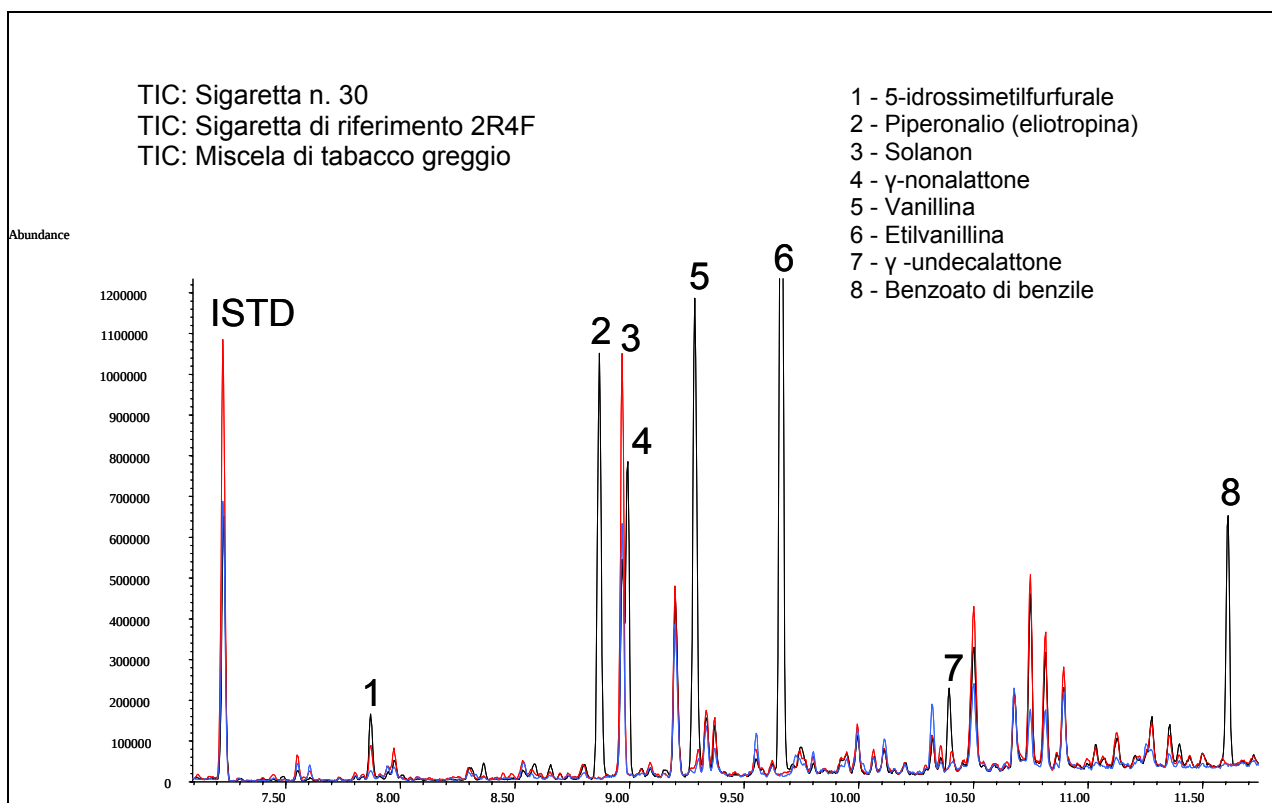


III. 2: Materiale analizzato: campioni di tabacco greggio

Risultati

L'analisi qualitativa sistematica effettuata con HS-SPME su 32 marche di sigarette svizzere ha fatto rilevare la presenza di 48 additivi (altri 9 additivi basici sono stati rilevati nelle sigarette analizzate nel corso delle indagini preliminari), tra cui: aldeide anisica, alcol anisico, benzoato di benzile, alcol benzilico, 2-etil-1-esanolo, etilpalmitato, etilvanillina, furfurilammina, isopulegolo, mentolo, γ -nonalattone, feniletanolo, 3-fenilpropanolo, n-propil-p-idrossibenzoato, propilenglicole, timolo, triacetina (triacetato di glicerile), γ -undecalattone, vanillina, metiletere di vanillina, aldeide cinnamica e alcol cinnamico (cfr. Tab. 1).

Confrontando il cromatogramma di ciascuna delle sigarette in esame con quelli di una miscela di tabacco greggio e di una sigaretta di riferimento esente da additivi, si sono potute identificare le sostanze aggiunte (cfr. III. 3).



III.3: Additivi rilevati da un cromatogramma effettuato dopo preparazione neutra di una sigaretta, raffrontati a quelli presenti in una miscela di tabacco greggio e nella sigaretta di riferimento 2R4F (ISTD = standard interno).

Il grafico mostra, ad esempio, che la vanillina è stata identificata dopo un ciclo di 9 minuti nell'apparecchio di misurazione (TIC = Total Ion Chromatogram).

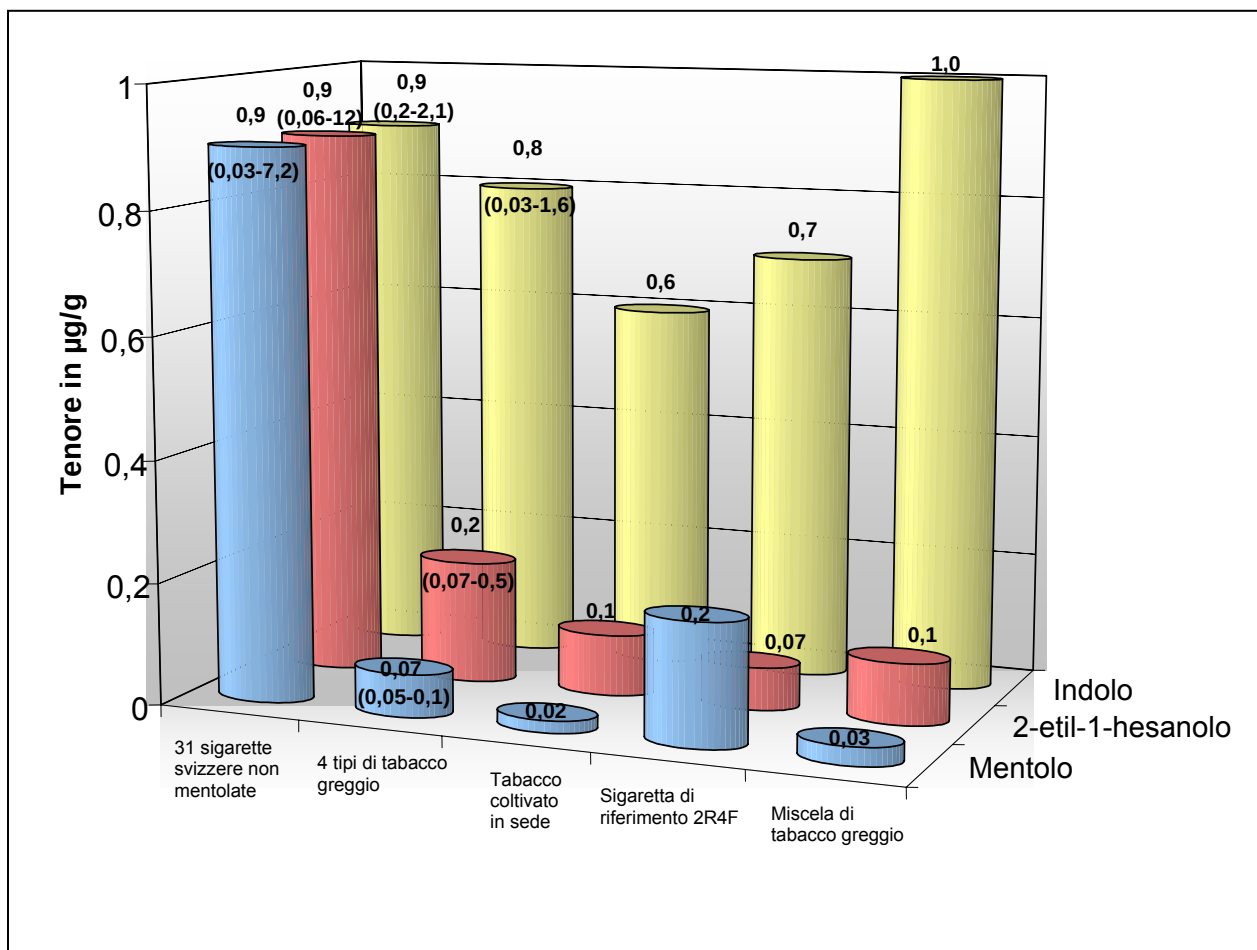
Sostanze aromatiche e saporifiche

La maggior parte delle sostanze rilevate servono da aromatizzanti e saporificanti o fungono da solventi delle stesse. In quasi tutte le sigarette svizzere è stato peraltro rilevato, come umidificante, il glicole propilenico. Questo, in virtù della pirolisi prodotta ad opera del fumo, può formare ossido di propilene, un composto ritenuto cancerogeno. Tutti i composti cinnamici riscontrati possono inoltre, per decarbossilazione, produrre stirolo, anch'esso sospettato d'essere cancerogeno.

Tabella 1: Additivi indentificati nelle sigarette analizzate

Additivo identificato	Numero di tipi di sigarette con riscontro positivo
Aldeide anisica	5
Alcol anisico	2
Alcol benzilico	32 (elevato in 2)
Benzoato di benzile	4
Dietilenglicolmonoetiletere	12
2,3-diidro-3,5-diidrossi-6-metil-4H-pirano-4-one	9
Etileptadecanoato	1
Etilesadecanoato	1
2-etil-1-esanolo	32 (elevato in 7)
Etilmaltolo	1
Etilmiristato	1
Etilfenilacetato	1
Etilvanillina	4
Furfurilammina	32 (elevato in 2)
Isopulegolo	1
Mentolo	32 (elevato in 11)
Benzoato di metile	6
Metilcinnamato	6
6-metilcumarina	1
Metilsalicilato	1
γγ-nonalattone	2
Feniletanolo	32
o-fenilfenolo	10
3-fenil-1-propanolo	5
Piperonalio (eliotropina)	7
Propilenglicole	29
n-propil-p-idrossibenzoato	8
2,4,7,9-tetrametil-5-diciano-4,7-diolo	7
Timolo	1
Triacetina (Triacetato di glicerile)	29
Tripropilenglicole	2
γ-undecalattone	3
Vanillina	9
Metiletere di vanillina	1
Aldeide cinnamica	2
Alcol cinnamico	3

Il mentolo riveste una particolare importanza tossicologica poichè esso rallenta, tra le altre cose, la decomposizione della nicotina nell'organismo. Oltre che in quelle che vengono dichiaratamente designate sigarette al mentolo (0,79 mg/g), il mentolo è stato chiaramente identificato quale additivo anche in molte sigarette non mentolate (0,9 – 13,3 µg/g) (cfr. III.4). Secondo le nostre indagini, sono da ritenersi naturalmente contenute nel tabacco concentrazioni di mentolo fino a 0,2 µg/g.



III. 4: Concentrazioni di sostanze contenute nel tabacco

L'alcol benzilico e il 2-etil-1-esanol sono anch'esse sostanze naturalmente contenute nel tabacco, che vengono poi ancora aggiunte nelle sigarette come additivi. Per l'alcol benzilico sono state registrate, nelle sigarette, concentrazioni comprese tra 3,8 e 40,8 µg/g, mentre la maggior concentrazione rilevata nel tabacco greggio del tipo Virginia (proveniente dallo Zimbabwe) era di 20,7 µg/g e nella sigaretta di riferimento di 8,1 µg/g. Le concentrazioni di 2-etil-1-esanol nelle sigarette oscillano tra 0,06 µg/g e 12,0 µg/g, mentre la sigaretta di riferimento ne conteneva solo 0,07 µg/g ed il tenore constatato nel tabacco orientale (proveniente dalla Grecia) era di 0,46 µg/g (cfr. III.4).

Per la piridina, di cui sono state determinate concentrazioni da 6,35 µg/g a 34,9 µg/g, sono talvolta risultate differenze rispetto alle sigarette di riferimento, ma non di entità tale

da far supporre che si tratti di aggiunte. Analogo discorso vale per furfurilammina, indolo, benzaldeide e acetofenone.

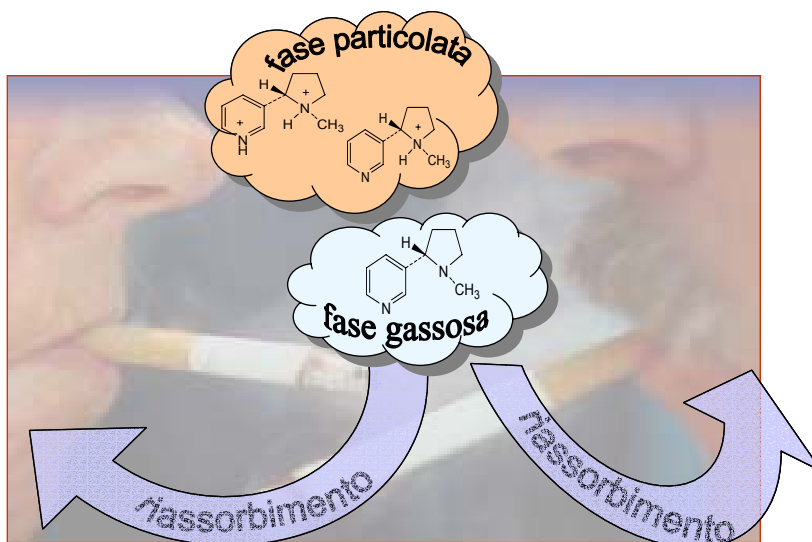
Rilevato in concentrazioni da 0,17 a 0,58 µg/g, il 3-fenilpropanolo è stato chiaramente riscontrato quale additivo in cinque dei tipi di sigarette svizzere.

Alcaloidi del tabacco

La nicotina, come pure i paraalcaloidi del tabacco nornicotina, nicotirina, miosmina, anabasina, anatabina e 2,3-bipiridina, sono stati determinati quantitativamente mediante gascromatografia-spettrometria di massa in 20 tra le diverse marche acquistate in Germania e in 32 tra le varie acquistate in Svizzera. I paraalcaloidi possono presentare un proprio potenziale di stimolazione della dipendenza anche in presenza di bassi tenori di nicotina. Per confronto sono state impiegati, anche in questo caso, campioni di tabacco greggio e una sigaretta di riferimento. Le concentrazioni constatate per la nicotina (13,1-27,7 mg/g) e per i suoi paraalcaloidi (nornicotina: 0,3-1,9 mg/g, miosmina: 0,003-0,04 mg/g, nicotirina: 0,08-0,4 mg/g, anabasina: 0,09-0,3 mg/g, anatabina: 0,5-1,5 mg/g, 2,3-bipiridina: 0,06-0,2 mg/g) si situano, nelle sigarette, nella fascia dei valori precedentemente descritti in letteratura. Non si sono ottenuti riscontri tali da suffragare l'idea che la nicotina o i suoi paraalcaloidi siano addizionati sotto forma di singole sostanze. Un'aggiunta dei paraalcaloidi sembra del resto generalmente improbabile sia a causa dell'elevato costo di queste sostanze, sia per la minore efficacia che hanno rispetto alla nicotina. Ciò non esclude tuttavia un eventuale arricchimento con estratti di tabacco (p.es. tabacco ricostituito). Per quel che riguarda le concentrazioni degli alcaloidi, tra le sigarette di stesso tipo acquistate in Svizzera e in Germania vi sono perlopiù differenze molto modeste.

Ammoniaca e carbammide (urea)

Additivi basici come sali d'ammonio e carbammide (urea) sono da ritenersi particolarmente pericolosi, poiché accrescono il pH del fumo e di conseguenza la quantità di nicotina che può essere liberata nella fase particolata. Solo la nicotina sprigionata come base libera nella fase gassosa risulta essere, ad ogni modo, particolarmente ben assorbita dall'organismo (cfr. III. 5).



III. 5: Assunzione di nicotina dal fumo di sigaretta: solo la nicotina libera sprigionata nella fase gassosa può essere velocemente assorbita dall'organismo ed è determinante ai fini della dipendenza.

La determinazione dell'ammoniaca e della carbammide (urea) mediante elettrodi ionoselettivi è stata effettuata su tutti i pacchetti di sigarette analizzati nel quadro del progetto. Nel tabacco delle sigarette europee si è constatato un tenore di ammoniaca (NH_3) compreso tra 0,11 e 3,1 mg/g. Le sigarette statunitensi contengono invece, nel tabacco, da 0,67 a 3,74 mg/g di NH_3 . Poiché i tipi di tabacco greggio utilizzati per la fabbricazione delle sigarette analizzate presentano già un tenore di ammoniaca compreso tra 0,05 e 1,7 mg/g, i valori rilevati nelle sigarette stesse non possono essere necessariamente ricondotti ad un'aggiunta di sali d'ammonio. È tuttavia verosimile pensare ad un'aggiunta a partire da 1 mg/g di ammonio. Si è stabilito che il tenore di ammoniaca decresce con l'allungarsi dei tempi di stoccaggio. Il confronto tra alcuni tipi di sigarette comprate in Germania e in Svizzera indica che il tenore di ammoniaca è un fatto prettamente legato alla marca.

L'impiego di carbammide (urea) quale additivo non ha potuto essere provato, poiché le concentrazioni misurate nelle sigarette in esame non differiscono molto da quelle rilevate nel tabacco greggio, nella sigaretta di riferimento e nelle piantine di tabacco.

Il pH degli estratti acquosi dei tipi di sigarette provenienti dalla Svizzera e dalla Germania è compreso tra 5,4 e 6,0. Tali differenze possono dipendere dall'uso di

additivi. Una minore acidità delle sigarette fa sì che nella fase gassosa del fumo possa essere sprigionata una maggiore quantità di nicotina libera, cosa questa che accresce per conseguenza anche il potere di assuefabilità della nicotina stessa.

Ricerca bibliografica

La letteratura attualmente esistente in materia di additivi nelle sigarette è stata analizzata per quanto attiene agli effetti che queste sostanze esercitano sul processo del fumo e alla loro importanza tossicologica. In sede di analisi sono state considerate, per quanto possibile, tanto le sostanze non trasformate quanto i prodotti derivati dalla pirolisi. A seconda degli autori (industria delle sigarette o ricercatori indipendenti), i lavori vagliati mostrano talvolta posizioni contraddittorie.



In particolare sono stati presi in considerazione: i composti dell'ammonio e la carbammide (urea) in quanto additivi fornitori di ammoniaca, la formaldeide, l'acetaldeide e l'acroleina quali prodotti della pirolisi di zuccheri o della glicerina, il gruppo estremamente eterogeneo delle sostanze aromatiche, il cacao, lo zucchero, il mentolo - che in alcune sigarette è addizionato in quantità considerevoli, la glicerina e il glicole di propilene usati come umidificanti e infine la liquirizia.

La letteratura ha inoltre evidenziato che gli additivi contribuiscono considerevolmente all'incremento del già di per sé dannoso consumo di sigarette e che, soprattutto nei loro prodotti di pirolisi, possiedono proprietà tossiche individuali.

Raccomandazioni

Alla luce delle analisi condotte, si raccomanda di disporre, oltre alla dichiarazione degli additivi già richiesta per legge ai fabbricanti, un esame analitico indipendente, svincolato dall'industria di sigarette, che dia conto del tenore di nicotina, dello stato acido-basico,

degli ioni di ammonio e della carbammide e che comprenda uno screening degli additivi volatili o mediamente volatili, la determinazione quantitativa dei principali additivi, come pure un'analisi delle sostanze che formano aldeidi. Le concentrazioni così misurate dovrebbero poi essere valutate sulla base di valori limite da determinare.

Fonte: Merckel, Pragst: Rapporto conclusivo "Additivi del tabacco" (2005), realizzato su mandato dell'UFSP.