

## Bindungszustände des Wassers im Tabak

von F. Seehofer

unter Mitarbeit von H. Borowski, K. Deppe und H.-W. Lorenz

Wissenschaftliche Abteilung der British American Tobacco Co. (C.E.) GmbH

### 1. EINLEITUNG

Die Abhängigkeit von Wassergehalt und Dampfdruck eines hygroskopischen Stoffes läßt sich durch Sorptionsisothermen darstellen. Welche Kräfte die Sorption bedingen, läßt sich aus dieser Abhängigkeit nicht immer eindeutig bestimmen, da häufig mehrere sorptive Kräfte gleichzeitig wirken und sich überlagern. Die Hygroskopizität des Tabaks folgt aus seinem strukturellen und chemischen Aufbau und den physikalischen Eigenschaften des Wassers.

#### 1. 1. Ionenhydratation und Assoziationskomplexe

Aus dem asymmetrischen Bau des monomeren Wassermoleküls ergibt sich dessen Dipolmoment und die Assoziationskomplexbildung des Wassers (26).

TABELLE 1

	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Cl <sup>-</sup>
Anzahl der von einem Ion gebundenen Wassermoleküle	1	12	8	4	4,4	14—	10—12	3
Hydratationswärmen in Kcal/g Ion	250	112	99	82		437	361	

#### 1. 2. Aufbau des Tabakblattes

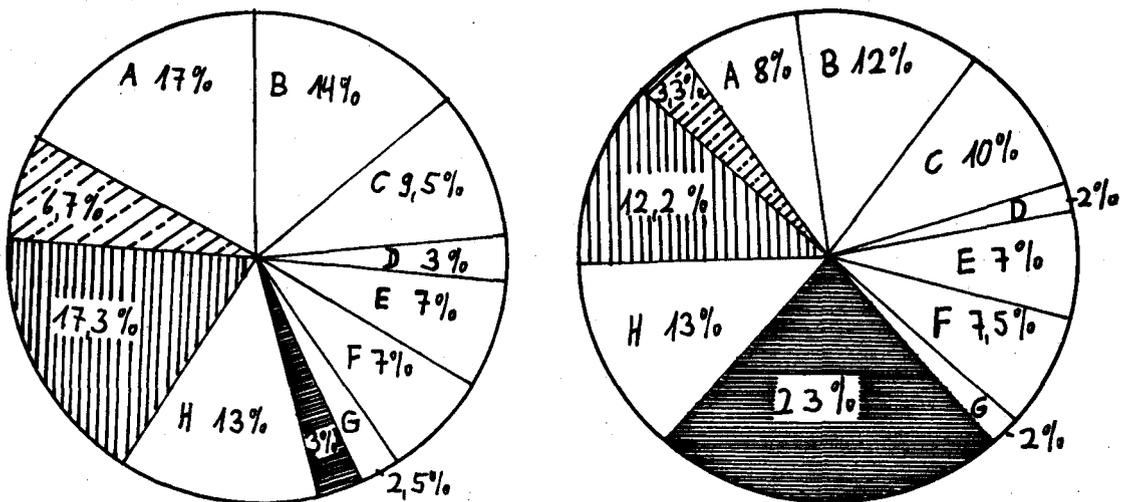
1. 2. 1. *Strukturell* weist das Tabakblatt die typische anatomische Differenzierung dorsiventraler Blätter auf (Blattober- und -unterseite verschieden). Unter der Epidermis der Blattoberseite liegt das chlorophyllreiche Assimilations- oder Palisadenparenchym, an das sich das aus unregelmäßig gestalteten Zellen gebildete Schwammparenchym anschließt. Die großen Interzellularräume des Schwammparenchyms stehen mit den Spaltöffnungen der Epidermis der Blattunterseite in Verbindung.

Stamm-, Mittel- und Seitenrippen werden von den Leitbündeln (Gefäß- und Siebteil) in bikollateraler Anordnung durchzogen (auf beiden Seiten des Gefäßsteiles liegen Siebröhren). Durchschnittliche Zellgröße 30  $\mu$ , durchschnittliche Zellwanddicke 0,5 bis 2,5  $\mu$ , Gefäße 30 bis 50  $\mu$  Durchmesser. Die durch Wasserverlust abgestorbenen Zellen verlieren durch Denaturierung des Plasmas und Verlust der Semipermeabilität der Plasmagrenzschichten die Fähigkeit zur Schwellung. Infolge der im Zellsaft vorhandenen Salze und durch die Quellungsfähigkeit der Membranen bleibt aber das Diffusionsgefälle zur Zelle hin erhalten.

1.2.2. Über den *chemischen Aufbau* des Tabaks finden sich in nachfolgender Übersicht orientierende Werte:

ABBILDUNG 1

**Orientierende Werte über den chemischen Aufbau des Tabaks**



<b>Tabak für das Innere von Zigarren</b>		<b>Flue cured Tabak</b>	
	Lösliche Stickstoff-Verbindungen	A	nicht identifiziert
	Eiweiß	B	Mineralstoffe
	Kohlenhydrate	C	Cellulose u. Lignine
		D	Pentosane
		E	Pektine
		F	In Äther lösliche Harze
		G	Polyphenole
		H	org. Säuren

Zellulose . . . . .	12 %/o	Zitronensäure . . . . .	2 %/o
Stärke und Dextrine . . . . .	3 %/o	Äpfelsäure . . . . .	3 %/o
Kohlenhydrate (lösl.) . . . . .	9,5 %/o	Oxalsäure . . . . .	2 %/o
Saccharose . . . . .	1 %/o	Proteine und Aminoverbindg. . . . .	9,5 %/o
Pentosane . . . . .	3 %/o	Nicotin . . . . .	2 %/o
Lignin . . . . .	3 %/o	Harze (und Wachse) . . . . .	7 %/o
Polyphenole . . . . .	2 %/o	Asche . . . . .	16 %/o
Pektine . . . . .	11 %/o		

**2. BINDUNGSFORMEN**

Um den komplexen Vorgang der Wasseraufnahme von Tabak durch Sorption anschaulicher zu machen, erscheint es zweckmäßig, nach Art der die Hygroskopizität bewirkenden Kräfte zwischen chemischer, physikalisch-chemischer und mechanischer Wasserbindung zu unterscheiden. Es ist selbstverständlich, daß zwischen diesen Gruppen keine festen Grenzen bestehen. In der Tabelle 2 sind die Bindungsarten mit ihren wesentlichsten Merkmalen zusammengestellt.

## Bindungsarten und ihre wesentlichsten Merkmale

Bindungsart	Chemische Bindung		Physik.-chem. Bindung		Mechanische Bindung	
	Elektrovalenz und Kovalenz		Grenzschicht-adsorption	Osmose	Mikrokapillaren	Makrokapillaren und Benetzung
Bindungserscheinung	Konstitutionswasser	Hydratation	Quellung	Diffusion	Kapillarkondensation	Kapillarenbenetzung, Oberflächenadhäsion u. Feuchtigkeitsadsorption an Oberflächen
Abgeschätzte Wassermenge (für ca. 60% H) bezogen auf Tr.-Substanz		5 %	7 %	1 %	3 %	Wasseranlagerung erst bei über 60% H
Bindungskräfte		van der Waals	einige 1000 Atm	einige 10 Atm	ca. 150 Atm	wenig > 0
Bindungsenergien pro kg H <sub>2</sub> O	ca. 2500 Kcal	ca. 100 – 500 Kcal	ca. 200 – 300 Kcal	ca. 50 – 100 Kcal	ca. 100 Kcal	0
Einfluß auf mechanische Eigenschaften abgestuft von 0–5	0	0	Reiß- und Berstfestigkeit, Dehnung 5	Plastizität und Dehnung 2	Reiß- und Berstfestigkeit, Dehnung 5	Reiß- und Berstfestigkeit, Dehnung 1–2

2. 1. Von den möglichen *chemischen Bindungsarten* interessieren im Rahmen des Systems Wasser/Tabak vor allem die Elektrovalenz und die Kovalenz sowie in weiterem Sinne die van der Waalsche Bindung. Alle aufgeführten Bindungen sind elektrischer Natur, wenn auch die letzte einige Größenordnungen schwächer ist als die ersten beiden. Die Bindungen Ion-Dipol, Dipol-Dipol, H- und koordinative Bindungen sowie Komplex-, Hydrat- und Doppelsalzbindingen sind in allen Übergängen vorhanden.

Nur auf Grund seines (chemisch) gebundenen Sauerstoffs (= ca. 1/8 des Tabaktrockengewichtes) könnten z. B. bei H-Überschuß theoretisch noch bis zu etwa 35% H<sub>2</sub>O aus trockenem Tabak „synthetisiert“ werden.

Die bei der chemischen Bindung freiwerdende Energie (16) beträgt zwischen 100 und 500 Kcal/kg Wasser.

Der Anteil des chemisch gebundenen Wassers am Gesamtwassergehalt des Tabaks ist fast unabhängig von der rel. Luftfeuchtigkeit und beträgt nach überschlägiger Rechnung 5%.

2. 2. Als *physikalisch-chemisch* gebundenes Wasser wird das durch van der Waalsche Kräfte adsorbierte Wasser bezeichnet. Hierzu gehört das an die Mizelloberfläche angelagerte Wasser (H-Brücken) und das Lösungswasser der Zellinhaltsstoffe (Aquation).

Die Wasseranlagerung an die Micelloberfläche stellt die erste Stufe der Membranquellung dar. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie liegt zwischen 200 und 300 Kcal/kg Wasser (16). Entsprechend groß sind die Bindungskräfte, der Quelldruck kann im ersten Stadium der Wasseraufnahme (Grenzschichtadsorption) einige tausend Atmosphären betragen (22).

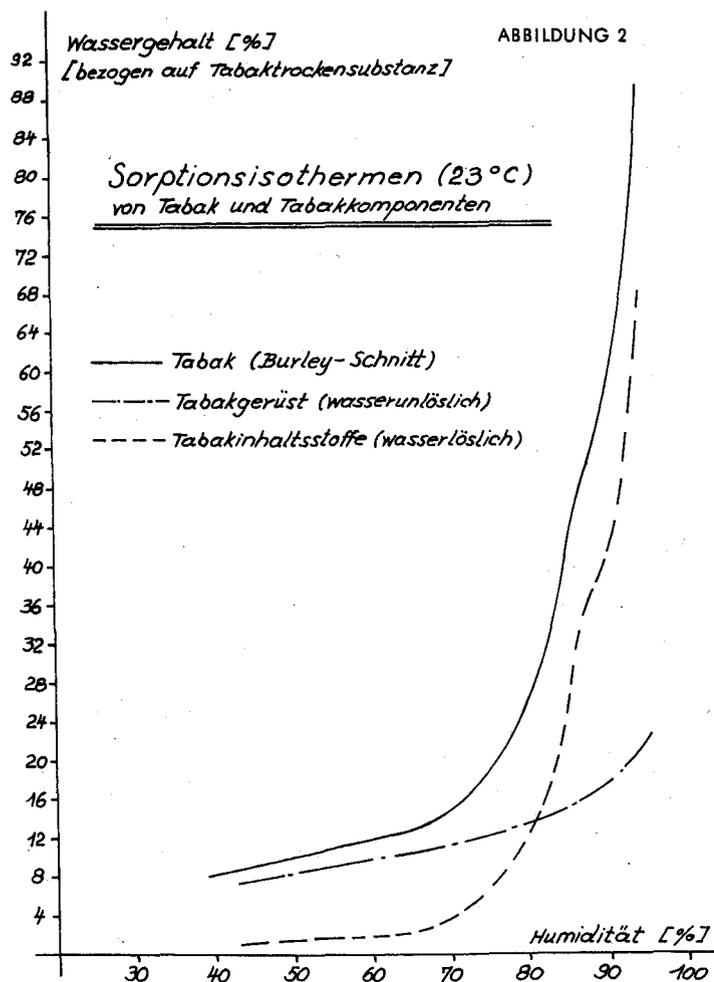
Die Wasseraufnahme durch Zellinhaltsstoffe (Osmose) erfolgt fast ausschließlich durch organische und anorganische Elektrolyte, die Kolloide sind nur zu etwa 0,5% an der Wasseraufnahme beteiligt.

2. 3. Zum *mechanisch* gebundenen Wasser wird das Kapillarwasser und das Benetzungswasser gezählt. Kapillarwasser entsteht durch Kondensation infolge Dampfdruckerniedrigung über Hohlmenisken. Die Größe der Dampfdruckerniedrigung hängt vom Kapillarradius ab. Ein Meniskus bildet sich, wenn der an der Kapillarwand adsorbierte Flüssigkeitsfilm zusammenfließt. Die Dicke des adsorbierten Films beträgt max  $10^{-5}$  cm (18). Ein Zusammenfließen ist in beidseitig offenen Kapillaren also nur möglich, wenn der Kapillarradius an der engsten Stelle nicht größer als  $10^{-5}$  cm ist. Derartige Kapillaren werden im Gegensatz zu den Makro-Mikrokapillaren genannt.

In der Nähe des Sättigungsdampfdrucks tritt Benetzungswasser und des weiteren Imbibitionswasser auf. Die Bindungskräfte sind hierbei gleich Null. Ein Sorptionsgleichgewicht ist nicht vorhanden.

Reines Kapillarwasser ist im Tabak nur in den Mikrokapillaren der Gerüstsubstanz vorhanden. Die Durchmesser dieser intermicellaren Hohlräume liegen in der Größenordnung von  $2 \mu$  (31). Die Wasseranlagerung in den Intermicellarräumen stellt die zweite Phase der Wasseraufnahme nach der Grenzschichtadsorption dar und bewirkt wie diese eine Quellung der Membranen. Alle nicht im Innern der Gerüstsubstanz liegenden Hohlräume haben Weiten zwischen  $1 \mu$  und  $100 \mu$ . Sie enthalten die osmotisch wirksamen Substanzen. Die Dampfdruckerniedrigung dieser Substanzen ist größer als die durch Hohlmenisken hervorgerufene. Echte Kapillarkondensation kann deshalb in diesen Hohlräumen nicht eintreten. Das gleiche gilt für das Benetzungswasser, da aus verletzten Zellen Inhaltsstoffe austreten.

In Abb. 2 ist daher nur zwischen Wasseraufnahme der Gerüstsubstanz (Adsorption an den Mizelloberflächen und Mikrokapillarkondensation in den Intermicellaren) und Wasseraufnahme der Zellinhaltsstoffe (Lösungswasser) unterschieden.

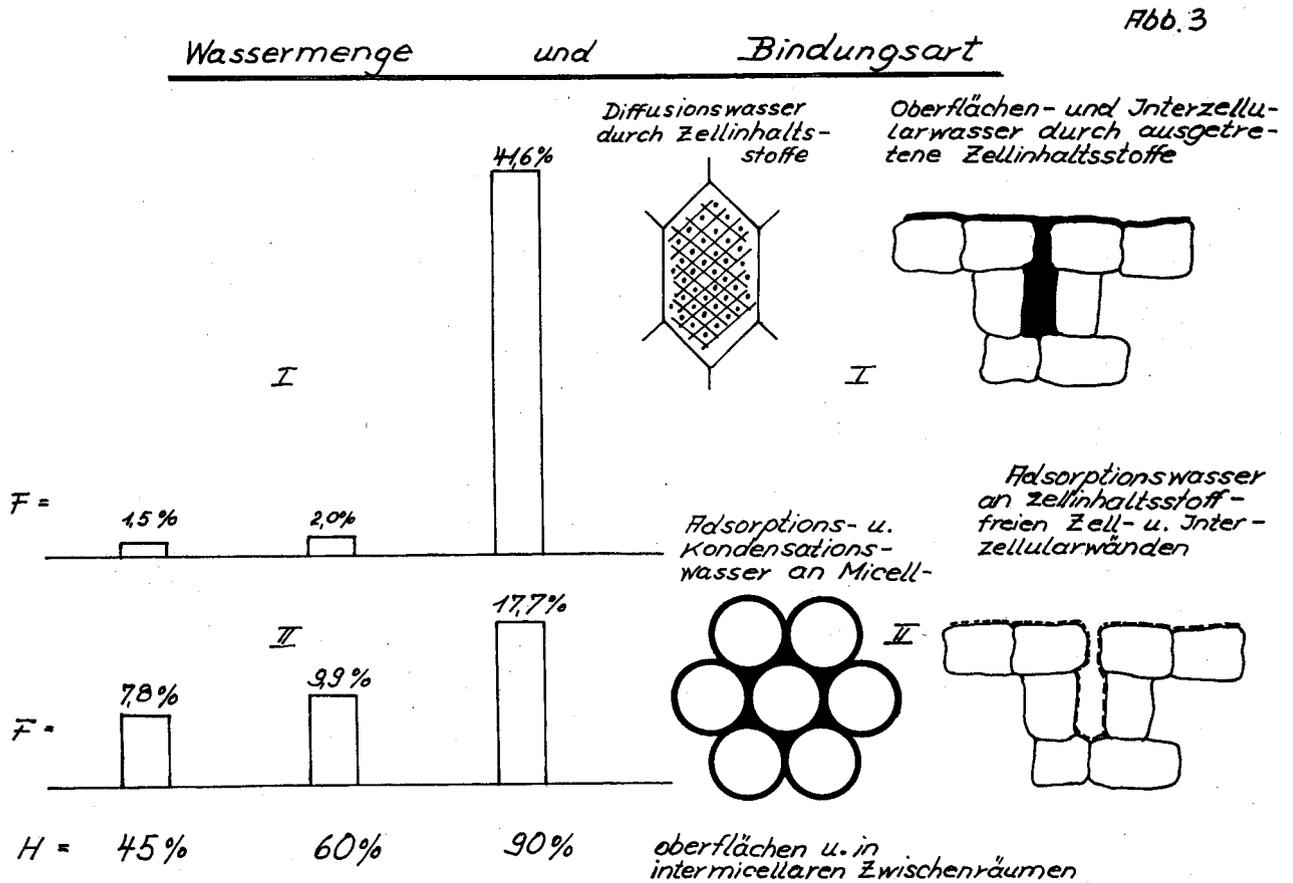


### 3. SORPTIONSISOTHERMEN

Die üblichen Sorptionsisothermen von Tabak zeigen die Gesamtwasseraufnahme aller an der Sorption beteiligten Komponenten. Um die Wasserkapazität der Gerüstsubstanz zu bestimmen, wurde Schnitttabak (US-Burley) mit Wasser extrahiert. Die Sorptionsisothermen der Gerüstsubstanz und des nicht extrahierten Tabaks sind in Abb. 2 dargestellt. Die Wasserkapazität der Zellinhaltsstoffe wurde der Differenz zwischen Tabakwasser- und Wasseraufnahme der Gerüstsubstanz gleichgesetzt. Eine derartige Unterteilung der Wasseranlagerung scheint besonders im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften des Tabaks sinnvoll, da diese wohl hauptsächlich durch das in die Gerüstsubstanz eingelagerte Wasser beeinflusst werden. Über Untersuchungen an verschiedenartigen Folien und Zellulosefasern liegen bisher nur Einzelergebnisse vor.

Diese bestätigen jedoch die Addition der Wasserkapazitäten einzelner Komponenten zur Gesamtsorptionsisotherme.

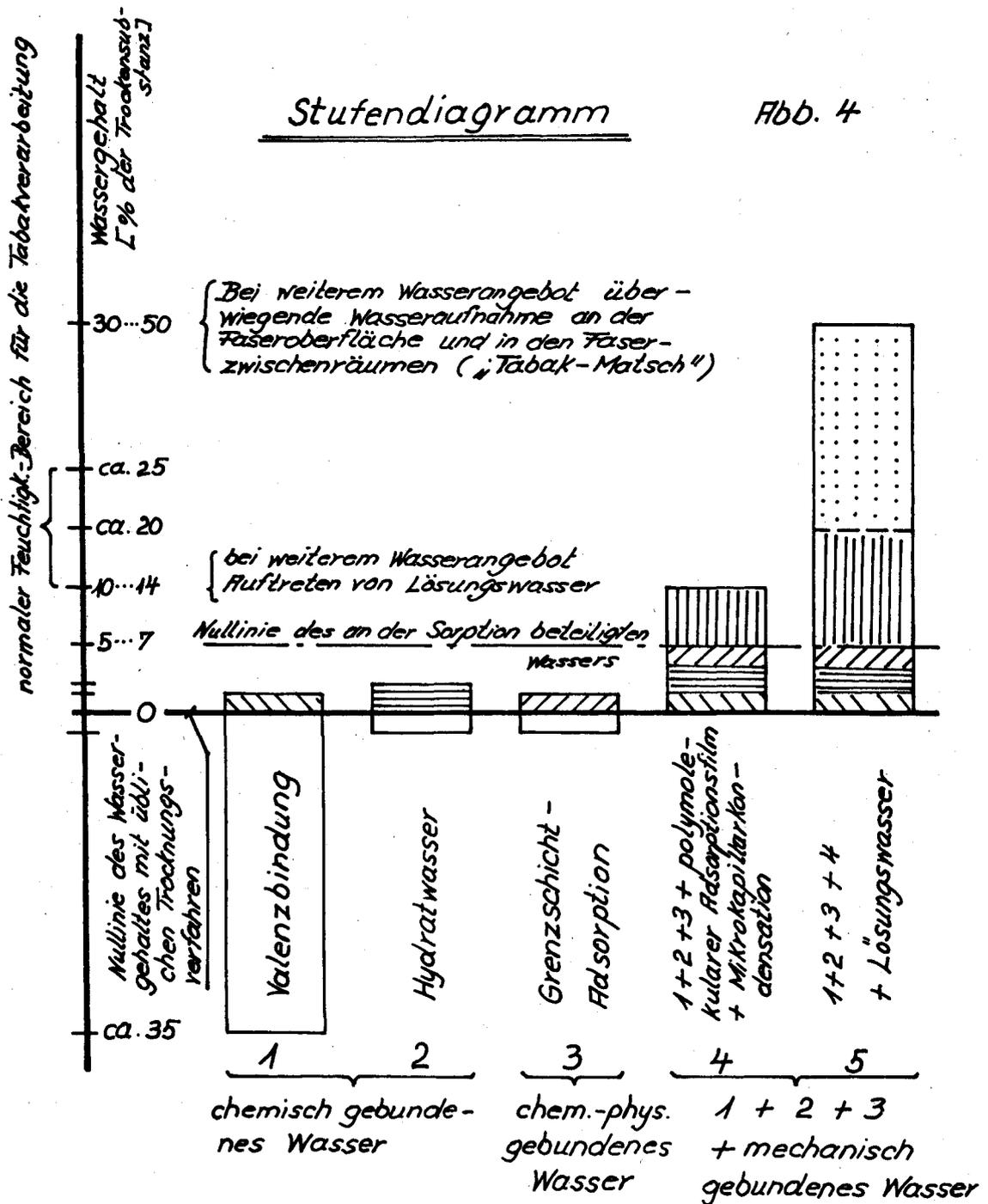
In Abb. 3 sind die verschiedenen Formen der Wasseraufnahme von Tabak und Gerüstsubstanz schematisch dargestellt. Die Säulen stellen die Wassermengen dar, die bei rel. Luftfeuchtigkeiten von 45%, 60% und 90% durch unterschiedliche Bindungsart angelagert werden.



#### 4. STUFENDIAGRAMM

Bei den zeitabhängigen Untersuchungen über das hygroskopische Verhalten von Tabak kann man immer wieder beobachten, daß die Sorption stufenweise vor sich geht. So findet man z. B., daß über  $P_2O_5$ , d. h. in nahezu trockener Atmosphäre gelagerter Tabak, noch einen durch Trocknen erfaßbaren Restwassergehalt besitzt, der an der Sorption nicht beteiligt ist. Diese Restwassermenge hängt von der Tabaksorte und den Trocknungsbedingungen ab. Für unsere Versuche wurde eine Trocknungszeit von 15 Stunden bei  $100^\circ C$  gewählt.

5 bis 7% Tabakfeuchte: Unter diesen Bedingungen ergibt sich ein Restwassergehalt von 5 bis 7%, wovon ein Teil schon durch chemische Umsetzung entstanden ist. Die Aufteilung der Restwassermenge ist nach den Bindungsenergien grob geschätzt (Abb. 4).



**Nullgrenze:** Die Festlegung der Nulllinie des Wassergehaltes ist demnach nur eine Definitionsfrage. Es ist bekannt, daß Zellulose und ähnliche Stoffe selbst nach längerer Trocknung bei 100° C noch ca. 1% Wasser enthalten (Grenzschichtadsorption (6, 11)). Das nicht durch Trocknung erfassbare Hydrat-Restwasser wurde entsprechend dem Gesamtkristallwassergehalt abgeschätzt. Darüber hinaus sind im Tabak die Einzelkomponenten des Wassers – allerdings in getrennten Bindungen – so reichlich vorhanden, daß hieraus ohne weiteres auch aus wasserfreiem Tabak „Wasser synthetisiert“ werden könnte. Die Grenze zwischen Abtransport des letzten „freien, vorhandenen“ Wassers und der Produktion des ersten „synthetisierten“ Wassers ist fließend. Unter optimalen Bedingungen

wären theoretisch auch aus wasserfreiem Tabak noch bis zu maximal 35 % H<sub>2</sub>O (berechnet auf den Sauerstoffgehalt des Tabaks) synthetisierbar.

*10 bis 14 % Tabakfeuchte:* Eine weitere Stufe bei der Klimatisierung, die sich auch in den Sorptionsisothermen findet, liegt je nach Tabaksorte bei 10 bis 14 % Wassergehalt. Von diesem Bereich ab steigt die Wasserkapazität des Tabaks sehr stark an. Aus den Untersuchungen an extrahierten Tabaken ergibt sich, daß von diesem Feuchtigkeitsbereich ab die Tabakinhaltsstoffe in Lösung gehen.

*30 bis 50 % Tabakfeuchte:* Schließlich sei noch eine Stufe erwähnt, die bei der Tabakverarbeitung kaum eine Rolle spielt, nämlich der Bereich oberhalb 30 bis 50 % Wassergehalt. Hier sind alle Hohlräume des Tabaks mit Wasser gefüllt. Das zusätzlich aufgenommene Wasser haftet als Benetzungswasser an der Tabakoberfläche und als Imbibitionswasser zwischen den Tabakfasern. Der Tabak wird „matschig“ und verliert seine elastischen Eigenschaften. Das normale Feuchtigkeitsgebiet für die Tabakverarbeitung liegt zwischen 10 und 25 % Feuchtigkeit, d. h. in einem Bereich, in dem sich hauptsächlich der Wassergehalt der Gerüstsubstanz und damit in hohem Maße die mechanischen Eigenschaften ändern.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Wasseranlagerung im Tabak untersucht. Sie wird in chemische, physikalisch-chemische und mechanische Bindung unterteilt. Auf Grund experimenteller Daten werden die auf die einzelnen Bindungsarten entfallenden Wassermengen und ihr Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften abgeschätzt. Abschließend wird die Nullgrenze bei Feuchtigkeitsbestimmungen diskutiert.

#### SUMMARY

The water absorption of tobacco is studied and classified in chemical, physico-chemical and mechanical absorption. On the basis of experimental data the quantities of water engaged in the different ways of absorption and their influence on the mechanical properties of tobacco are evaluated. Finally the question of the zero value in moisture content determination is discussed.

#### RÉSUMÉ

L'absorption de l'eau par le tabac est étudiée et classifiée en absorption chimique, physico-chimique et mécanique. Sur la base des résultats expérimentaux les quantités de l'eau absorbées par les différentes manières et leur influence sur les qualités mécaniques du tabac sont évaluées. Finalement le problème du valeur zéro pour le mesure de l'humidité du tabac est discuté.

#### LITERATUR

1. Bethmann, M. von, Lipp, G., und Nooy, H. von, Beitr. zur Tabakf., 1 (1961) 19.
2. Brückner, H., Die Biochemie des Tabaks und die Tabakverarbeitung, Verlagsbuchhandlung Paul Parey 1936.
3. Bukor, Vortr. II. Tabakkolloquium Neuchâtel 1960.
4. Christy, M. G., und Samfield, M., Tob. Sc. 4 (1960) 33.
5. Dörr, W., Sonderdruck aus „Tabakforschung“, Juli 1953.
6. Eberius, E., Wasserbestimmung mit Karl Fischer Lösung, Monographien zu „Angew. Chemie“ und „Chemie-Ing. und Technik“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1958).
7. Eberius, E., und Kempf, W., Angew. Chemie 69 (1957) 510.
8. Frankenburger, W. G., Tobacco 30. März 1956, S. 10.
9. Grob, K., Polus, Balerna (1954).
10. Grob, K., Die Tabakzeitung 38 (1956) 1.
11. Hermans, P. H., Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, Elsevier Publishing Comp. Ing. (1949).
12. Hübschen, L., Zeitschr. f. Lebensmittelunters. und -forschung, 111 (1960) 371.
13. Hübschen, L., Zeitschr. f. Lebensmittelunters. und -forschung, 111 (1960) 403.
14. Klotz, I. M., Grundlagen Biochemischer Energetik, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1960).
15. Kneuler, Fr., Das Trocknen (Grundl. d. chem. Technik), Bd. 6, Verlag H. R. Sauerländer & Co., Arau und Frankfurt/M. (1959).

16. Krischer — Kröll, Trocknungstechnik Bd. 1, Die wissensch. Grundlagen d. Trocknungstechnik, Springer Verlag Berlin/Göttingen Heidelberg (1956).
17. Locklair, E. E., Veasey, L. G., und Samfield, M., J. AG. Food. Chem. 5 (1957) 294.
18. Lykow, A. W., Experiment. und theoret. Grundlagen der Trocknung, Veb. Verlag Technik Berlin (1955).
19. Mevius, M., Taschenbuch der Botanik, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1959).
20. Morris, Ph., et Alb., Tob. Sc. V (1961), 36.
21. Müller, H.-U., Techn.-Wissensch.-Schriftenreihe des TTH Hamburg Nr. 1 (1957).
22. Netter, H., Theoretische Biochemie, Springer Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg (1956).
23. Oehme, F., Angew. Chemie 68 (1956), 457.
24. Parups, E. V., Tob. Sc. II (1958) 64
25. Philipp, W., Ber. Tabakforsch. Dresden 4 (1957) 282.
26. Remy, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. 1, Akademische Verlagsges., Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig (1940).
27. Sandermann, W., Grundlagen der Chemie und chem. Technologie des Holzes, Akad. Verlagsges. Geest u. Protig KG, Leipzig (1956).
28. Scharrer, K., Agrikulturchemie, I. Pflanzenernährung, Sammlung Göschen Bd. 329, Walter de Gruyter Verlag & Co., Berlin (1953).
29. Schmidt, J. A., Tabakforschung 1/26 (1959), 93.
30. Schöllner, R., Fachl. Mitteil. der Österr. Tabakregie 2 (1935) 7.
31. Seehofer, F., Tabak und Feuchtigkeit, B.A.T. Information Nr. 3.
32. Seifert, K., Angewandte Chemie und Physikochemie der Holztechnik, VEB Fachbuchverlag Leipzig (1960).
33. Smirnow, A. J., Biochemie des Tabaks, Junk Verlag, Den Haag (1940).
34. Strasburger, E., Lehrbuch der Botanik, Gust. Fischer Verlag Stuttgart (1958).

*Anschrift des Verfassers: Wissenschaftliche Abteilung der British American Tobacco Co. (C. E.)  
GmbH, Hamburg 36, Esplanade 39*

#### DISKUSSION

*Dr. Grob* empfiehlt, angesichts der wesentlichen Fortschritte der Grundlagenkenntnisse die heute übliche Unterscheidung der Bindungszustände des Wassers zu verlassen. Als Notbehelf war diese Aufteilung gerechtfertigt, solange die gemeinsamen Ursachen der zweifellos sehr verschiedenartigen Auswirkungen nur ungenügend bekannt waren. Heute würde ein direkter Bezug auf diese Ursachen für die weitere angewandte Forschung nicht mehr komplizierend sondern vereinfachend wirken, zur begrifflichen Klärung beitragen und die Verständigung in der Forschung beträchtlich erleichtern.

*Dr. Grob* schlägt deshalb vor, in das Programm des nächsten Kolloquiums ein Referat aufzunehmen, das die Wechselwirkungen zwischen dem Wasser als reiner Substanz mit den wichtigsten Tabak-inhaltsstoffen und den mikroskopischen Blatt-Strukturdetails aufzeigen würde.

*Dr. Wahl:* Die unterschiedliche Wasseraufnahme der einzelnen Tabaksorten ist meines Erachtens ein Pektinproblem und gleichzeitig ein Zustandsproblem des Pektins. Ein hochverestertes Pektin hat bessere Quellfähigkeit als die Pektinsäure, in die Magnesium und Kalzium eingebaut werden. Das Pektin hat im Tabak, weniger bei der Zigarette als bei der Zigarre, noch eine weitere Bedeutung für die sog. Deckblattfähigkeit. Bei guter Deckblattfähigkeit des Tabakblattes findet sich eine verhältnismäßig große Menge veresterten Pektins. Derartige Blätter lassen an Glimmfähigkeit oft sehr zu wünschen übrig. Die schwach alkalisch reagierenden Brandsalze bewirken eine Abspaltung von Methanol und die Einlagerung von Kalzium und Magnesium in die freie Carbonylgruppe.

Im Zusammenhang mit der allgemeinen Diskussion über Bestimmungen des Wassergehaltes berichtet *Dr. Grob* über Arbeiten unter Leitung von *Prof. F. Ruch* am Institut für allgemeine Botanik der E. T. H., bei denen das Ziel verfolgt wird, eine schnell arbeitende mikroskopische Wasserbestimmungsmethode an pflanzlichen Schnittpräparaten zu schaffen, welche sich für routinemäßigen Einsatz eignet. Die Diskussion über Details muß aufgeschoben werden bis die Arbeiten von *Prof. Ruch* publiziert sind