

COMPOSIZIONE CHIMICA DEL FUMO PRINCIPALE DI SIGARETTA

Emilia Marchei, Manuela Pellegrini, Roberta Pacifici, Piergiorgio Zuccaro, Simona Pichini
Istituto Superiore di Sanità, Dipartimento del Farmaco
Viale Regina Elena 299 – 00161 Roma

Introduzione

Il fumo principale delle sigarette, cioè quello che viene assorbito dal fumatore, è la prima fonte di esposizione ad agenti chimici tossici e la prima causa delle malattie chimicamente mediate negli esseri umani.

Il fumo principale è un aerosol complesso costituito da una fase vapore e una fase particolata i cui i costituenti del fumo sono distribuiti. I costituenti principali del fumo sono: nicotina, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e le nitrosammine tabacco specifiche (NTS) che si ritrovano principalmente nella fase particolata; idrocarburi a basso peso molecolare come il benzene, il butadiene e il toluene che sono presenti principalmente nella fase vapore, acido cianidrico e l'ammoniaca che sono stati trovati in entrambe le fasi.

L'attuale direttiva europea 2001/37/CE, recepita in Italia con decreto legislativo n. 184 del 24 giugno 2003 pubblicato in G.U. n. 169 del 23 Luglio 2003 ha fissato il tenore massimo in catrame a 10 mg/sigaretta e introdotto, per la prima volta, i limiti massimi per la nicotina (1 mg/sigaretta) e per il monossido di carbonio (10 mg/sigaretta). Con la nuova direttiva, inoltre, i fabbricanti e gli importatori dei prodotti del tabacco debbono trasmettere l'elenco di tutti gli ingredienti utilizzati con le relative quantità. L'elenco deve essere corredato dai dati tossicologici di cui il fabbricante o l'importatore dispone con particolare attenzione ai loro effetti sulla salute e tenendo conto anche degli effetti di dipendenza.

All'analisi degli analiti tradizionali (catrame, nicotina ed monossido di carbonio) si dovranno quindi affiancare le misure degli altri costituenti del fumo di sigaretta quali ad esempio: l'ammoniaca, le ammine aromatiche, il benzo(a)pirene, prodotti carbonilici volatili, l'acido cianidrico, il mercurio, alcuni metalli, ossidi d'azoto, le nitrosammine tabacco specifiche. Queste sostanze sono comprese nella lista degli "analiti di Hoffmann" una serie di composti chimici che Hoffmann e i suoi collaboratori dell'American Health Foundation di New York già nella metà degli anni 70 proposero

di analizzare nel fumo di sigarette in quanto una serie di evidenze scientifiche ne sottolineavano la tossicità.

In Italia al momento viene richiesta ai fabbricanti ed ai produttori di sigarette la sola analisi del catrame, della nicotina e del monossido di carbonio secondo l'attuale decreto legislativo n. 184 del 24 giugno 2003.

In attesa che venga pubblicato il Decreto del Ministero della Salute che stabilisca le ulteriori analisi che dovrebbero essere effettuate dai fabbricanti e dagli importatori di sigarette nei laboratori accreditati dall'Istituto Superiore di Sanità, l'Istituto ha condotto uno studio sperimentale incaricando i laboratori Arista, laboratori accreditati secondo l'ISO 17025 dell'International Organisation for Standardisation (12) e laboratorio di riferimento del Dipartimento della Salute del Regno Unito (UK), di determinare la quantità di alcune classi di sostanze contenute nel fumo principale di sigaretta. Per questo studio sono state acquistate a Roma, presso un rivenditore autorizzato, due stecche corrispondenti a venti pacchetti di sigarette di dieci marche vendute in Italia e inviate all'Arista Laboratories per le analisi. Le marche, scelte in base al contenuto di condensato rappresentano circa il 75 % di quelle vendute in Italia nel 2004.

Risultati e Discussione

Le marche di sigaretta in esame nel nostro studio sono state selezionate per essere rappresentative del mercato italiano (Tab.1). Come mostrato nella tabella 1, il contenuto medio degli IPA varia da 179 a 1272 ng/cig per le marche di sigarette analizzate; la concentrazione delle nitrosammine tabacco specifiche (NTS), famiglia di composti che deriva dalla nitrosazione della nicotina e degli altri alcaloidi ad essa associati varia da 37.8 a 259.5 ng/cig e le ammine aromatiche, derivanti dalla pirolisi delle proteine presenti nel tabacco, variano da 6.3 a 22.1 ng/cig. I metalli sono una classe di composti molto particolare in quanto il rischio non è sempre dato dal metallo in sé ma dalla forma chimica con la quale, a seguito della combustione, esso viene inalato. La loro presenza nel tabacco, e di conseguenza nel fumo, è dovuta alle pratiche agricole e dalle condizioni con cui viene coltivato il tabacco. Per motivi dei metalli analizzati, il contenuto risultava essere al di sotto del limite di rilevabilità del metodo, mentre nel caso del cadmio, le concentrazioni variavano da 15.9 a 39.5 ng/cig per le marche di sigarette analizzate. Infine la concentrazione media del benzene, sostanza volatile che si forma quando materiali ricchi di carbonio subiscono una combustione incompleta, varia da 7.5 a 36.6 µg/cig. Si osserva inoltre (Tabella 1) che la concentrazione delle classi di sostanze analizzate in questo studio sono direttamente proporzionali al contenuto di particolato totale delle sigarette. Per avere una idea della tossicità delle sostanze presenti nel fumo di sigaretta la Environmental Protection Agency degli Stati Uniti ha redatto una Tabella con un indice di rischio

di cancro per vari costituenti chimici presenti nel fumo di sigaretta considerando il fumo di una sola una sigaretta al giorno (Tabella 2).

Per comprendere inoltre la tossicità dei componenti del fumo di sigaretta, come esempio è possibile considerare il caso del benzene, composto volatile che le Linee Guida della Environmental Protection Agency degli Stati Uniti hanno riconosciuto come prodotto cancerogeno per l'uomo per tutte le forme di esposizione a cui la specie umana è sottoposta. Esistono in Italia valori limiti ambientali stabiliti con Decreto Ministeriale n.60 dell'Aprile 2002, pubblicato in Gazzetta Ufficiale n.87 del 13 Aprile 2002- Suppl.Ordinario n.77, recependo la direttiva europea 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene:

| Valore limite | Margine di tolleranza | Data alla quale il valore limite deve essere raggiunto |
|----------------------------|---|--|
| 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 100% del valore limite pari a 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ all'entrata in vigore della direttiva 2000/69 (13/12/2000) .tale valore è ridotto il 1 gennaio 2006, e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante per raggiungere lo 0% al 1 gennaio 2010 | 2010 (1) |

(1) ad eccezione delle zone e degli agglomerati nei quali è stata approvata una proroga limitata nel tempo a norma dell'art.32

Poiché si è visto che la concentrazione media di benzene nel fumo di una sigaretta fumata in maniera standardizzata e con un contenuto di particolato pari a 10 mg/cig, risulta essere a 30 $\mu\text{g}/\text{cig}$, ciò vuol dire che fumando una sola sigaretta teoricamente si inala una quantità di benzene circa sei volte superiore al valore limite stabilito per l'ambiente.

Tabella 1: classi e sostanze chimiche analizzate

| CLASSI | COMPONENTE CHIMICO ANALIZZATO |
|---|--|
| Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) | Naftalene |
| | Fluorene |
| | Fenantrene |
| | Antracene |
| | Fluorantene |
| | Pirene |
| | Benzo(a)antracene |
| | Crisene |
| | Benzo(e)pirene |
| | Benzo(a)pirene |
| | Inaeno(1,2,3-cd)pirene |
| Nitrosammine tabacco specifiche (NTS) | N-nitrosoanabasina (NAB) |
| | N-nitrosoanatabina (NAT) |
| | 4-(metilnitrosammino)-1-(3-piridil)-1-butanone (NNK) |
| | N-nitrosornicotina (NNN) |
| Ammine Aromatiche | 1-Naftilamina |
| | 2-Naftilamina |
| | 3-Aminobifenile |
| | 4-Aminobifenile |
| Metalli | Cromo |
| | Selenio |
| | Arsenico |
| Volatili | Nichel |
| | Piombo |
| | Cadmio |
| | Benzene |

Tab.1 Concentrazione (media \pm ds) dei costituenti analizzati nelle marche di sigarette analizzate

| Marca | Totale IPA (ng/cig) | Totale NTS (ng/cig) | Totale Ammine aromatiche (ng/cig) | Cadmio (ng/cig) | Benzene (μg/cig) |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|----------------------------|--|
| MS | 1272 \pm 120 | 219.7 \pm 36.6 | 18.7 \pm 3.40 | 36.8 \pm 0.6 | 36.6 \pm 1.5 |
| Marlboro Red | 943 \pm 126 | 259.5 \pm 39.8 | 22.1 \pm 4.20 | 39.5 \pm 1.5 | 38.9 \pm 0.4 |
| Diana Rossa | 1102 \pm 160 | 156.1 \pm 21.7 | 20.5 \pm 3.92 | 38.3 \pm 0.4 | 36.3 \pm 1.0 |
| Marlboro Silver | 638 \pm 72 | 148.9 \pm 21.1 | 15.2 \pm 2.68 | 29.6 \pm 1.3 | 28.9 \pm 1.8 |
| Camel | 645 \pm 73 | 129.6 \pm 20.2 | 13.0 \pm 2.31 | 31.7 \pm 0.9 | 30.0 \pm 0.2 |
| Diana Blu | 840 \pm 108 | 139.2 \pm 20.6 | 18.0 \pm 3.22 | 29.5 \pm 1.0 | 31.6 \pm 0.4 |
| Merit | 498 \pm 55 | 158.2 \pm 24.0 | 15.1 \pm 2.68 | 33.7 \pm 0.9 | 28.1 \pm 2.6 |
| MSL | 580 \pm 83 | 99.1 \pm 17.1 | 12.3 \pm 2.17 | 20.9 \pm 1.3 | 28.7 \pm 1.3 |
| Philip Morris | 382 \pm 39 | 113.3 \pm 16.6 | 11.0 \pm 1.91 | 15.9 \pm 1.5 | 16.1 \pm 0.7 |
| Philip Morris One | 179 \pm 19 | 37.8 \pm 6.7 | 6.3 \pm 1.16 | 3.29 \pm 0.71 | 7.5 \pm 0.6 |

Tabella 2: tabella dell'indice di rischio cancro per costituenti chimici presenti nel fumo di sigaretta considerando una sigaretta/giorno (28)

| Costituenti fumo principale | CRI per sigaretta/giorno |
|------------------------------------|---------------------------------|
| 1,3-Butadiene | 3.02E-04 |
| Acilonitrile | 1.29E-04 |
| Arsenico | 1.16E-04 |
| Acetaldeide | 9.18E-05 |
| Benzene | 6.71E-05 |
| Acetammide | 4.70E-05 |
| NNN | 3.80E-05 |
| N-Nitrosopirrolidina (NP) | 3.39E-05 |
| Cromo (esavalente) | 3.15E-05 |
| Cadmio | 2.16E-05 |
| Formaldeide | 9.90E-06 |
| Idrazina | 8.33E-06 |
| NNK | 7.80E-06* |
| N-Nitrosodimetilammina (NDMA) | 5.58E-06 |
| DDT | 4.61E-06 |
| N.Nitrosodietilammina (NDEA) | 4.27E-06 |
| Benzo(a)pirene | 1.93E-06 |
| N-Nitroso-N-dibutilammina | 1.89E-06 |
| N-Nitrosoetil-metilammina | 1.89E-06 |
| Dibenzo(a,j)pirene | 1.38E-06 |
| N-Nitrosodietanolammina | 1.20E-06 |
| N-Nitrosopiperidina | 6.04E-07 |
| Urtano | 4.14E-07 |
| 4-Amminobifenile | 3.60E-07 |
| Benzo(j)fluorantene | 3.30E-07 |
| Benzo(a)antracene | 2.48E-07 |
| Dibenzo(a,h)antracene | 2.40E-07 |
| 2-Amminonaftalene | 1.80E-07 |
| Benzo(b)fluorantene | 1.65E-07 |
| Nichel | 1.43E-07 |
| Indeno(1,2,3-cd)pirene | 6.60E-08 |
| N-Nitroso-N-propilammina | 5.00E-08 |
| Benzo(k)fluorantene | 4.95E-08 |
| 7H-Dibenzo(c,g)-carbazolo | 3.85E-08 |
| Cloruro di vinile | 3.35E-08 |
| 5-Metilcrisene | 3.30E-08 |
| Berillio | 3.00E-08 |
| Crisene | 2.75E-08 |
| Dibenzo(a,j)acridina | 1.49E-08 |
| Piombo | 7.68E-09 |
| Dibenzo(a,h)acridina | 5.50E-10 |

*non è disponibile il valore dell'unità di rischi cancro per NNK. CRI del NNN è usato come surrogato per questa NTS.

