Beiträge zur Tabakforschung · Band 2 · Heft 2 · Juni 1963

DOI: 10.2478/cttr-2013-0055

Die Filtration von Phenolen aus Cigarettenrauch*

von D. Hoffmann und E. L. Wynder

Sloan-Kettering Institute, New York

Im Zusammenhang mit der Verminderung des Cigarettenrauchkondensates durch Filter wurde mehrfach die Frage aufgeworfen, ob mit einer spezifischen Adsorption einzelner Rauchbestandteile durch bestimmte Filtermaterialien zu rechnen sei. In Übereinstimmung mit anderen Autoren (2) konnten wir nachweisen (1), daß Nikotin und Nornikotin durch Filter in gleichem Maße retiniert werden wie die Partikelphase des Rauches. Ebenso konnte gezeigt werden, daß weder 3,4-Benzpyren noch Arsentrioxid durch die üblichen Filtermaterialien mehr als anteilig vermindert werden (1, 3).
Haag und Mitarbeiter haben die Filterwirkung auf einige Inhaltsstoffe des Cigarettenrauches untersucht (4). Sie fanden, daß ein bestimmter „imprägnierter" Kombinationsfilter bei einigen Aldehyden, Ketonen, Isopren, Methylalkohol, Furanen und Methylacetat aus der Dampfphase des Rauches eine stärkere Verminderung bewirkte als ein reiner Kombinationsfilter.
In mehreren Untersuchungen wurden die toxikologischen Eigenschaften (5, 6) von Phenolen und ihre geschwulstrealisierende Wirkung (7, 8) beschrieben. Phenole sind keine vollständigen Cancerogene, eine spezifische Initialwirkung für die Tumorentstehung kommt ihnen nicht zu (7).
In der vorliegenden Untersuchung wird die Frage geprüft, ob es Filtermaterial geben könnte, das auf die Phenole des Cigarettenrauches eine spezifische Adsorptionswirkung ausübt**. Phenole sind schwach saure Verbindungen und kommen sowohl in der Partikelphase als auch in der Gasphase des Rauches vor. Beide Eigenschaften könnten ihre Entfernung erleichtern (10, 11).
Eine „selektive" Entfernung könnte weiterhin nach Befunden von *Marsden* und *Urquhart* angenommen werden. Diese Autoren wiesen nach, daß sich Phenol durch einen Film aus sekundärem Celluloseacetat aus einer wäßrigen Lösung abtrennen läßt. Danach schien es nicht unmöglich, daß ein ähnliches Verteilungsgleichgewicht für Fasern aus sekundärem Acetat besteht (12). Auch *C. M. Lueck* hat auf eine solche Möglichkeit hingewiesen (13). *Marsden* und *Urquhart* nahmen an, daß die Anlagerung von Phenol hauptsächlich auf der Bildung von Wasserstoffbrücken beruhe, ein Mechanismus, den auch *Arshid* und Mitarbeiter (10) für höchstwahrscheinlich halten. Dabei ist die Frage zu stellen, ob der normale Rauchzug Bedingungen schafft, unter denen sich dieses Verteilungsgleichgewicht einstellen kann.

---

* Mit freundlicher Genehmigung der Herausgeber übersetzt nach einer Veröffentlichung im Journal of the National Cancer Institute 30, 1 (1963) 67

** Unseren Mitarbeitern G. Rathkamp und J. Rubin danken wir für die technische Assistenz bei dieser Arbeit

Die Konzentration dieser Verbindungen hängt von mehreren Faktoren ab, darunter von den physikalischen Eigenschaften der Cigarette, vom Tabaktyp, möglicherweise vom Filter und vom Abrauchverfahren. Der letztgenannte Faktor kann durch eine Standardisierung der Rauchnormen kontrolliert werden (14). Laufende Untersuchungen deuten an, daß die Feuchtigkeit und die Schnittbreite des Tabaks mit der Konzentration bestimmter Rauchbestandteile in Zusammenhang steht. Diese beiden Größen sollten deshalb auch vergleichbar sein (11, 15).
Die Konzentration der Phenole im Cigarettenrauch zeigt bei den vier Haupttabaksorten deutliche Unterschiede. *Rayburn* und Mitarbeiter fanden bei Bright-, Orient-, Maryland- und Burleytabaken Phenolwerte von 202,7; 168,8; 102,9 und 94,7 mcg (Mikrogramm) im Rauch je Cigarette (16). Mit einer anderen analytischen Methode (17) fanden wir 95, 120, 60 und 43 mcg bei Cigaretten, die jeweils ausschließlich aus Bright-, Orient-, Maryland- und Burleytabaken hergestellt worden waren. Eine amerikanische Kingsize-Cigarette ergab 100 mcg Phenol im Rauch (17).
Die schwach saure („phenolische") Fraktion macht bei einer in den USA führenden, filterlosen Cigarette etwa 9,3 % des gesamten trockenen Rauchkondensates aus (18). Davon entfallen auf das eigentliche Phenol 0,4 % (17). Unseres Wissens gibt es keine Veröffentlichung über die spezifische Retention phenolischer Anteile des Tabakrauches durch Filter.
Cundiff u. a. berichteten kürzlich über eine titrimetrische Bestimmung der sauren Fraktionen des Tabakrauches (19). Die Autoren bestimmten die Werte für den Säuregehalt im Rauch von filterlosen und Filtercigaretten aus Blendmischungen. Nach ihren Ergebnissen ist nicht mit einer selektiven Adsorption irgendeines sauren Anteils zu rechnen. Die Autoren bemerken jedoch, daß es sich um eine „empirische Methode handle, von der quantitative Ergebnisse für irgendeine bestimmte Säure nicht erwartet werden können".

METHODEN

Untersuchung von handelsüblichen Filtercigaretten

Cigaretten von sechs verschiedenen Marken wurden eingekauft. Die meisten amerikanischen Cigarettenfilter bestehen aus Fasern von sekundärem Celluloseacetat, dem als Weichmacher 5 bis 10 % Glycerintriacetat zugesetzt sind. Der *Acetyl*gehalt der sekundären Acetatfaser des Filters liegt zwischen 38.0 und 40.0 % (20). Bei allen Sorten wurden die Cigaretten sowohl mit ihrem Filter als auch nach Entfernung der Filter abgeraucht. In einem der Abrauchversuche wurde eine 85 mm lange, filterlose Cigarette (A I) mit einer Filtercigarette aus dem gleichen Tabak mit Filter und nach Entfernung des Filters verglichen. Untersucht wurden vier Kingsize-Cigaretten (A, B, C, D)* mit einem 17 mm langen Filter aus sekundärem Celluloseacetat, eine weitere Kingsize-Cigarette (E) hatte einen 20 mm langen Filter aus sekundärem Celluloseacetat, und schließlich kam noch eine sechste Kingsize-Cigarette in den Versuch, deren Filter zu 50 % aus sekundärem Acetat und zu 50 % aus weichem Papier besteht, das mit Aktivkohle imprägniert ist (F). Die Cigaretten wurden nach sorgfältiger Selektion unter Standardbedingungen auf einer Ethel Mark VI Rauchmaschine** abgeraucht (1). Der Feuchtigkeitsgehalt der Cigaretten lag zwischen 11,6 und 12,0 %.
Entsprechend unserer kürzlichen Publikation wurden die Phenolanalysen mit 200 Cigaretten durchgeführt (17). Da die Methode selbst über Kontrollen (internal standards) verfügt, konnten wir absolute Werte errechnen, bei denen wir für die Gesamtheit der Analysen mit einer Genauigkeit von ± 5 % rechnen können (17).
Auch im Filter einer 85-mm-Cigarette, die bis zur Stummellänge von 23 mm abgeraucht wurde (A V), führten wir die Phenolbestimmung durch. Die retenierten Phenole wurden mittels Wasserdampfdestillation bei pH 1 aus dem Filter entfernt und in der gleichen Weise bestimmt wie im Cigarettenrauch (17).

* Römische Zahlen nach den Buchstaben bezeichnen die Versuchsvariante einer bestimmten Cigarette.

** Cigarette Components Ltd. London, England

TABELLE 1

Phenol und Phenolderivate im Rauch von Filtercigaretten*

Cigarette (++)	Typ	Länge / Stummellänge (mm)	Kondensat je Cig (mg)	Verminderung des Kondensats (%)	Phenol mcg/Cig	Phenol Verminderung (%)	Phenol selektive Verminderung (1)	o-Kresol mcg/Cig	o-Kresol Verminderung (%)	m+p-Kresol mcg/Cig	m+p-Kresol Verminderung (%)	2,4-Dimethylphenol mcg/Cig	2,4-Dimethylphenol Verminderung (%)	m+p-Äthylphenol mcg/Cig	m+p-Äthylphenol Verminderung (%)
AI	filterlos (Strang)	85/23	29,9	–	96,2	–	–	26,3	–	50,8	–	20,2	–	20,6	–
AII	Tabakstummel	/23	+	–	6,4	–	–	1,8	–	3,1	–	+	–	+	–
AIII	Filter entfernt	68/6	30,8	–	101,6	–	–	25,8	–	54,5	–	20,8	–	22,7	–
AIV	mit Filter	85/23	17,8	42,2	28,5	71,8	29,6	9,5	63,2	18,8	65,5	7,8	62,5	8,7	61,7
AV	Filter AIV mit Kondensat beladen	/17	–	–	62,3	–	–	16,1	–	34,3	–	11,7	–	13,8	–
BI	Filter entfernt	68/6	32,6	–	92,2	–	–	29,9	–	49,8	–	14,6	–	19,3	–
BII	mit Filter	85/23	21,1	35,3	28,8	68,8	33,5	12,0	59,9	19,2	61,4	6,0	58,9	8,1	58,0
CI	Filter entfernt	68/6	34,4	–	100,0	–	–	33,5	–	56,5	–	15,0	–	24,9	–
CII	mit Filter	85/23	22,4	34,9	40,3	59,7	24,8	15,0	55,2	24,7	56,3	7,3	51,3	12,2	51,0
DI	Filter entfernt	68/6	38,9	–	121,2	–	–	41,5	–	69,5	–	16,4	–	20,9	–
DII	mit Filter	85/23	23,0	40,9	45,7	62,3	21,5	18,8	54,8	29,0	58,3	9,1	44,5	8,5	59,3
EI	Filter entfernt	65/5	30,8	–	83,1	–	–	24,6	–	45,4	–	12,7	–	17,5	–
EII	mit Filter	85/25**	20,6	33,2	26,8	67,7	34,5	9,4	61,8	16,1	64,5	4,4	65,4	5,5	68,5
FI	Filter entfernt	70/8	39,5	–	83,6	–	–	26,5	–	48,0	–	13,9	–	14,9	–
FII	mit Dual-Filter	85/23***	22,8	42,3	27,5	67,0	24,7	9,8	63,0	18,4	61,7	4,9	64,7	5,2	65,1

(1) Prozentuale, selektive Phenolverminderung = Verminderung des Phenols in % minus Verminderung des Kondensats in %.

++ Die römischen Zahlen nach den Buchstaben bezeichnen die Versuchsvariante der Cigarette.

\+ Nicht bestimmt.

* Für jede Bestimmung wurden 200 Cigaretten abgeraucht.

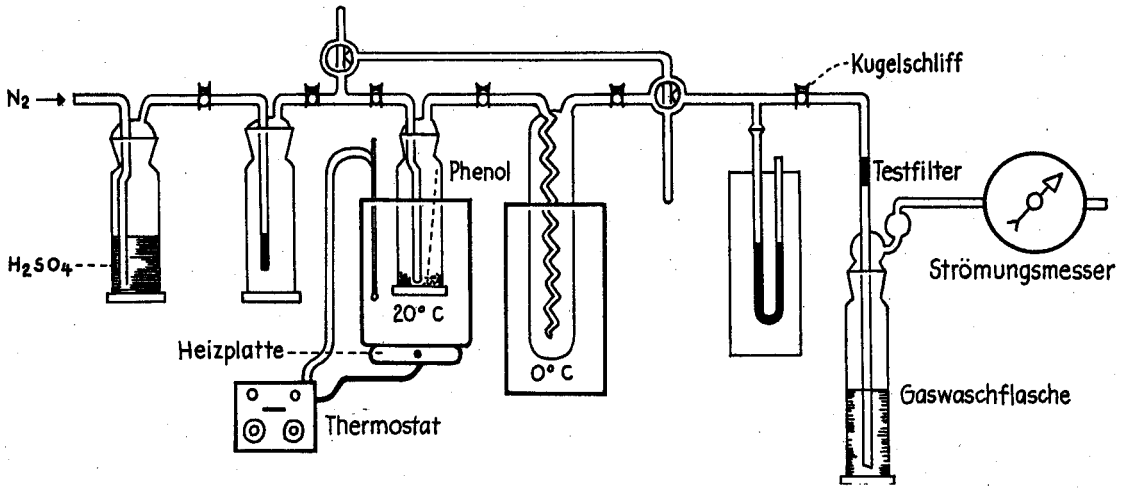
** Filterlänge von E II = 20 mm.

*** Länge des Dualfilters = 15 mm.

Trockener Stickstoff wird bei + 20° C über gereinigtes Phenol und anschließend bei 0° C durch eine speziell konstruierte Kühlfalle geleitet. Dieses Verfahren liefert einen Stickstoffstrom mit konstantem Phenolgehalt. Der Stickstoff wird durch 100 mg des Filtermaterials geleitet und das nicht absorbierte Phenol in Methanol* aufgefangen (Abb. 1). Zur quantitativen Bestimmung des nicht absorbierten Phenols dient das Maximum des Phenol-Absorptionsspektrums bei 273 mμ.
Die Bestimmung einer Eichkurve erfolgte mit der gleichen Apparatur (Abb. 1), jedoch ohne Filtermaterial. Für die Eichkurve wurden Werte von 0,5 — 1,0 — 1,5 — 3,0 — 6,0 — 9,0 Liter Gas bestimmt (C-Werte).

ABBILDUNG 1

Versuchsanordnung für den Vergleich von Filtern



Aus der Differenz zwischen einem gegebenen C-Wert und dem entsprechenden Wert für das Phenol, das sich im Methanol befindet, wird die Menge an Phenol (x) bestimmt, die von der Filterprobe adsorbiert wird.
Wenn die Teströhre kein Filtermaterial enthielt, wurden 1,84 Micromol Phenol pro Liter Stickstoff gefunden. Der Gasdruck wird so eingestellt, daß ein Standardgasstrom von 150 ± 8 sec pro Liter N_2 (6,67 ml N_2/sec) entsteht, und zur Kontrolle wird der Zugwiderstand gemessen. Aus jeweils drei Messungen wird der Durchschnittswert ermittelt. Für die Analysen wurde ein automatisches Zweistrahl-Spektralphotometer (Cary Modell 11, Applied Physics Corp.) benutzt. Alle untersuchten Filter und Fasermaterialien wurden für den Versuch nach technisch üblichen Verfahren hergestellt und über $CaCl_2$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Trockenmethode ergibt jedoch keine absolut wasserfreien Fasern.
Weiterhin wurde der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Phenoladsorption geprüft, und zwar durch Untersuchung eines feuchten Phenol-Stickstoff-Stromes. Ausgangsmaterialien waren trockene und feuchte Cigarettentabake und ein Filter aus Polyäthylenglykol. Der Gasstrom wurde über eine Mischung aus Phenol und 12 % Wasser geleitet. Ein Liter Stickstoff enthielt unter diesen Bedingungen 1,3 Micromol Phenol und 7,3 Micromol Wasser.
Anschließend untersuchten wir den Einfluß von Additiven der Cigarettenfilter. Mit der oben angegebenen Methode prüften wir die mit einem Weichmacher versetzten Fasern eines handelsüblichen Filters. Bei diesen Weichmachern, die in einer Konzentration von 6 % zugesetzt werden, handelt es

* Spectrograde, Matheson, Coleman and Bell

sich um Glycerintriacetat oder um eine Mischung dieser Verbindung mit einem handelsüblichen Polymeren aus Polypropylen-glykol. Diese Mischung wird im folgenden als „experimenteller Weichmacher" bezeichnet.
Die Adsorptionseigenschaften des Filtermaterials der Standardcigarette (Tabelle 1, A IV) wurden nach mechanischer Abtrennung der komprimierten Filterfasern geprüft. Ebenso wurde untersucht, wie sich die Wirkung ändert, wenn Filter der Cigarette I (A IV) eingesetzt werden, die schon mit Rauchkondensat beladen sind (Tab. 1, A V).
Standardcigaretten wurden unter Standardbedingungen auf eine Stummellänge von 23 mm abgeraucht. Der Filter wurde dann abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet. 100 mg der Fasern wurden in der beschriebenen Apparatur geprüft. Filter, die mit feuchtem Kondensat beladen waren, gaben keine reproduzierbaren Werte. In dieser Versuchsgruppe wurde das Filtermaterial von 3 den Faserstärke der Cigarette I (A IV) mit dem gleichen Filtermaterial von 2 den verglichen (P II in Tab. 3).
Unter Einsatz des handelsüblichen Cigarettenfilters „A" mit einer 2 den Faserstärke wurden schließlich noch zwei Weichmacher verglichen (P II und P III) und ebenfalls wurde untersucht, welche Wirkung eintritt, wenn diesem Filter bis zu 15 % ein Pulver aus sekundärem Celluloseacetat zugesetzt wird (Tab. 2, J II).

Experimentell hergestellte Cigarettenfilter

Stoffe, die nach den Vorversuchen eine hohe Adsorptionsleistung für Phenole zeigten, wurden anschließend zur Filterherstellung bei den Standardcigaretten benutzt. Dabei wurde zugleich untersucht, ob die Filterwirkung auf Phenol sich durch Alterung ändert.

Phenolgehalte aus verschiedenen Abschnitten der Cigarette

Auf verschiedenen Kanälen einer Ethel Mark VI Maschine wurden 400 filterlose Kingsize-Cigaretten und 800 Filtercigaretten mit einer Feuchtigkeit von 11,6 – 12,0 % in drei gleichen Abschnitten unter Standardbedingungen* abgeraucht. Die ersten 20 mm (± 3 mm) der Cigarette wurden auf dem ersten Kanal abgeraucht. Sie ergaben 3 bis 4 Züge. Die Cigaretten wurden dann glimmend in den nächsten Kanal eingesetzt, wo weitere 3 oder 4 Züge geraucht wurden. Nach etwa 40 sec wurde der Rest der Cigarette von 45 mm dem dritten Rauchkanal zugeführt, wo noch einmal 3 Züge entnommen wurden.
Die Menge des Kondensates aus den drei Abschnitten der Cigaretten wurde durch elektrostatische Fällung ermittelt (1).
Für die Phenolbestimmung wurde der Rauch der einzelnen Abschnitte in besonderen Vorrichtungen niedergeschlagen, die in einer anderen Veröffentlichung beschrieben sind (17).

ERGEBNISSE

Handelsübliche Filtercigaretten

In Tab. 1 wurden die Untersuchungsergebnisse für das Kondensat (Teilchenphase) und die Phenole aus dem Hauptstromrauch von sechs verschiedenen Filtercigaretten zusammengestellt. Diese Werte werden mit denen aus entsprechenden Cigaretten, von denen die Filter entfernt wurden, verglichen. Gemessen an der Reduktion der Teilchenphase lag die Filterwirksamkeit zwischen 33 % und 42 % (± 2,0 %). Die Leistung von Filtermaterialien hängt von geometrischen Faktoren, vom Zugwiderstand, von der Stärke (denier) und der Oberflächenstruktur der Fasern ab. Alterungseinflüsse scheinen bei einigen Filtern eine Rolle zu spielen, wie in Tab. 3 gezeigt werden wird.

* Ein Zug je min, Zugdauer 2 sec, Zugprofil rechteckig. Zugvolumen 35 ml, Konditionierung der Cigaretten auf 11,8 % Feuchtigkeit. Temperatur und relative Luftfeuchte im Labor werden nicht kontrolliert.

TABELLE 2

Phenol und Phenolderivate im Rauch einer Standardcigarette mit Versuchsfilter*

Cigarette	Filtertyp	Bemerkungen	Kondensat je Cig (mg)	Verminderung des Kondensats (%)	Phenol mcg/Cig	Phenol Verminderung (%)	Phenol selektive Verminderung (1)	o-Kresol mcg/Cig	o-Kresol Verminderung (%)	m+p-Kresol mcg/Cig	m+p-Kresol Verminderung (%)	2,4-Dimethylphenol mcg/Cig	2,4-Dimethylphenol Verminderung (%)	m+p-Äthylphenol mcg/Cig	m+p-Äthylphenol Verminderung (%)
AIII	Standard	Filter entfernt	30,8	–	101,6	–	–	25,9	–	54,5	–	20,8	–	22,7	–
AIV	Standard	mit Filter	17,8	42,2	28,5	71,8	29,6	9,5	63,2	18,8	65,5	7,8	62,5	8,7	61,7
HI	Standard	Filter entfernt	30,8	–	100,8	–	–	24,9	–	52,9	–	21,8	–	22,5	–
HII	16,7 % Polyäthylenoxid	mit Filter	17,5	43,2	10,7	89,3	46,1	4,3	82,7	8,1	84,7	3,5	83,9	3,8	83,1
JI	Standard	Filter entfernt	31,0	–	96,5	–	–	27,9	–	50,8	–	15,0	–	17,1	–
JII	15 % Cellulose-Sekundäracetatpulver	mit Filter	13,9	55,2	15,2	84,3	29,1	4,8	82,8	8,1	84,1	3,7	75,4	4,0	76,6
KI	Cellulose-Sekundäracetat	Filter entfernt	31,1	–	106,4	–	–	32,2	–	56,4	–	17,65	–	21,45	–
KII		mit Filter	17,7	42,9	31,9	69,9	27,0	10,5	67,4	18,8	66,7	6,15	65,3	6,9	67,9
LI	Cellulose-Sekundäracetat	Filter entfernt	30,9	–	105,5	–	–	31,8	–	55,1	–	17,1	–	22,0	–
LII	+ 5 % Glycerin-Triacetat	mit Filter	17,8	42,4	26,7	74,8	32,4	8,7	72,7	14,5	73,7	5,1	70,2	6,15	72,0
MI	Cellulose-Triacetat (glatte Oberfläche)	Filter entfernt	31,0	–	110,9	–	–	32,0	–	57,6	–	18,7	–	22,4	–
MII	+ 5 % Glycerin-Triacetat	mit Filter	17,8	42,6	26,2	76,4	33,8	8,1	74,7	14,8	74,3	5,2	72,2	6,2	72,3
NI	Cellulose-Triacetat (körnige Oberfläche)	Filter entfernt	31,4	–	109,2	–	–	32,9	–	56,8	–	17,8	–	21,6	–
NII	+ 5 % Glycerin-Triacetat	mit Filter	19,1	39,2	18,1	83,4	44,2	6,5	80,2	10,0	82,4	3,65	79,6	4,35	79,9

* Alle Versuchscigaretten hatten einen 17 mm langen Filter. Für jede Bestimmung wurden 200 Cigaretten abgeraucht.

(1) Prozentuale, selektive Phenolverminderung = Verminderung des Phenols in % minus Verminderung des Kondensats in %.

TABELLE 3

Phenol und Phenolderivate im Rauch einer Standardcigarette mit verschiedenen Weichmachern*

Cigarette	Filtertyp	Bemerkungen	Länge / Stummellänge (mm)	Kondensat je Cig (mg)	Verminderung des Kondensats (%)	Phenol mcg/Cig	Phenol Verminderung (%)	Phenol selektive Verminderung (1)	o-Kresol mcg/Cig	o-Kresol Verminderung (%)	m+p-Kresol mcg/Cig	m+p-Kresol Verminderung (%)	2,4-Dimethylphenol mcg/Cig	2,4-Dimethylphenol Verminderung (%)	m+p-Äthylphenol mcg/Cig	m+p-Äthylphenol Verminderung (%)
AIII	Standard	Filter entfernt	68/6	30,8	–	101,6	–	–	25,8	–	54,5	–	20,8	–	22,7	–
AIV	Standard	mit Filter	85/23	17,8	42,2	28,5	71,8	29,6	9,5	63,2	18,8	65,5	7,8	62,5	8,7	61,7
AIII	Standard	Filter entfernt	68/6	30,8	–	100,9	–	–	26,5	–	52,0	–	18,6	–	19,6	–
AVI	3 Tage nach Herstellung abgeraucht	mit Filter	85/23	17,8	42,2	21,2	79,0	36,8	6,0	77,4	12,0	76,9	4,6	75,3	5,2	73,5
OI	Standard mit 6 %	Filter entfernt	68/6	31,0	–	105,8	–	–	29,5	–	55,3	–	18,6	–	21,4	–
OII	„experimentellem" Weichmacher (ca. 3 Wochen alt)	mit Filter	85/23	17,9	42,3	21,4	79,9	37,6	7,1	76,0	12,5	77,4	5,0	73,1	6,1	71,5
OIII	Standard mit 6 %	Filter entfernt	68/6	31,0	–	108,0	–	–	30,2	–	56,2	–	18,6	–	21,6	–
OIV	„experimentellem" Weichmacher (3 Tage alt)	mit Filter	85/23	17,9	42,3	19,6	81,9	39,6	6,0	80,0	11,3	79,9	5,0	73,1	5,8	73,1
PI	Standard mit 2 den Filter	Filter entfernt	65/3	28,7	–	106,6	–	–	30,4	–	56,4	–	17,9	–	21,4	–
PII		mit Filter	85/23	11,7	59,2	20,9	80,4	21,2	6,8	77,7	12,0	78,7	4,7	73,8	5,2	75,6
RI	Standard mit 2 den Filter	Filter entfernt	65/3	28,5	–	99,4	–	–	27,3	–	52,2	–	17,1	–	18,8	–
RII	und „experimentellem" Weichmacher	mit Filter	85/23	11,4	60,0	9,2	90,8	30,8	3,1	88,7	6,1	88,3	2,3	86,5	2,4	87,2

(1) Prozentuale, selektive Phenolverminderung = Verminderung des Phenols in % minus Verminderung des Kondensats in %.

* Für jede Bestimmung wurden 200 Cigaretten abgeraucht.

Bei Kingsize-Cigaretten mit und ohne Filter ließen die Phenoluntersuchungen im Hauptstromrauch eine beträchtliche Filterwirkung auf Phenole erkennen. Sie lag zwischen 60 und 70 %. Dieses Ergebnis läßt sich mit dem Ausdruck „selektive" Verminderung der Phenole anschaulicher beschreiben. Mit diesem Terminus wird der Unterschied definiert, der sich zwischen der prozentualen Reduktion des Gesamtkondensats und der Reduktion des Phenols ergibt. Die selektive Phenolreduktion lag nach unseren Untersuchungen zwischen 21 % und 35 %, ein Ergebnis, das auf beträchtliche Unterschiede zwischen den heute verfügbaren, handelsüblichen Filtern schließen läßt. Die prozentuale Reduktion der Kresole, des 2,4-Dimethylphenols und der (m + p)-Äthylphenole war etwas geringer als die des Phenols.

Bei der Cigarette A entsprach die Summe aus dem Phenol im gebrauchten Filter (A V) und dem Phenol im Hauptstromrauch der Filtercigarette (A IV) etwa 90 % des Phenols, das bei der Strangcigarette (A I) anfiel. Dieser Unterschied von 10 % könnte auf der mechanischen Filtration des Tabaks (A III), der Veränderung des Zugwiderstandes und/oder auf experimentellen Streuungen der Analytik beruhen (17, 21, 22).

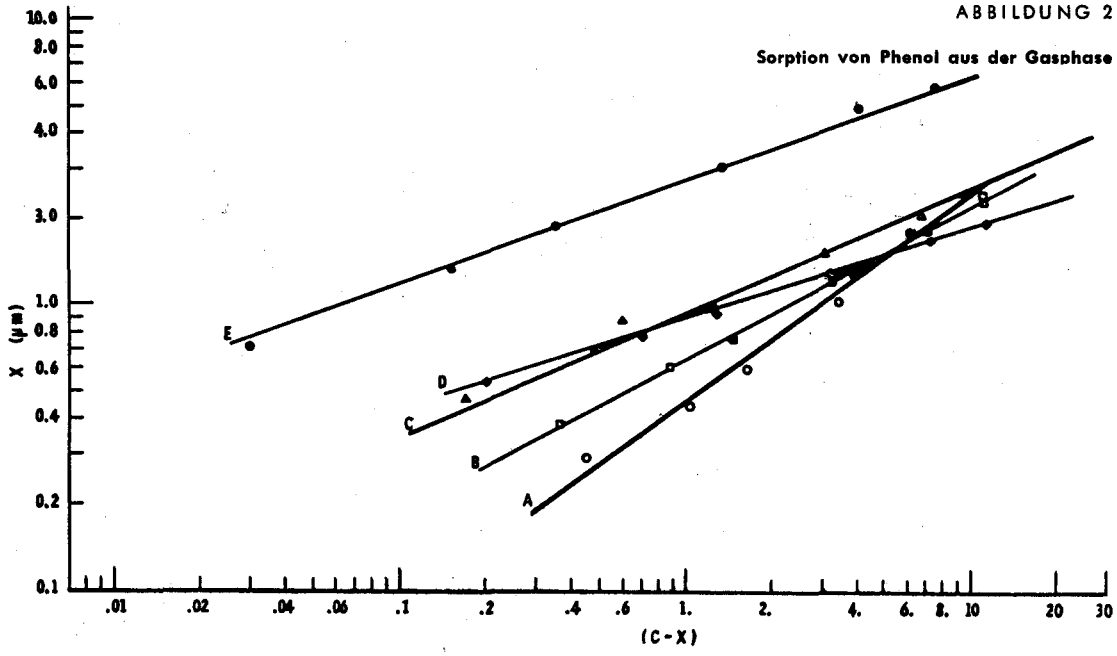
Das trockene Rauchkondensat aus der Blend-Mischung einer Filtercigarette wurde in seine sauren, phenolischen, basischen, neutralen und unlöslichen Fraktionen (18) zerlegt, nachdem der Rauch in einem Fall nur die Tabakfüllung und im anderen die Tabakfüllung und das Filter passiert hatte. Im Kondensat des gefilterten Rauches der Cigarette A machte die phenolische Fraktion 4,5 % aus, während im Kondensat des unfiltrierten Rauches 7,5 % gefunden wurden. Diese Werte sind Durchschnitte aus jeweils drei Bestimmungen. Die entsprechenden Anteile an Phenol lagen in den Kondensaten bei 0,18 und 0,35 %.

Phenolsorption durch ausgewählte Filtermaterialien aus dem Strom eines inerten Gases

Die Ergebnisse von Untersuchungen der Phenoladsorptionsleistungen verschiedener behandelter und unbehandelter Filtermaterialien sind in den Abbildungen 2 bis 7 dargestellt. Die Menge des sorbierten Phenols (X) ist entlang der Ordinate, die des nicht sorbierten Phenols (C – X) entlang der

ABBILDUNG 2

Sorption von Phenol aus der Gasphase



A II Cellulose

B II Cellulose-Sekundäracetat (I) (1,6 den)

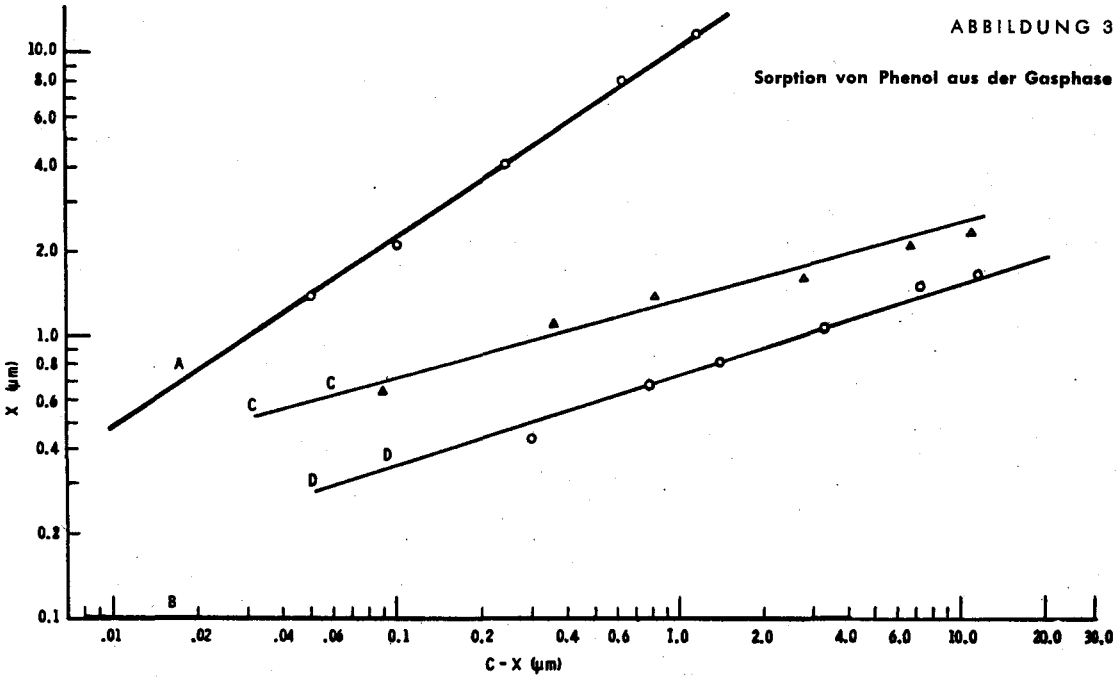
C II Cellulose-Sekundäracetat (II) (3,6 den)

D II Experimentelle Cellulose-Triacetat Fasern mit normalem Querschnitt (3,0 den)

E II Experimentelle Cellulose-Triacetat Fasern mit rundem Querschnitt und körniger Oberfläche (3,2 den)

Abszisse auf logarithmischem Papier aufgetragen. Die resultierenden Kurvenpunkte zeigen (bei dieser Darstellungsweise) eine lineare Beziehung zwischen den beiden Größen (X) und (C – X). Dieses empirisch gefundene Ergebnis: $\log X = \log k + \frac{1}{n} \log (C - X)$ ähnelt der bekannteren, empirischen Absorptionsisotherme nach *Freundlich*, darf aber mit dieser nicht verwechselt werden. Eine im Versuch hergestellte Triacetatcellulose mit kreisförmigem Querschnitt und einer körnigen Oberfläche (Triacetat B) zeigte die höchste Phenoladsorption, während sich bei Cellulose die geringste fand (Abb. 2). Abb. 3 illustriert drei wichtige Befunde:

1. Polyäthylenglykol zeichnet sich durch eine hohe Adsorptionskapazität für Phenol aus.
2. Polyvinylchlorid adsorbiert Phenol nicht*.
3. Tabak selbst zeigt eine geringere Adsorptionskapazität als die untersuchten sekundären Celluloseacetate. Bei geringen Phenolwerten ist Tabak jedoch immer noch wirksamer als Cellulose.



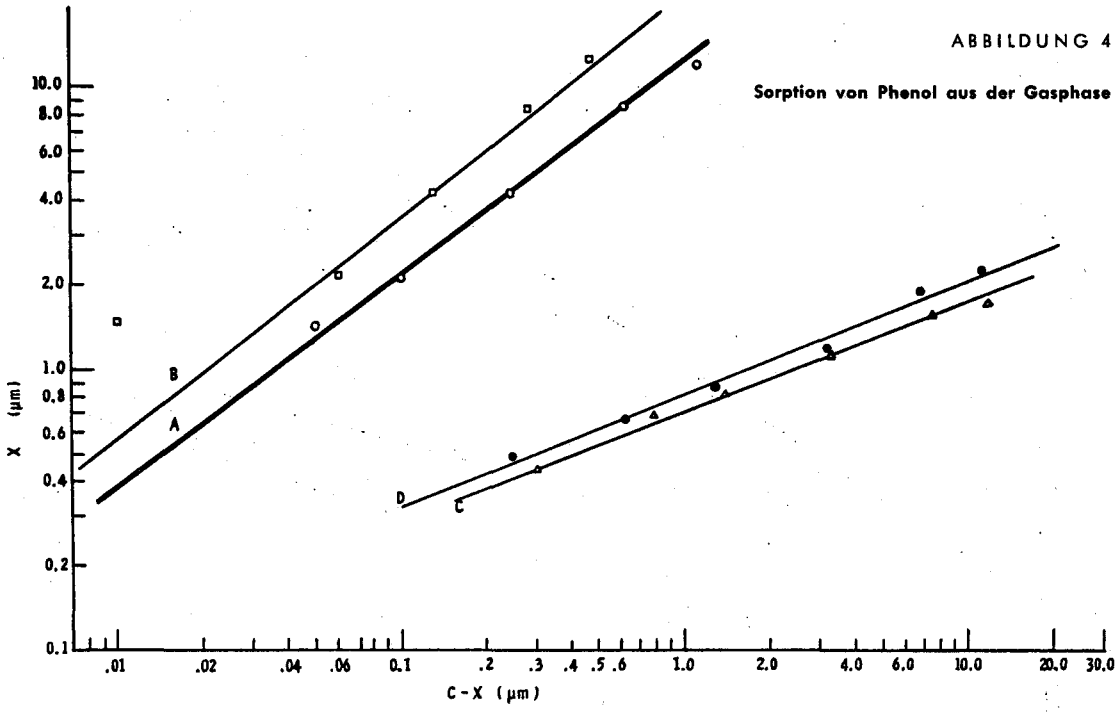
A III Poly-Äthylenglycol C III Poly-Äthylenglycol-Terephtalat D III Tabak der Cigarette A

Erwartungsgemäß adsorbiert das hydrophile Polyäthylenglykol aus einem feuchten Gasstrom mehr Phenol als aus einem trockenen, bei Tabak wurde jedoch ein geringer, entgegengesetzter Effekt beobachtet (Abb. 4).

Wird sekundäre Acetatcellulose mit einem Weichmacher besprüht, so erhöht sich – zumindest in frisch hergestellten Filtern – die Adsorptionskapazität für Phenol. Den Einfluß der Weichmacher zeigt die Abb. 5. Wie die Gegenüberstellung der Abb. 6 (C und A) zeigt, weist das getrocknete Filtermaterial der Cigarette A, wenn es mit Rauchkondensat beladen ist, eine geringere Phenoladsorptionsleistung auf, als wenn es „ungebraucht" ist. Die Bedeutung der Faserstärke (denier) für die Phenoladsorption geht aus dem Vergleich der Kurven A und D in Abb. 6 hervor. Die Kurven A bis E in Abb. 7 zeigen die Versuchsergebnisse mit Filtern der handelsüblichen Cigarette A. Ferner werden die Auswirkungen der Faserstärke (2 den gegenüber 3 den) und des Bestäubens mit Pulver aus sekundärem Acetat gezeigt sowie die Unterschiede zwischen Filtern, die als Weichmacher Glycerintriacetat enthalten, und solchen mit experimentell erprobten Weichmachern. Die deutlichste Wirkung konnte erzielt werden, wenn Fasern von geringer Denierzahl mit dem experimentell eingesetzten Weichmacher behandelt wurden.

* Herrn Dr. O. Hauffer, Hennef/Sieg, danken wir für die Übersendung der Probe.

Aus Filtermaterialien, die nach unseren Untersuchungen eine spezifische Phenoladsorption versprachen, wurden 17 mm lange Cigarettenfilter hergestellt. Ihre Untersuchung wurde durch Herstellung von 85 mm langen Filtercigaretten aus einem ähnlichen Tabak wie bei der Cigarette A ermöglicht. Polyäthylenglykol hatte zwar in Vorversuchen eine günstige Wirkung gezeigt, erwies sich aber bei Verwendung in Cigarettenfiltern als unpraktisch, wie nachstehend erläutert werden wird.



A IV Poly-Äthylenglycol (Phenol aus einem trockenen Gasstrom)
B IV Poly-Äthylenglycol (Phenol aus einem feuchten Gasstrom)
C IV Trockener Cigarettentabak (Phenol aus einem trockenen Gasstrom)
D IV Feuchter Cigarettentabak (Phenol aus einem feuchten Gasstrom)

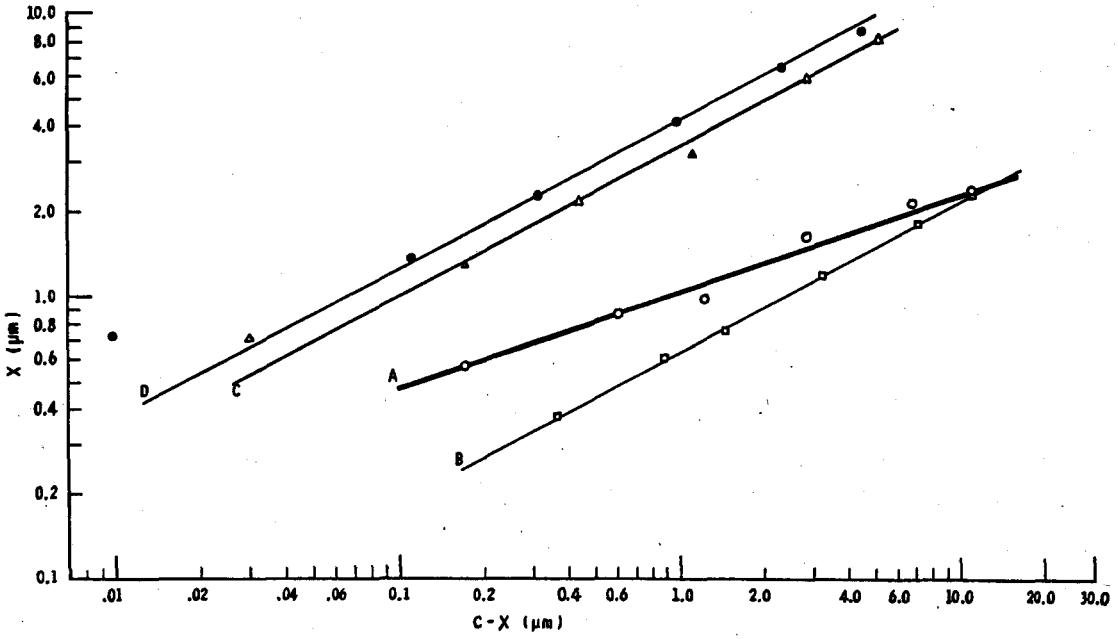
Durch Bestäubung einer sekundären Acetatcellulose (Tab. 2, K II) mit 16,5 % Polyäthylenglykol und Zusatz von 5 % Glycerinacetat als Weichmacher war es möglich, einen für praktische Zwecke besseren Cigarettenfilter herzustellen (Tab. 2, H II). 15 % pulverisierten sekundären Acetats wurde einem Filter von sekundärer Acetatcellulose beigegeben (Tab. 2, J II). Dieses Filter erhöht die spezifische Phenoladsorption nicht, aber die „Tar"-Retention ist beträchtlich höher als bei den normalen Filtercigaretten (A IV).

Nach den Vorversuchen erwies sich die experimentell hergestellte Cellulosetriacetatfaser mit körniger Oberfläche im Vergleich zu anderen Celluloseacetatfasern mit glatter Oberfläche für die Phenoladsorption als das beste Filtermaterial (Abb. 2, B, D und E). Ein Versuch mit handelsüblichen Cigarettenfiltern und Zugabe von Weichmachern bestätigte diesen Befund (Tab. 2). Mit verschiedenen Weichmachern wurden Filter aus sekundärem Acetat hergestellt (Tab. 3). Der Weichmacher erwies sich für die Phenoladsorptionskapazität der Cigarettenfilter als wesentlich.

Eine Untersuchung von Cigaretten des Typs „A", die etwa sechs Wochen alt waren, bestätigte die Ergebnisse unserer ersten Analysen innerhalb der Grenzen der experimentellen Streuung. Wurden die Phenolwerte im Rauch dieser Cigaretten jedoch drei Tage nach ihrer Herstellung untersucht, so fand sich im Vergleich zu den gealterten Proben eine höhere Phenoladsorptionsleistung des Filters (Tab. 3). Seitdem wir uns mit dieser Arbeit beschäftigen, wurde die Untersuchung der Filtercigaretten A IV und A VI dreimal wiederholt. Jedesmal bestätigten sich die ersten Befunde. Bezogen auf

ABBILDUNG 5

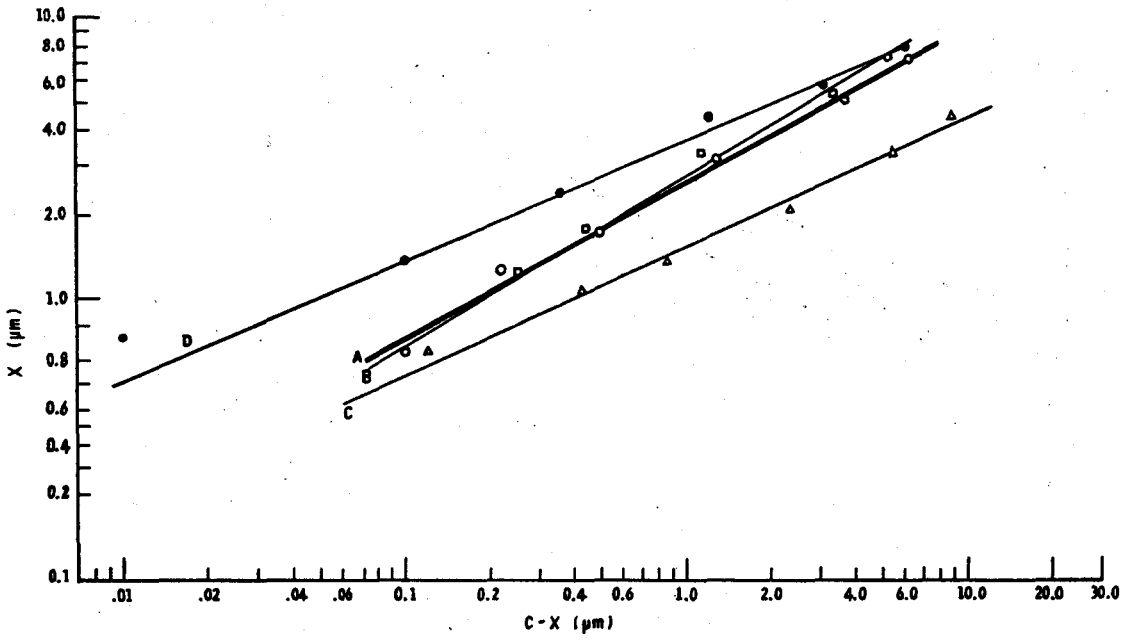
Sorption von Phenol aus der Gasphase



A V Cellulose-Sekundäracetat Filterstrang (2,9 den)
B V Cellulose-Sekundäracetat Filterstrang geöffnet (2,9 den)
C V Cellulose-Sekundäracetat Filterstrang geöffnet (3,3 den) mit 6% Glycerin-Triacetat
D V Cellulose-Sekundäracetat Filterstrang geöffnet (3,3 den) mit 6% Weichmacher, der ein Polymeres aus Glycerin und Propylenoxid enthält

ABBILDUNG 6

Sorption von Phenol aus der Gasphase



A VI Trockener Filter der Cigarette A (3,3 den)
B VI Das gleiche Material wie bei A VI, aber die Fasern aufgelockert
C VI Filter wie bei A VI, Fasern mit trockenem Rauchkondensat beladen (12 mg/Filter)
D VI Filtermaterial der Cigarette A als 2,0-den Faser

das Gesamtkondensat änderte sich die Retentionsleistung der Filter durch die Alterung nicht. Tab. 3 faßt weitere Ergebnisse unserer Versuche mit dem experimentell hergestellten Weichmacher zusammen. Die Cigarette III O wurde 3 Tage und 3 Wochen nach Herstellung untersucht. Während dieses Alterungsintervalls verminderte sich die Retentionsleistung für Phenol nicht.
Die Adsorptionsleistung eines Filters (P II) aus sekundärer Acetatcellulose von 2,0 den und Zusatz von 6% des Standard-Weichmachers III kann bei Verwendung der gleichen Faser durch Einsatz unseres experimentell hergestellten Weichmachers verbessert werden (Tab. 3, R II).

TABELLE 4

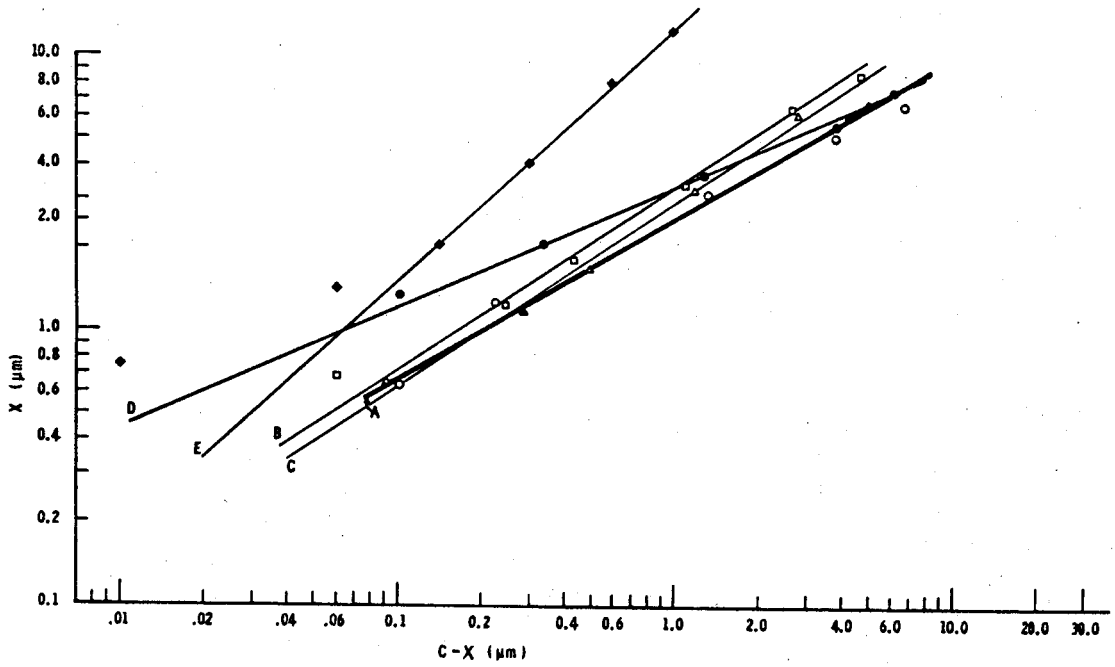
Rauchkondensat und Phenolwerte aus drei Abschnitten von 85 mm langen Cigaretten*

Cigarette	0–20 mm		20–40 mm		40–60 mm		0–60 mm	
	Kondensat (mg)	Phenol (mcg)	Kondensat (mg)	Phenol (mcg)	Kondensat (mg)	Phenol (mcg)	Kondensat (mg)	Phenol (mcg)
ohne Filter	8,7	16,9**	12,1	28,4	14,9	53,6	35,7	98,9
mit Filter (17 mm)	3,9	4,1***	5,9	8,6	7,9	11,2	17,7	23,9

* Die Kondensatwerte sind Durchschnittswerte aus 40 Cigaretten, die Phenolwerte sind Durchschnittswerte aus 200 Cigaretten.
** Durchschnittswert aus 400 Cigaretten.
*** Durchschnittswert aus 800 Cigaretten.

ABBILDUNG 7

Sorption von Phenol aus der Gasphase



A VII Trockener Filter der Cigarette A (3,3 den)
B VII Material wie A VII + 15% Cellulose-Sekundäracetatpulver
C VII Trockener Filter der Cigarette A + Weichmacher (Glycerin-Triacetat) mit einem Polymeren aus Glycerin und Propylenoxid
D VII Filtermaterial der Cigarette A als 2,0 den Faser
E VII Wie bei D VII + Weichmacher (Glycerin-Triacetat) mit einem Polymeren aus Glycerin und Propylenoxid

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Phenolretentionsleistung bei Rauch aus den ersten 20 mm, den zweiten und den dritten 20 mm von handelsüblichen Kingsize-Cigaretten (A) mit und ohne Filter sind in Tab. 4 zusammengestellt. Das anfallende Rauchkondensat nimmt bei der filterlosen Cigarette vom Abschnitt der ersten 20 mm über den Abschnitt zwischen 20 und 40 mm bis zum letzten zwischen 40 und 60 mm stetig zu. Auf einem niedrigeren Niveau zeigte sich bei der Filtercigarette der gleiche Effekt. Der Phenolgehalt nimmt ebenfalls von Abschnitt zu Abschnitt zu. Im Abschnitt zwischen 40 und 60 mm fand sich bei der filterlosen Cigarette jedoch eine sehr viel ausgeprägtere prozentuale Zunahme des Phenolgehaltes als der Kondensatausbeute. Beim Vergleich des Rauches aus den verschiedenen Abschnitten der Filtercigarette fand sich diese Zunahme nicht.

DISKUSSION

Mögliche Mechanismen

Während Nikotin, Arsentrioxid und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe aus dem Cigarettenrauch „nicht selektiv" gefiltert werden, konnte für Phenol eine „selektive" Adsorption nachgewiesen werden.

Phenolische Verbindungen gehen mit einem Adsorbens wie der sekundären Acetatcellulose Wasserstoffbindungen ein (10). Die dargelegten Befunde lassen vermuten, daß auch andere Rauchbestandteile, wie Aldehyde und Säuren durch Filtermaterial spezifisch adsorbiert werden. Eine Untersuchung dieser Frage ist angelaufen. Zunächst jedoch interessierte uns besonders die mögliche Adsorption von Phenolen aus folgenden Gründen:

Phenole liegen im Tabakrauch frei vor, während bei den starken Säuren anzunehmen ist, daß sie zumindest teilweise neutralisiert sind (11). Daß die polycyclischen Kohlenwasserstoffe spezifisch aus dem Rauch entfernt werden können, ist nicht wahrscheinlich, denn sie befinden sich in der Partikelphase, verfügen nicht über funktionelle Gruppen, sind nur geringfügig polar und unter den im Filter vorliegenden Bedingungen nicht flüchtig.

Daß Phenole aus dem Rauch „selektiv" adsorbiert werden können, erkannten wir im ersten Abschnitt dieser Untersuchung an der Tatsache, daß die Cigarettenfilter um 21,5–34,5 % mehr Phenole retenierten als Gesamtkondensat. Bislang steht nicht fest, ob diese „selektive" Phenoladsorption nur für die Verbindungen der Gasphase oder — was uns sehr wahrscheinlich vorkommt — sowohl für die Gasphase als auch für die Partikelphase gilt. Einen Vergleich des selektiven Retentionsvermögens für Phenole können wir bei den hier benutzten, verschiedenen Filtercigaretten auf Grund unserer Befunde nicht anstellen, weil die Cigaretten dem Handel entnommen wurden und sich in unbekannten Ausmaßen in der Tabakmischung, womöglich im Alter der Filter und in anderen Eigenschaften unterscheiden. Aus unseren Befunden geht jedoch eindeutig hervor, daß die Filter handelsüblicher Cigaretten Phenole in gewissem Maße „selektiv" retenieren.

Mit unserer Versuchsanordnung ergaben sich für die selektive Phenoladsorption die besten Ergebnisse, wenn Polyäthylenglykol oder eine Triacetatcellulose mit körniger Oberfläche als Filtermaterialien eingesetzt wurden. Die hohe Adsorptionsleistung des Polyäthylenglykols beruht nach unserer Ansicht auf der Tatsache, daß dies Material stark hydrophil ist, während die Vorzüge der Triacetatcellulose B offenbar auch auf die körnige Oberflächenstruktur zurückzuführen sind. Wir fanden, daß der Tabak selbst in meßbarer Weise Phenol adsorbiert, jedoch ist seine Wirkung geringer als die der unbehandelten sekundären Acetatcellulose. Dieser Befund ist nicht überraschend, denn Tabak enthält Cellulose, Hemicellulose und andere Polysaccharide (23). Aus Abb. 2 geht hervor, daß der Cellulose selbst auch eine geringe Adsorptionskapazität für Phenole zukommt. Die Abnahme der Adsorptionskapazität von feuchtem Tabak gegenüber einem feuchten Phenolgasstrom könnte mit Befunden von *Giles* und anderen übereinstimmen. Nach diesen Autoren zeigt Cellulose in wäßriger Lösung keine Phenoladsorption (24).

In unserer Versuchsanordnung schien der geometrischen Anordnung der Filterfasern keine besondere Bedeutung für die Phenoladsorption zuzukommen.

Werden die Fasern mit Weichmachern überzogen, so erhöht sich ihre Phenoladsorptionsleistung beträchtlich. Ein Maximum erreichten wir mit einem experimentell entwickelten Weichmacher, durch den die Phenoladsorption aus dem Rauch auf 90 % erhöht werden konnte.
Wenn eine Cigarette in drei Abschnitten abgeraucht wird, so läßt sich zeigen, daß die Kondensatausbeute je Abschnitt in Richtung auf den Cigarettenstummel zunimmt. Dies gilt sowohl für filterlose wie für Filtercigaretten. Mit dem Fortschreiten der Glutzone fällt im Rauch von filterlosen Cigaretten in zunehmenden Mengen Phenol an. Bei Filtercigaretten ist der gleiche Vorgang zu beobachten, jedoch nimmt bei einem Filter aus sekundärer Acetatcellulose die Fähigkeit der „selektiven" Phenoladsorption zu, je weiter die Glutzone fortschreitet. Möglicherweise läßt sich diese Beobachtung als Folge der Kondensatbeladung während der vorhergehenden Züge erklären. Allerdings haben unsere Analysen gezeigt, daß die „selektive" Phenoladsorption eines Filters sich vermindert, wenn er mit Trockenkondensat „beladen" wird (IV C). Nach neueren Untersuchungen (11) wird ein Filter mit zunehmendem Abbrand der Cigarette feuchter. Möglicherweise liegt darin eine Erklärung für unsere Beobachtung.

Einflüsse der Alterung

Bei einer Filtercigarette konnte drei Tage nach ihrer Herstellung eine „selektive" Phenolretentionskapazität von 37 % ermittelt werden, nach 6 Wochen war dieser Wert auf 30 % gesunken. Während die Filterwirkung für das Kondensat konstant blieb, war also die spezifische Retentionsleistung für phenolische Verbindungen um mehr als 20 % geringer geworden. Wahrscheinlich liegt die Ursache in einer allmählichen Diffusion des Weichmachers in die gesamte Faser (11). Die anfängliche, zusätzliche Adsorptionskapazität für Phenol, die der Weichmacher bewirkt, scheint auf diese Weise im Laufe mehrerer Wochen abzunehmen, so daß im wesentlichen nur noch die Filterwirkung der Faser selbst nachbleibt.
Die Ergebnisse der Tab. 1 stammen aus Untersuchungen von Cigaretten, die im Kleinhandel gekauft wurden und deshalb wahrscheinlich einige Wochen alt waren. Dies würde bedeuten, daß die zusätzliche Phenoladsorptionskapazität, die der Weichmacher in den ersten Tagen nach Herstellung der Cigaretten bewirkt, schon vermindert oder völlig verlorengegangen war.

Praktische Anwendung

Für die spezifische Retention der Phenole erwiesen sich die folgenden Materialien als am wirksamsten: eine Triacetatcellulosefaser mit körniger Oberfläche sowie der Zusatz von Polyäthylenglykol und verschiedenen Mengen und Arten von Weichmachern zu Fasern aus Acetatcellulose. Zu diesen Weichmachern gehört beispielsweise eine Mischung aus Polyäthylenglykol und Glycerintriacetat. Als Filtermaterial ist Polyäthylenglykol allein aus praktischen Gründen ungeeignet. Die uns zugänglichen Polyäthylenglykol-Polymerisate in Pulverform wurden leicht und irreversibel deformiert. Die Feuchtigkeit des Cigarettenrauches bewirkt ein Aufquellen des Polymers, so daß sich die Luftkanäle des Filters verändern oder schließen. Die Verwendung eines Filters aus 100 % Polyäthylenglykol war daher unmöglich. Als Zusatz zu Filtern aus sekundärer Acetatcellulose erwies sich Polyäthylenglykol dagegen als praktisch und sehr wirksam.
Wenn Glycerintriacetat als Weichmacher auf sekundäre Acetatcellulose aufgesprüht wird, so erhöht sich die „selektive" Phenoladsorptionskapazität der Faser bis zu 20 %. Die zusätzliche Wirksamkeit wird nach einiger Zeit geringer und deshalb bedarf das Verfahren noch der Verbesserung. Untersuchungsbefunde mit einem experimentellen Weichmacher zeigen, daß die erhöhte Wirkung länger als drei Wochen erhalten werden kann. Die gegenwärtig verfügbaren handelsüblichen Filtercigaretten könnten in Richtung auf ihre Retention von Phenolen noch verbessert werden, sie entfalten aber auch heute schon in diesem Punkt eine bessere Wirkung als die filterlosen Cigaretten.

ZUSAMMENFASSUNG

Abrauchversuche und Untersuchungen, bei denen ein inertes Trägergas mit Phenol versetzt wurde, um die Adsorptionsleistung verschiedener Filtermaterialien zu testen, führten zu folgenden Feststellungen:

1. Bei handelsüblichen Cigaretten, deren Filter aus sekundärer Acetatcellulose bestehen, läßt sich eine Adsorptionsleistung für die Rauchphenole nachweisen, die zwischen 60 % und 72 % liegt. Von dieser Adsorptionsleistung kann etwa die Hälfte nach den hier gegebenen Definitionen als eine spezifische Phenoladsorption betrachtet werden.
2. Eine Zunahme der „selektiven" Phenoladsorption wird dadurch erreicht, daß die Filterfasern aus sekundärer Acetatcellulose mit Polyäthylenglykol bestäubt werden. Wird die Faser aus sekundärer Acetatcellulose mit einem sekundären Acetatpulver bestäubt, so erhöht sich die Filterwirkung auf Phenole und auf das Gesamtkondensat beträchtlich.
3. Als Bestandteil eines Filters, der besonders auf Phenole wirken soll, ist eine Triacetatcellulose mit körniger Oberfläche den Acetatcellulosen mit glatter Oberfläche überlegen.
4. Weichmacher verbessern die Adsorptionsleistung gegenüber den Phenolen. Ihre Wirkung nimmt aber mit der Zeit durch Diffusion und andere, bislang nicht genau bekannte Einflüsse ab. Einige der hier diskutierten Vorschläge zur Struktur der Fasern und zum Gebrauch von Weichmachern könnten zu einer weiteren Verbesserung der Filterwirkung auf Phenole führen. Durch Einsatz ausgewählter Filterfasern und bestimmter Weichmacher ist es möglich, die Phenole des Cigarettenrauches um 90 % zu vermindern.
5. Bei Filtercigaretten und filterlosen Cigaretten wurden die Mengen an Kondensat und Phenolen gemessen, die aus drei aufeinanderfolgenden 20 mm langen Abschnitten der Cigaretten im Hauptstromrauch anfallen. Je weiter eine Filtercigarette abgeraucht wird, desto größer werden die jeweils freigesetzten Mengen an Phenol. Ebenso nimmt aber zugleich auch die „selektive" Phenoladsorption durch den Filter aus sekundärer Acetatcellulose zu.

SUMMARY

The following points were established by smoking experiments and screening tests using an inert gas phase with phenol for testing the adsorption capacity of filter materials.

1. Secondary cellulose acetate filters of commercial cigarettes exhibit an adsorption capacity for phenols from the smoke in the range of 60 to 72 per cent. Of this adsorptive capacity, approximately one half may be considered as specific adsorption of phenols as defined in text.
2. Increased "selective" adsorption for phenols is obtained when polyethylene glycol is dusted on filter fibers of cellulose secondary acetate. When cellulose secondary acetate fiber is dusted with secondary acetate powder the removal of both phenol and particulate matter is increased significantly.
3. A cellulose triacetate with a grainy surface is superior to cellulose acetates with regular surfaces as a phenol adsorbing filter.
4. Plasticizers improve phenol adsorption capacity. With the passage of time, diffusion and other yet undefined effects lessen their value. Suggestions have been made in terms of fiber structure and use of plasticizers which can lead to further improvement of filters in respect to phenol removal. It is possible to reduce the phenol in cigarette smoke up to 90 per cent through the use of selected filter fibers and plasticizers.
5. The amounts of particulate matter and phenol released during the smoking of three equal (20 mm) sections of filter and non-filter cigarettes were determined in the main stream smoke. When a filter cigarette is smoked down, increasing amounts of phenol are released from the tobacco and the "selective" adsorption of phenol by secondary cellulose acetate filter increases.

RÉSUMÉ

La comparaison du pouvoir de rétention de plusieurs matériaux filtrants, par des essais de fumage et des essais sur un modèle — ce dernier représenté par un gaz inerte chargé de phénol —, a donné les résultats suivants.

1. Les filtres en acétate de cellulose secondaire de cigarettes commerciales retiennent de 60 à 72 % des phénols de la fumée dont la moitié environ par une adsorption spécifique selon la définition présentée.

2. Cette rétention »sélective« des phénols peut encore être augmentée par l'addition de poudre de polyéthylène-glykol ou d'acétate secondaire de cellulose aux fibres en acétate secondaire de cellulose; dans ce dernier cas, la rétention du condensat total s'accroît également.
3. La rétention des phénols est encore augmentée si les acétates de cellulose à surface lisse, sont remplacés par le triacétate à surface granuleuse.
4. Les plastifiants ajoutés aux filtres augmentent la rétention des phénols; or, leur efficacité diminue avec le temps, parce qu'ils diffusent dans les fibres et pour d'autres raisons encore obscures. Certaines modifications touchent à la structure des fibres et à l'emploi de plastifiants — censées de conduire à une amélioration ultérieure de la rétention des phénols — sont proposées. Par un choix de fibres adéquates et de plastifiants définis, on arrive à réduire de 90 % les phénols contenus dans la fumée de cigarettes.
5. Lorsqu'on fume des cigarettes (avec et sans filtres) en des parties successives de 20 mm de longueur, on observe, dans la fumée principale, une augmentation de la production de phénol par l'augmentation de la longueur consommée de la cigarette. Toutefois, la rétention »selective« des phénols par un filtre en acétate secondaire de cellulose, s'accroît simultanément.

LITERATUR

1. Wynder, E. L. und Hoffmann, D.: New Engl. J. Med. 262 (1960) 540.
2. A Study of Cigarettes, Cigarette Smoke and Filters: 1. Filter-tip cigarettes; Report of the Chemical Laboratory of the American Medical Association. JAMA 152 (1953) 917. A Study of Cigarettes, Cigarette Smoke and Filters: 3. Cigarette holders; Report of the Chemical Laboratory of the American Medical Association. JAMA 154 (1954) 678. A Study of Cigarettes, Cigarette Smoke and Filters: 4. Regular cigarettes, king-size cigarettes and additional filter-tip cigarettes; Report of the Chemical Laboratory of the American Medical Association. JAMA 157 (1955) 1309.
3. Holland, R. H., Wilson, R. H., Acavedo, A. R., McCall, M. S., Clark, D. A. und Lanz, H. C.: Cancer 11 (1958) 1115.
4. Haag, H. B., Larson, P. S. und Finnegan, J. K.: AMA Arch. Otolar. 69 (1959) 261.
5. von Oettingen, W. F.: U.S. Natl. Inst. Health Bull. No. 190, Washington, U.S. Government Printing Office, 1949.
6. Wynder, E. L., Kaiser, H. E., Goodman, D. und Hoffmann, D.: Cancer, im Druck.
7. Boutwell, R. K. und Bosch, D. K.: Cancer Research 19 (1959) 413.
8. Wynder, E. L. und Hoffmann, D.: Cancer 14 (1961) 1306.
10. Arshid, C. H., Giles, C. H. und Jain, S. K.: J. Chem. Soc., London (1956) 1272.
11. Wynder, E. L. und Hoffmann, D.: in Vorbereitung.
12. Marsden, R. J. B. und Urquhart, A. R.: J. Text. Inst. 33 (1942) T 105.
13. Lueck, C. M.: Persönliche Mitteilung.
14. Wartman, W. B., Cogbill, E. C. und Harlow, E. S.: Anal. Chem. 31 (1959) 1705.
15. Kobashi, Y., Sakaguchi, S. und Izawa, M.: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 23 (1959) 528.
16. Rayburn, C. H., Harlan, W. R. und Hanmer, H. R.: Anal. Chem. 25 (1953) 1419.
17. Hoffmann, D. und Wynder, E. L.: Beitr. z. Tabakforschg. 1 (1961) 101.
18. Wynder, E. L. und Hoffmann, D.: Acta Pathol. Microbiol. Scand. 52 (1961) 119.
19. Cundiff, R. H., Sensabaugh, A. J. und Markunas, P. C.: Tobacco Science 6 (1962) 25.
20. Genung, L. B. und Mallatt, R. C.: Anal. Chem. 13 (1941) 369.
21. Fordyce, W. B., Hughes, I. W. und Ivinson, M. G.: Tobacco Science 5 (1961) 70.
22. Izawa, M. und Kobashi, Y.: J. Agr. Chem. Soc. Japan 29 (1955) 754.
23. Johnstone, R. A. W. und Plimmer, J. R.: Chem. Rev. 59 (1959) 885.
24. Giles, C. H., Jain, S. K. und Hassan, A. S. A.: Chem. & Ind., London (1955) 629.

Anschrift der Verfasser:
Sloan-Kettering Institute for Cancer Research, 410 East 68th Street,
New York 21, N.Y.