



# **Analyse von Zigaretten auf Zusatzstoffe**

Zusammenfassung des Berichtes zum Projekt Tabakzusatzstoffe

---

Im Auftrag des Bundesamtes für Gesundheit (BAG)

August 2005

Careen Merckel

Fritz Pragst

## **Abstract**

Schweizer Zigaretten können bei der Herstellung bis zu 25% Zusatzstoffe zugesetzt werden, welche möglicherweise die Abhängigkeit fördern und die Schädlichkeit der Zigaretten erhöhen. Ziel dieser Arbeit war es, die verwendeten Zusatzstoffe zu identifizieren und die Wirkung hinsichtlich ihrer toxikologischen und die Abhängigkeit fördernder Effekte auszuwerten.

Es wurden 32 Schweizer Zigarettenarten, vier Marken aus bis zu 8 verschiedenen Herkunftsländern, fünf Rohtabake sowie eine zusatzstofffreie Referenzzigarette analysiert. Unter Verwendung der kombinierten Methode der Festphasenmikoextraktion und der Gaschromatographie - Massenspektrometrie (HS-SPME / GC-MS) konnte eine Methode für hoch- und mittelflüchtige Substanzen entwickelt werden, mit der insgesamt 48 verschiedene Substanzen identifiziert wurden, darunter Aromastoffe, Konservierungsmittel und Lösungsmittel.

Die Quantifizierung einiger dieser Substanzen ergab u.a. erhöhte Konzentrationen an Menthol in Nichtmenthol-Zigaretten (0,02-13,3 µg/g), 2-Ethyl-1-hexanol (0,06-12 µg/g), und Benzylalkohol (6,6-40,8 µg/g), welche durch Zusatz erreicht wurden. Menthol ist problematisch, da es den Nikotinabbau verzögert und im Atemtrakt das Inhalieren angenehmer erscheinen lassen kann. Nikotin und seine Begleitalkaloide (z.B. Nornikotin, Anabasin, Anatabin) wurden mittels HS-SPME / GC-MS in 32 Schweizer Zigaretten und 20 deutschen Zigaretten quantifiziert. Die Konzentrationen, die für Nikotin (13,1-27,7 mg/g) und seine Begleitalkaloide in Zigaretten ermittelt wurden, sprechen nicht für einen Zusatz von Alkaloiden zu Zigaretten.

Es ist bekannt, dass basische Substanzen als Zusatz benutzt werden, um den Tabakrauch zu alkalisieren und damit die Menge an frei verfügbarem Nikotin zu erhöhen. Deshalb wurden die Zigaretten auf Ammoniak und Harnstoff mittels einer ammoniakselektiven Elektrode untersucht. Als Ergebnis wurden 0,11-3,7 mg/g Ammoniak und 0,01-0,37 mg/g Harnstoff in Zigaretten bestimmt. Ein Zusatz von Ammoniumsalzen zu Zigaretten gilt oberhalb einer Konzentration von 1 mg/g als wahrscheinlich. Ein Zusatz von Harnstoff zu den untersuchten Zigaretten konnte nicht nachgewiesen werden.

Nach Auswertung der Literatur bezüglich toxischer Effekte von Zigarettenzusatzstoffen folgt, dass die Zusatzstoffe selbst sowie deren Pyrolyseprodukte die schädliche Wirkung von Zigaretten verstärken.

Im Ergebnis wird festgehalten, dass durch die verbreitete Mentholzugabe und die erhöhte Ammoniumkonzentration die Rauchinhalation und das Abhängigkeitspotential der Zigarette beeinflusst werden. Weitere Untersuchungen sollten unternommen und die dabei ermittelten Konzentrationen sollten auf der Basis festzulegender Grenzwerte bewertet werden.

## **Ziel des Projektes**

Die Eigenschaften von Zigaretten werden in beträchtlichem Maße durch Zusatzstoffe bestimmt. Diese Additive beeinflussen den Geschmack, die Feuchtigkeit, die Brantrate, den Rauch-pH-Wert und auch sensorische Eigenschaften wie Sanftheit, Härte und Schärfe des Rauches. Damit verbunden ist eine Erhöhung der Attraktivität des Produktes, vor allem für jugendliche Einsteiger. Es besteht der Verdacht, dass durch Verstärkung der Nikotinwirkung das Suchtverhalten gesteigert wird. Aus verschiedenen Listen der Tabakindustrie und der Gesetzgeber sind über 600 Zusatzstoffe bekannt, die verwendet werden. Ziel dieses Projektes war es daher, Methoden zur schnellen qualitativen und quantitativen Überprüfung der in Zigaretten vorhandenen Zusatzstoffe und komplexen Zusatzstoffgemische zu entwickeln sowie in der gegenwärtigen Praxis der Zigarettenherstellung wirklich eingesetzte Zusatzstoffe, insbesondere für die in der Schweiz marktführenden Zigarettenarten, zu erfassen. Eine Gegenüberstellung der Aussagen zum toxischen Potential und zu den suchtfördernden Eigenschaften von Zusatzstoffen sowie zu deren Einfluss auf die geschmackliche Attraktivität und Akzeptanz aus Sicht der Zigarettenindustrie einerseits und unabhängiger Wissenschaftler andererseits soll die Widersprüche zwischen beiden deutlich machen.

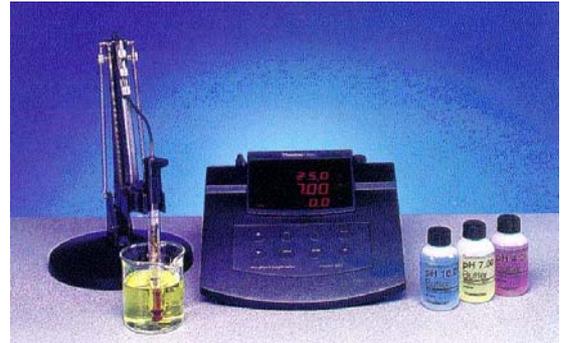
Durch diese Forschungsarbeit sollte weiterhin ein Beitrag zur Formulierung konkreter Richtlinien in der Tabakverordnung geleistet werden. Durch diese Publikation soll auch die internationale Zusammenarbeit gemäss WHO-Rahmenübereinkommen (Ziel 11 des Nationalen Programms zur Tabakprävention des Bundesrates) unterstützt werden.

## **Verwendete Methoden**

Im Rahmen der Untersuchungen wurden folgende Methoden angewendet, die für die spezielle Problematik der Zigarettenzusatzstoffe optimiert wurden: Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) in Kombination mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) (siehe Abb.1), Flüssigextraktion und GC-MS-Messung der Extrakte, Ammoniak- und Harnstoffbestimmung mittels ionenselektiver Elektrode und pH-Messungen wässriger Extrakte (siehe Abb.1). Die mittels GC-MS und Bibliothekssuche in kommerziellen Datenbanken festgestellten Stoffe wurden zusätzlich nach Vergleichsmessungen der Referenzsubstanzen durch Übereinstimmung von Retentionszeit

(= Zeit bis eine Substanz im Messgerät erscheint) und Massenspektrum bestätigt. Wichtige Inhaltsstoffe wurden nach Kalibrierung quantitativ bestimmt.

Dem Prinzip nach wurde ein Stück Zigarette in wässriger Lösung erhitzt und die verdampfenden Substanzen in einem Messgerät erfasst. Dieser Vorgang wurde einerseits mit handelsüblichen Zigaretten (mit Zusatzstoffen) und andererseits mit Rohtabak (ohne Zusatzstoffe) durchgeführt.



**Abb. 1:** HS-SPME / GC-MS-Gerät zur systematischen qualitativen Analyse auf flüchtige Zusatzstoffe (links) und Ammoniakselektive Elektrode zum Nachweis von Ammoniak und Harnstoff (rechts)

## Untersuchte Materialien

Mit den genannten Methoden wurden insgesamt 51 verschiedene Zigarettenmarken untersucht, wobei von einigen dieser Marken Packungen aus unterschiedlichen Ländern einbezogen wurden, so dass eine Gesamtzahl von 79 Zigarettenpackungen überprüft wurde. Alle Messungen erfolgten mindestens in Doppelbestimmung. Für Vergleichszwecke wurden parallel dazu Referenzzigaretten und verschiedene Rohtabaksorten sowie junge Tabakpflanzen analysiert. Die unterschiedliche Anzahl und Menge der gemessenen Substanzen lässt Rückschlüsse auf die eingesetzten Zusatzstoffe zu.

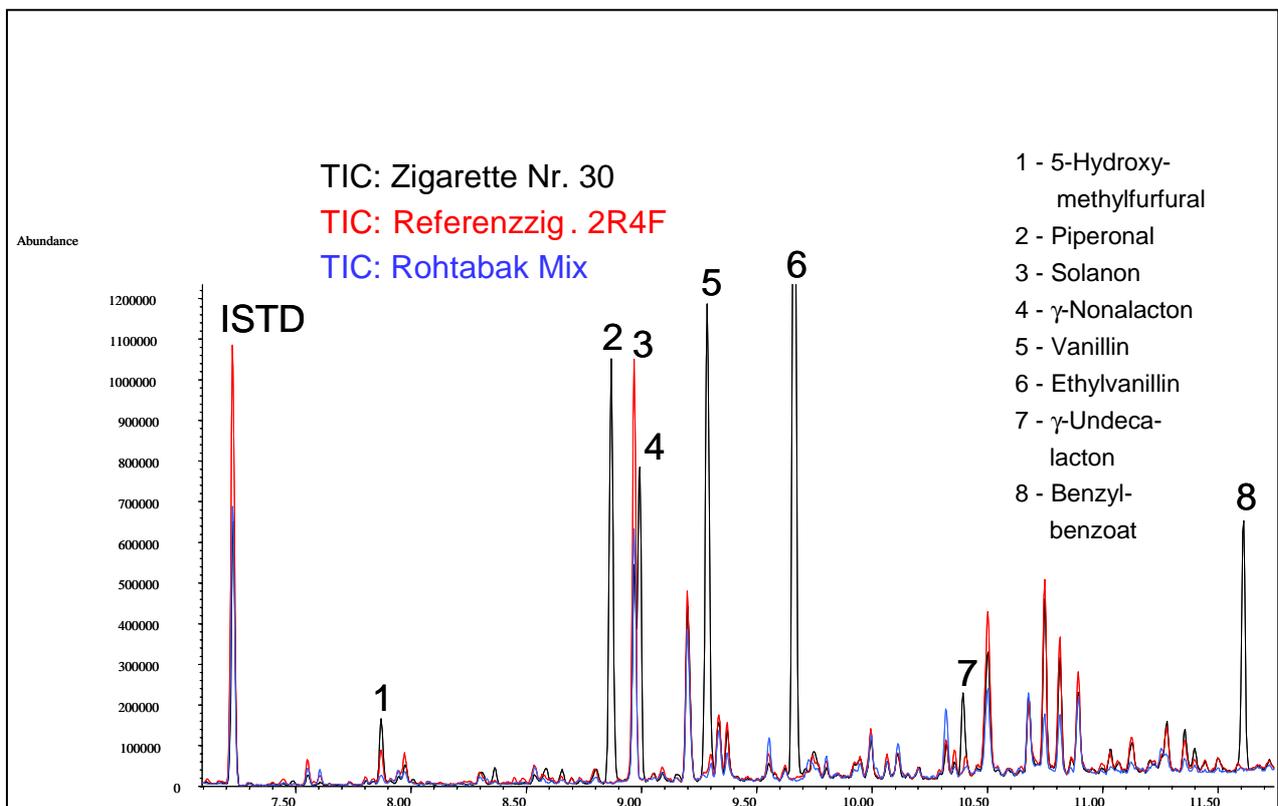


**Abb. 2:** Untersuchte Materialien: Rohtabake

## Ergebnisse

Die systematische qualitative Untersuchung mit HS-SPME von 32 Schweizer Zigarettenmarken ergab 48 Zusatzstoffe (und weitere 9 basische Zusatzstoffe aus den in den Voruntersuchungen analysierten Zigaretten), darunter Anisaldehyd, Anisalkohol, Benzylbenzoat, Benzylalkohol, 2-Ethyl-1-hexanol, Ethylpalmitat, Ethylvanillin, Furfurylamin, Isopulegol, Menthol,  $\gamma$ -Nonalacton, Phenylethanol, 3-Phenylpropanol, n-Propyl-p-hydroxybenzoat, Propylenglycol, Thymol, Triacetin,  $\gamma$ -Undecalacton, Vanillin, Vanillinmethylether, Zimtaldehyd und Zimtalkohol (siehe Tabelle 1).

Durch Vergleich der gemessenen Chromatogramme einer Rohtabakmischung und einer zusatzstofffreien Referenzzigarette mit denen der Zigaretten, konnten die Zusatzstoffe identifiziert werden (siehe Abb. 3)



**Abb.3:** Zusatzstoffe in einem Chromatogramm nach neutraler Aufarbeitung einer Zigarette im Vergleich mit einer Rohtabak-Mischung und der Referenzzigarette 2R4F (ISTD = interner Standard)

Die Grafik zeigt, dass nach einer Durchlaufzeit im Messgerät von 9 Minuten viel Vanillin festgestellt wurde. (TIC =Total Ion Chromatogram)

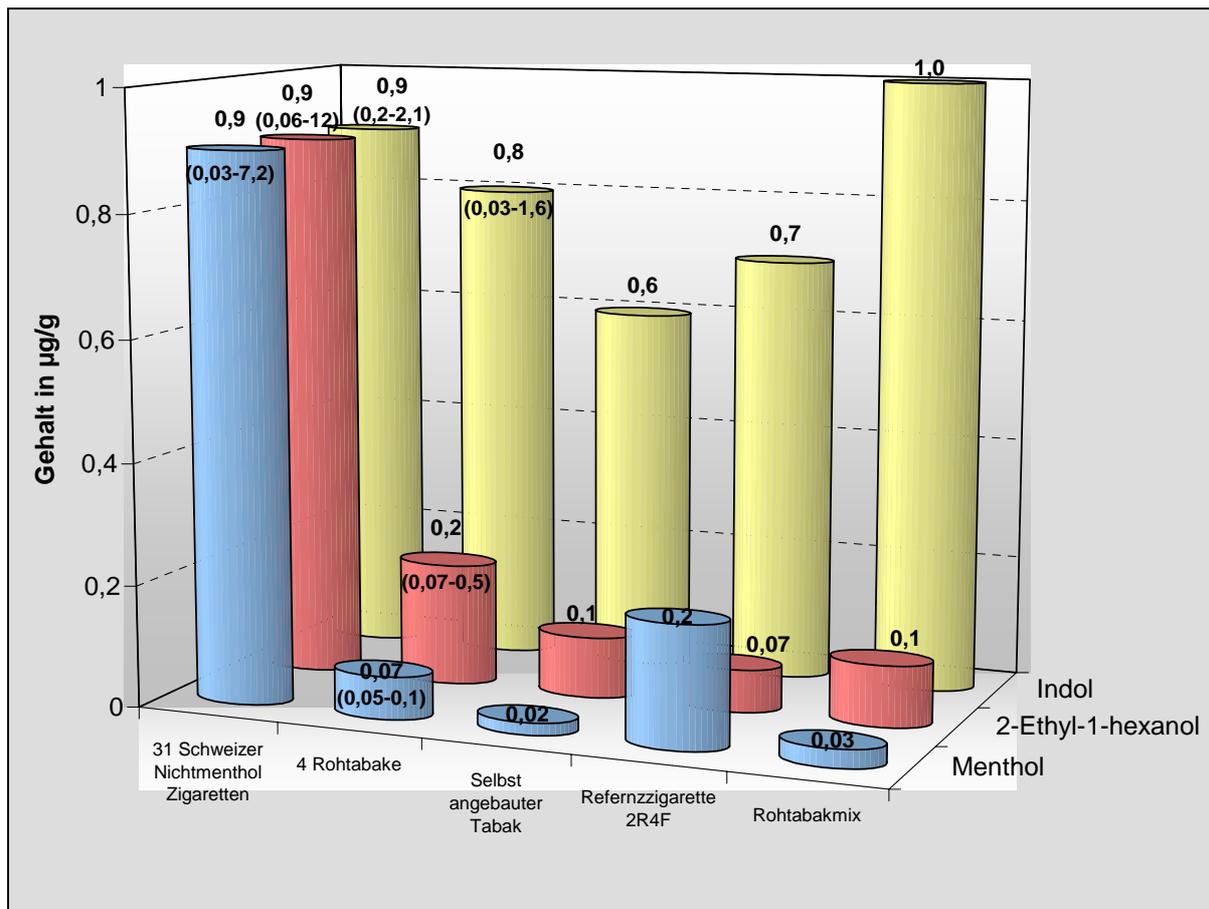
## Aroma- und Geschmacksstoffe

Die meisten der nachgewiesenen Substanzen dienen als Aroma- und Geschmacksstoffe oder als Lösungsmittel für solche. Des Weiteren wurde das Feuchthaltemittel Propylenglycol in fast allen Schweizer Zigaretten nachgewiesen. Propylenglycol kann durch Pyrolyse beim Rauchen Propylenoxid bilden, was als Kanzerogen gilt. Alle gefundenen Zimtverbindungen können durch Decarboxylierung Styrol erzeugen, was ebenfalls im Verdacht steht, Krebs zu erzeugen.

**Tabelle 1:** Identifizierte Zusatzstoffe in Zigaretten

| Identifizierter Zusatzstoff                      | Anzahl der Zigarettenarten mit positivem Nachweis |
|--|---|
| Anisaldehyd                                      | 5   |
| Anisalkohol                                      | 2   |
| Benzylalkohol                                    | 32 (2 erhöht)                                     |
| Benzylbenzoat                                    | 4   |
| Diethylenglycolmonoethylether                    | 12  |
| 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on | 9   |
| Ethylheptadecanoat                               | 1   |
| Ethylhexadecanoat                                | 1   |
| 2-Ethyl-1-hexanol                                | 32 (7 erhöht)                                     |
| Ethylmaltol                                      | 1   |
| Ethylmyrsitat                                    | 1   |
| Ethylphenylacetat                                | 1   |
| Ethylvanillin                                    | 4   |
| Furfurylamin                                     | 32 (2 erhöht)                                     |
| Isopulegol                                       | 1   |
| Menthol  | 32 (11 erhöht)                                    |
| Methylbenzoat                                    | 6   |
| Methylcinnamat                                   | 6   |
| 6-Methylcumarin                                  | 1   |
| Methylsalicylat                                  | 1   |
| $\gamma$ -Nonalacton                             | 2   |
| Phenylethanol                                    | 32  |
| o-Phenylphenol                                   | 10  |
| 3-Phenyl-1-propanol                              | 5   |
| Piperonal  | 7   |
| Propylenglycol                                   | 29  |
| n-Propyl-p-hydroxybenzoat                        | 8   |
| 2,4,7,9-Tetramethyl-5-dicyne-4,7-diol            | 7   |
| Thymol   | 1   |
| Triacetin  | 29  |
| Tripropylenglycol                                | 2   |
| $\gamma$ -Undecalacton                           | 3   |
| Vanillin   | 9   |
| Vanillinmethylether                              | 1   |
| Zimtaldehyd                                      | 2   |
| Zimtalkohol                                      | 3   |

Menthol kommt eine besondere toxikologische Bedeutung zu, da es u.a. den Nikotinabbau im Körper verzögert. Es wurde außer in der als Mentholzigarette deklarierten Marke (0,79 mg/g) auch in vielen Nicht-Mentholzigaretten (0,9 – 13,3 µg/g) eindeutig als Zusatzstoff identifiziert (siehe Abb.4). Mentholkonzentrationen bis 0,2 µg/g gelten nach unseren Untersuchungen als natürlicher Gehalt in Tabak.



**Abbildung 4:** Konzentrationen von Tabakinhaltsstoffen

Benzylalkohol und 2-Ethyl-1-hexanol sind ebenfalls natürliche Inhaltsstoffe des Tabaks, die den Zigaretten darüber hinaus noch zugesetzt werden. Für Benzylalkohol wurden Konzentrationen in Zigaretten zwischen 3,8 – 40,8 µg/g ermittelt, während die höchste Konzentration in der Rohtabaksorte Virginia (aus Zimbabwe) 20,7 µg/g und in der Refernzzigarette 8,1 µg/g beträgt. Die 2-Ethyl-1-hexanol-Konzentrationen in Zigaretten schwanken zwischen 0,06 µg/g und 12,0 µg/g, während die Refernzzigarette nur 0,07 µg/g enthält und im Orienttabak (aus Griechenland) 0,46 µg/g festgestellt wurden (siehe Abb.4).

Für Pyridin, das in Konzentrationen von 6,35 µg/g – 34,9 µg/g bestimmt wurde, ergaben sich zwar z.T. Unterschiede zu den Referenzzigaretten, trotzdem wird von einem Zusatz dieser Base nicht ausgegangen. Analoges gilt für Furfurylamin, Indol, Benzaldehyd und Acetophenon.

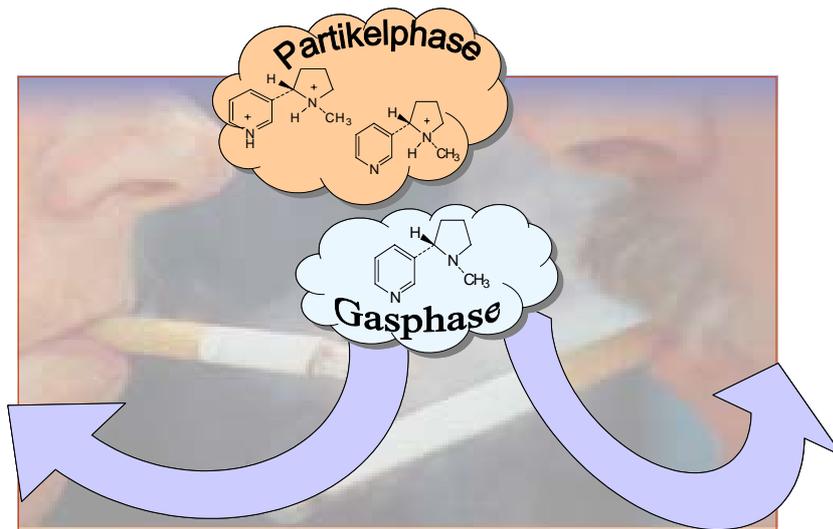
3-Phenylpropanol konnte in Konzentrationen von 0,17-0,58 µg/g in fünf der Schweizer Zigarettenarten als Zusatzstoff eindeutig nachgewiesen werden.

### **Tabakalkaloide**

Nikotin sowie die Tabaknebenalkaloide Nornikotin, Nicotyrin, Myosmin, Anabasin, Anatabin und 2,3-Bipyridin wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie quantitativ in 20 in Deutschland gekauften und 32 in der Schweiz gekauften Zigaretten unterschiedlicher Marken bestimmt. Die Nebenalkaloide können auch bei tieferen Nikotingehalten ein eigenes Suchtpotential aufweisen. Zum Vergleich wurden auch hier Rohtabakproben sowie eine Referenzzigarette einbezogen. Die festgestellten Konzentrationen an Nikotin (13,1-27,7 mg/g) und seinen Nebenalkaloiden (Nornikotin: 0,3-1,9 mg/g, Myosmin: 0,003-0,04 mg/g, Nicotyrin: 0,08-0,4 mg/g, Anabasin: 0,09-0,3 mg/g, Anatabin: 0,5-1,5 mg/g, 2,3-Bipyridin: 0,06-0,2 mg/g) befanden sich in den Zigaretten im Schwankungsbereich der bereits früher in der Literatur beschriebenen Werte. Für einen Zusatz von Nikotin oder seinen Nebenalkaloiden als Einzelsubstanzen ergaben sich keine Anhaltspunkte. Ein Zusatz der Nebenalkaloide scheint einerseits wegen des hohen Preises dieser Substanzen und andererseits wegen der geringeren Wirkung im Vergleich zu Nikotin generell unwahrscheinlich. Dieses schließt aber eine Aufstockung mit Tabakextrakten nicht aus (z. B. rekonstituierter Tabak). Zwischen den in der Schweiz und in Deutschland gekauften Zigaretten bestanden bei gleicher Sorte hinsichtlich der Alkaloidkonzentrationen meist nur sehr geringe Unterschiede.

### **Ammoniak und Harnstoff**

Basische Zusätze wie Ammoniumsalze und Harnstoff gelten als besonders gefährlich, da sie den pH-Wert des Rauches erhöhen und somit mehr Nikotin aus der Partikelphase des Rauches freisetzen können. Nur die freie Base Nikotin der Gasphase kann besonders gut vom Körper resorbiert werden (siehe Abbildung 5).



**Abb. 5:** Aufnahme von Nikotin aus dem Zigarettenrauch: nur freies Nikotin aus der Gasphase kann vom Körper schnell resorbiert werden und ist für die Abhängigkeit entscheidend.

Die Bestimmung von Ammoniak und Harnstoff mittels ionenselektiver Elektrode erfolgte für alle im Projekt überprüften Zigarettenpackungen. Es wurden zwischen 0,11 und 3,1 mg/g  $\text{NH}_3$  im Tabak europäischer Zigaretten festgestellt. US-amerikanische Zigaretten enthalten 0,67 – 3,74 mg/g  $\text{NH}_3$  im Tabak. Da die hier untersuchten Rohabaksorten, die in der Zigarettenherstellung verwendet werden, bereits einen Ammoniakgehalt von 0,05-1,7 mg/g besitzen, können Werte in Zigaretten nicht zwingend auf einen Zusatz von Ammoniumsalzen zurückgeführt werden. Allerdings gilt ein Zusatz ab 1 mg/g Ammonium als wahrscheinlich. Es wurde festgestellt, dass der Ammoniakgehalt bei längerer Lagerung der Zigaretten absinkt. Der Vergleich zwischen den in Deutschland und in der Schweiz gekauften Zigaretten einiger Sorten weist darauf hin, dass der Ammoniakgehalt markentypisch ist.

Harnstoff konnte als Zusatzstoff nicht nachgewiesen werden, da sich die Konzentrationen in den Zigaretten von denen im Rohabak, in der Referenzzigarette und in Jungpflanzen nicht sehr unterscheiden.

Die pH-Werte der wässrigen Extrakte von den Zigarettenarten aus der Schweiz und aus Deutschland wurden zwischen 5,4 und 6,0 gemessen. Solche Unterschiede können durch Zusatzstoffe bedingt sein. In weniger sauren Zigaretten kann das freie Nikotin in der Gasphase des Rauches erhöht sein, wodurch der abhängig machende Effekt des Nikotins gesteigert ist.

## Literaturrecherche

Die aktuelle Literatur über Zusatzstoffe in Zigaretten wurde hinsichtlich deren Auswirkungen auf den Rauchvorgang und deren toxikologische Bedeutung ausgewertet. Dabei wurden soweit als möglich sowohl die unveränderten Substanzen als auch durch Pyrolyse entstehende Produkte betrachtet. Z. T. existieren je nach Autoren (Zigarettenindustrie oder unabhängige Wissenschaftler) widersprüchliche Aussagen.



Insbesondere wurden Ammoniumverbindungen und Harnstoff als Ammoniak-liefernde Zusätze, Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein als Pyrolyseprodukte von Zuckern oder Glycerin, die sehr heterogene Gruppe der Aromastoffe, Kakao, Zucker, das in einigen Zigaretten in beträchtlichen Mengen zugesetzte Menthol, die Feuchthaltemittel Glycerin und Propylenglycol sowie Lakritze betrachtet.

Es zeigte sich weiterhin, dass Zusatzstoffe einerseits erheblich zur Steigerung des an sich schädlichen Zigarettenkonsums beitragen und andererseits vor allem in Form ihrer Pyrolyseprodukte eigene toxische Eigenschaften besitzen.

## Empfehlungen

Im Ergebnis dieser Untersuchungen wird empfohlen, über die bereits gesetzlich von den Herstellern geforderte Deklaration der Zusatzstoffe hinaus eine von der Zigarettenindustrie unabhängige analytische Prüfung einzurichten, die den Nikotingehalt, den Säure-Base-Status, Ammoniumionen und Harnstoff, ein Screening auf flüchtige und mittelflüchtige Zusätze, die quantitative Bestimmung der Hauptzusatzstoffe sowie eine Analyse von Aldehyd-bildenden Substanzen umfasst. Die dabei ermittelten Konzentrationen sollten auf der Basis festzulegender Grenzwerte bewertet werden.

*Quelle: Merckel, Pragst: Abschlussbericht Tabakzustazstoffe (2005), im Auftrag des BAG*