

Betrachtungen zu einer Arbeit über die Phenolretention in Cigarettenfiltern*

P. Waltz und M. Häusermann

Vereinigte Tabakfabriken AG, Neuchâtel-Serrières (Schweiz)

1. EINLEITUNG

In zwei Publikationen haben *Hoffmann* und *Wynder* zunächst die Analytik der Phenolbestimmung im Tabakrauch beschrieben (1) und anschließend die spezifische Phenolretention der Cigarettenfilter untersucht (2). In dieser zweiten Arbeit versuchen die Autoren nachzuweisen, daß einige Filtermaterialien, sei es als Trägerstoffe oder als Additive zu konventionellen Materialien, eine besonders hohe selektive Phenolretention aufweisen.

In einigen kritischen Betrachtungen zu diesen beiden Arbeiten soll im folgenden versucht werden klarzustellen, inwiefern die Präzision der analytischen Methoden eine Interpretation der Resultate von *Hoffmann* und *Wynder* zuläßt und zu welchen Schlüssen sie bei der Anwendung rationaler Beurteilungskriterien führt.

2. BEMERKUNGEN ZUR UNTERSUCHUNGSMETHODIK

Beim heutigen Stand der Technik des künstlichen Abrauchens von Cigaretten kann die Filterwirksamkeit, bezogen auf die Ausbeute an trockenem Rauchkondensat, nur mit einer Präzision von etwa $\pm 5\%$ absolut bestimmt werden (3). Bei der Ermittlung der Phenolretention im Filter nach *Hoffmann* und *Wynder* liegen die Präzisionsgrenzen zweifellos noch ungünstiger, weil das Rauchfallensystem (zwei Kühlfallen und eine Waschflasche mit Fritte G 3 in Serie) bedeutend komplexer ist als bei der Bestimmung des Rauchkondensates allein (nur eine elektrostatische Falle) und die Rauchparameter daher nicht mehr im selben Maß unter Kontrolle gehalten werden können. Außerdem ist die analytische Bestimmung der Phenole notwendigerweise weniger präzise als die Erfassung des Rauchkondensates.

Aus der gaschromatographischen Arbeitstechnik allein ergibt sich zwangsläufig ein Streufaktor von mehreren Prozent (Einspritzfehler, teilweise unvollständige Trennung der Peaks, Fehler bei der Bestimmung der Peakfläche), der durch die Mehrzahl der zur Aufbereitung notwendigen Reinigungsoperationen (Verteilungen, Wasserdampfdestillation, Gefahr oxidativer Veränderungen am Material) noch vergrößert wird.

Dazu kommt, daß nach Angabe der Autoren analytische Aufbereitungsverluste von 20 bis 28% eintreten. Zwar setzen *Hoffmann* und *Wynder* der Rauchlösung ein Markierungsphenol zu, um den Phenolverlust zu erfassen. Es ist aber einzuwenden, daß das von ihnen verwendete 3,4,5-Trimethylphenol weder den gleichen Dampfdruck noch insbesondere den gleichen Verteilungskoeffizienten hat wie die analytisch bestimmten Phenole. Die Phenolverluste bei der analytischen Auf-

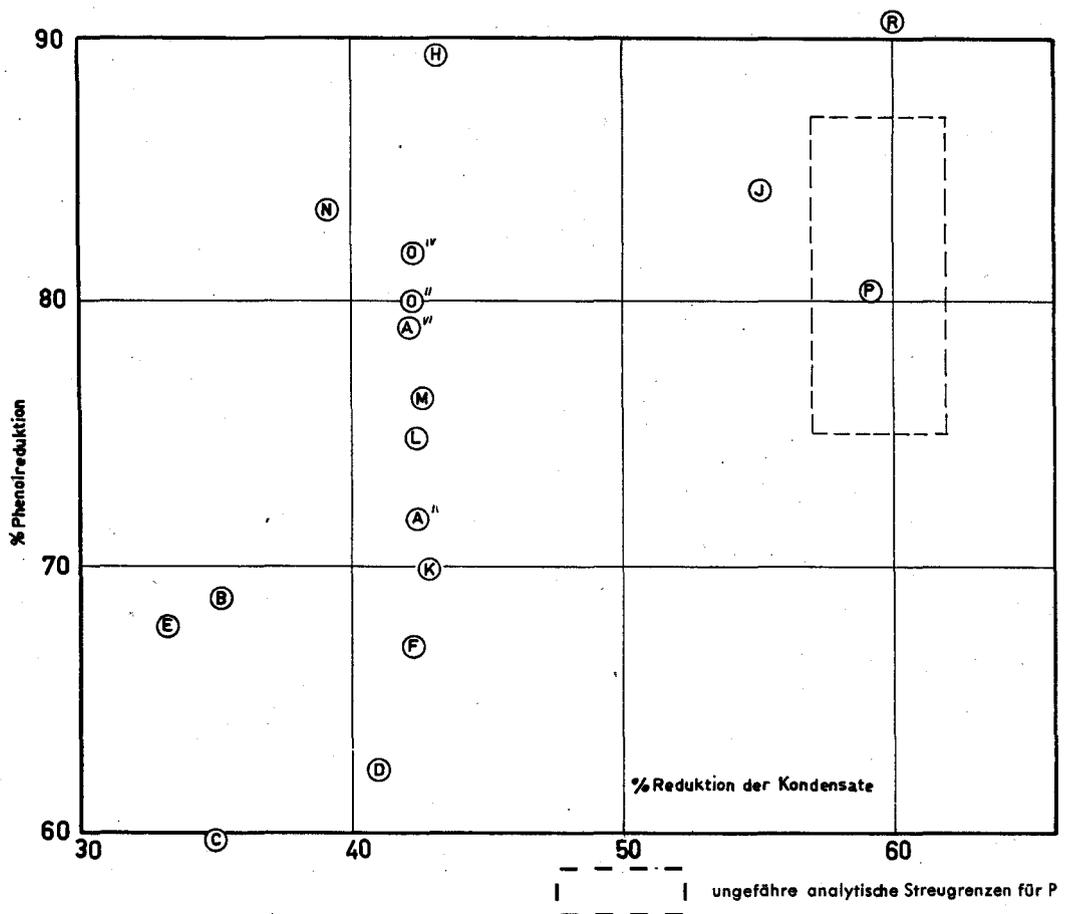
* Eingegangen am 20. 3. 1963

arbeitung können sich deshalb nur auf das Markierungsphenol beziehen und dürfen nicht un-
 gesehen auf die anderen Phenole übertragen werden. Da das 3,4,5-Trimethylphenol in Äther-Wasser
 einen bedeutend größeren Verteilungskoeffizienten hat als das Phenol (4), ist zu vermuten, daß
 die Aufarbeitungsverluste an Phenol größer sind als 20 bis 28%. Tatsächlich liegen auch die von
Hoffmann und *Wynder* mitgeteilten Phenolwerte bedeutend tiefer als die Werte anderer Autoren (5).
 Daß die Reproduzierbarkeit der Phenolwerte nur beschränkt präzise ist, geht schließlich aus den
 Zahlenangaben von *Hoffmann* und *Wynder* (2) selber hervor. Der Rauch der um den Filter ge-
 kürzten Cigarette A III enthält 101,6 mcg Phenol, der Rauch der entsprechenden Filtercigarette
 A IV 28,5 mcg. Die Differenz von 73,1 mcg entspricht dem im Filter A IV zurückgehaltenen
 Phenol. Tatsächlich wurde aus diesem Filter aber nur 62,3 mcg Phenol extrahiert. Dementsprechend
 berechnet sich aus den Phenolwerten A III und A IV eine Retention im Filter von 72%, während
 sich aus den Werten A V und A III nur eine solche von 61% ergibt, obwohl diese beiden
 Retentionswerte sinngemäß identisch sind.

Diese Überlegungen sollen lediglich aufzeigen, daß die von *Hoffmann* und *Wynder* mitgeteilten
 Zahlenwerte der direkt bestimmten Phenolgehalte sowie der als Rechengrößen ermittelten totalen
 und selektiven Phenolreduktionen durch den Cigarettenfilter mit einem größeren Unsicherheits-
 faktor behaftet sind, als dies die Autoren annehmen. Dadurch wird aber die Diskussion der Ver-
 suchsresultate erschwert, weil kleinere Unterschiede der Phenolreduktion nicht mehr mit Sicherheit
 nachgewiesen werden können. In der Abb. 1 haben wir um den Punkt P die vermutlich zu erwar-
 tenden Streugrenzen eingezeichnet. Da die gleichen Streugrenzen auch jeden anderen Punkt im
 Diagramm umgeben, ist klar, daß sich beispielsweise die Phenolreduktionen A IV und A VI nicht
 mit völliger Sicherheit voneinander unterscheiden.

ABBILDUNG 1

Phenolwirksamkeit im Vergleich mit der Kondensatwirksamkeit



3. KRITIK DER INTERPRETATION DER RESULTATE

Im folgenden werden nur die *Rauchversuche* von *Hoffmann* und *Wynder* diskutiert. Die Bedingungen dieser Versuche und die mit der Retention des Phenols zusammenhängenden Zahlenwerte, wie sie von *Hoffmann* und *Wynder* an verschiedenen marktgängigen und experimentellen Cigaretten und Filtern ermittelt wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die von den Autoren ebenfalls bestimmten anderen Phenole werden hier vernachlässigt.

TABELLE 1

Resultate von **HOFFMANN** und **WYNDER** (2) nach fallenden Werten der relativen Phenolretention (Kolonne 1) dargestellt

- 1 % Phenolretention / % Kondensatretention, d. h. relative Phenolretention des Cigarettenfilters.
- 2 % Phenolretention des Cigarettenfilters.
- 3 % Kondensatretention des Cigarettenfilters.
- 4 % Selektive Phenolreduktion (= 2-3).
- 5 Normale Handelszigaretten.
- 6 Cellulosetriacetat als Filtermaterial.
- 7 Typ des Weichmachers (n = Triacetin, exp. = Versuch).
- 8 Alter des Filters (frisch = 3 Tage, alt = 3-6 Wochen).
- 9 Pulverzugabe zum Filter (P = „Polyäthylenoxid“, A = Celluloseacetat-Pulver).

Muster	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N II	2,12	83,4	39,2	44,2		körnig	n		
H II	2,07	89,3	43,2	46,1			-		P
E II	2,04	67,7	33,2	34,5	+				
B II	1,95	68,8	35,3	33,5	+				
O IV	1,93	81,9	42,3	39,6			exp.	alt	
O II	1,89	79,9	42,3	37,6			exp.	frisch	
A VI	1,87	79,0	42,2	36,8				frisch	
M II	1,79	76,4	42,6	33,8		normal	n		
L II	1,77	74,8	42,4	32,4			n		
C II	1,71	59,7	34,9	24,8	+				
*A IV	1,70	71,8	42,2	29,6	+		n	alt	
K II	1,63	69,9	42,9	27,0			-		
F II	1,58	67,0	42,3	24,7	+				
J II	1,53	84,3	55,2	29,1					A
D II	1,53	62,3	40,9	21,5	+				
R II	1,51	90,8	60,0	30,8			exp.		
P II	1,36	80,4	59,2	21,2			n		

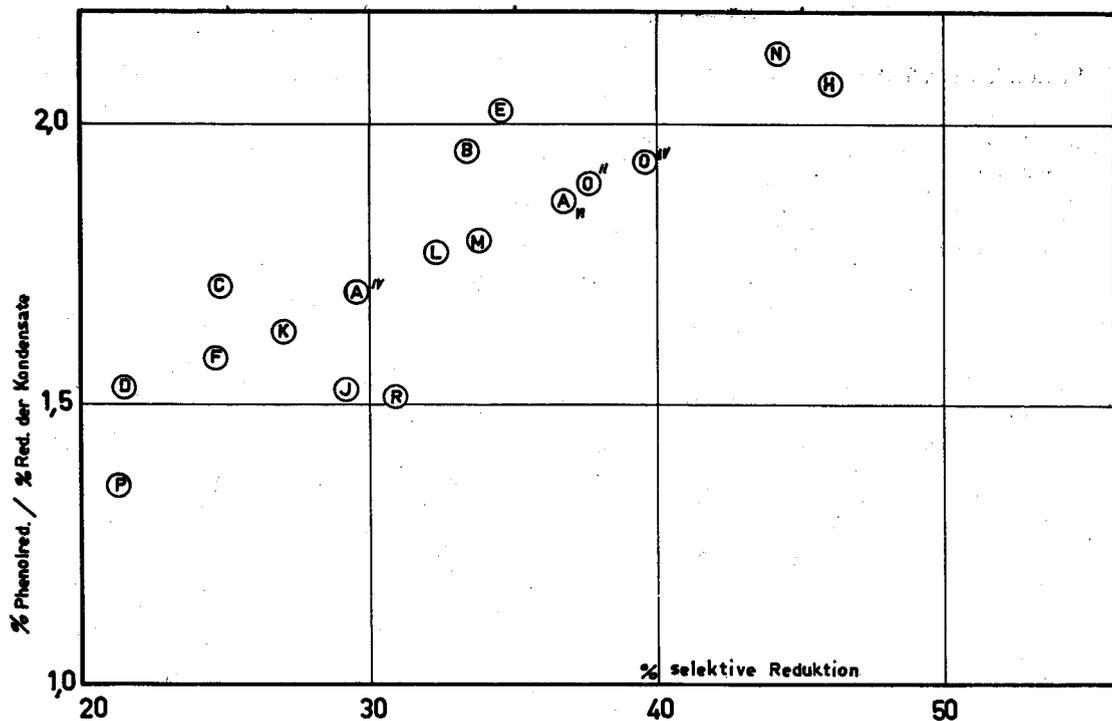
* Standard-Vergleichsmuster.

Bevor man diese Resultate – unter dem Vorbehalt der Signifikanz der Werte – interpretiert, sei festgehalten, daß keine Angaben über den Luftwiderstand vorliegen, und zwar weder bei den »screening tests« noch bei den Rauchversuchen mit marktgängigen oder experimentellen Filtern. Da nun bekannt ist, daß die Filterwirksamkeit bei gleichem Material vom Luftwiderstand sehr stark abhängig ist und dieser Effekt beim Vergleich verschiedener Materialien den materialbedingten Einfluß weit überdeckt, ist aus naheliegenden Gründen anzunehmen, daß dies auch für die selektive Filtrierung des Phenols zutrifft.

Die Resultate lassen sich aber trotzdem sinnvoll interpretieren, wenn man den Begriff der „relativen“ Phenolreduktion einführt. In Abb. 1 ist zunächst die Phenolretention in Abhängigkeit von der Kondensatreduktion (Gesamtfilterretention) graphisch dargestellt. Für den Punkt P ist die ungefähre analytische Streugrenze für diesen Wert angegeben, woraus ersichtlich ist, daß eine genaue Interpretation des Resultats nicht statthaft ist. Aus Abb. 1 ergibt sich nun klar, daß man nur jene Filter unter sich angenähert vergleichen darf, die auf der gleichen Vertikallinie liegen, d. h. eine gleiche Kondensatreduktion aufweisen.

ABBILDUNG 2

Relative Phenolwirksamkeit verglichen mit der „selektiven Phenolreduktion“ nach Hoffmann und Wynder



Wir haben in der Tab. 1 und in der Abb. 2 die relative Phenolwirksamkeit (Verhältnis von Phenolreduktion zu Kondensatreduktion) der verschiedenen Filter dargestellt. Dadurch wird jeder Filter auf eine einheitliche Kondensatreduktion bezogen, und ein objektiver Vergleich der Phenolwirksamkeiten ist eher möglich als auf der Grundlage der „selektiven“ Phenolreduktion (Phenolreduktion – Kondensatreduktion) allein oder gar nur als Funktion der Phenolreduktion.

Betrachten wir zunächst die Gruppe von Filtern J, P, R, so stellen wir fest, daß der Filter R zwar die höchste Phenolreduktion aufweist, aber gleichzeitig auch die höchste Reduktion für Kondensat zeigt. Die selektive Phenolreduktion dagegen beträgt nur 31% (Abb. 2). Das Beispiel ist also schlecht gewählt für die Bemerkung von Hoffmann und Wynder: „The maximum value was obtained with an experimental plasticizer showing a reduction of about 90 percent phenol from the smoke“ (2), da dabei nicht speziell auf die an sich schon hohe Wirksamkeit des Filters hingewiesen wird. Mit 60% Kondensatretenion sind aber die Filter J, P und R über der Norm, die normalerweise verwendet wird. Es ist zu vermuten, daß sie einen ganz beträchtlichen Zugwiderstand aufweisen. Die Verwendung solcher Filter ist nicht realistisch, und der Satz: »It is possible to reduce the phenol in cigarette smoke up to 90 percent with selected filter fibers and plasticizers“ (2) kann falsch ausgelegt werden, wenn der Ausdruck „possible“ mit „in der Praxis möglich“ in Beziehung gebracht wird.

Untersuchen wir nun die zwei Filter E und B, die sehr niedere Phenolretentionen und mittlere selektive Reduktionen aufweisen, so zeigt sich bei der Betrachtung der relativen Phenolreduktion, daß diese Filter den Filtern N und H ebenbürtig sind.

Wenn man berücksichtigt, daß E und B gewöhnliche Handelsfilter sind, während die fünf anderen Filter durch *Hoffmann* und *Wynder* verbesserte Produkte darstellen (N = Triacetatfaser mit normalem Weichmacher, H = Normalfaser mit aufgestäubtem „Polyäthylenoxid“, O = Normalfaser mit Versuchs-Weichmacher), so liegt es auf der Hand, daß den Begriffen „relative“ und „selektive“ Phenolwirksamkeit eine praktische Bedeutung zukommt. Denn *Hoffmann* und *Wynder* verschweigen die Tatsache, daß die Filter E und B praktisch ebenso für Phenol selektiv wirken wie ihre eigenen besten Versuchsfilter. Tatsächlich würde es genügen, die Kondensatreduktion dieser beiden Filter um 10% heraufzusetzen, um eine Phenolreduktion von 80 bis 90% zu erzielen. Praktisch wäre dies möglich, weil beide Filter niedere Kondensatreduktionen aufweisen.

Ordnet man nun allgemein die Filter nach den beiden Kriterien (Tab. 2), so zeigt sich, daß eindeutig den Filtern N, H, E und B das größte Interesse zukommt.

An dieser Stelle muß noch bemerkt werden, daß der „experimental plasticizer“ zu einer verbesserten Phenolretention auch bei einem normalen Filter führt (Vergleich A IV mit normalem Weichmacher und O II mit Versuchs-Weichmacher). Der dabei zu erzielende Gewinn entspricht etwa dem Verlust an spezifischer Phenolretention, der bei der Alterung des normalen Filters beobachtet wird (Vergleich A IV – A VI – O II).

TABELLE 2

Relative Phenolretention	N	H	E	B	O _{IV}	O _{II}	A _{VI}
Vergleich der Phenolretention mit der Phenolreduktion	H	N	O _{IV}	O _{II}	A _{VI}	E	B

Betrachten wir die Filter N, H, E, B, die die beste relative Phenolretention aufweisen, so scheint die Verbesserung für N – bei Verwendung eines üblichen Weichmachers – auf die Triacetatfaser mit körniger Oberfläche zurückzuführen zu sein. Das Interesse am Filter N liegt außerdem in seiner relativ niederen Kondensatreduktion, aus der wohl auf eine gute Zügigkeit geschlossen werden darf. Die Lösung H ist unpraktisch und bringt außerdem gegenüber E keinen Gewinn.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die verwendeten Methoden, Abrauchvorgang und Phenolbestimmung, einen Fehler von mindestens $\pm 10\%$ aufweisen. Aus diesen Gründen dürfen Rückschlüsse auf die Qualitäten verschiedener Filter in bezug auf ihre Selektivität für Phenole nur mit Vorbehalt gezogen werden. Es scheinen jedoch gewisse Tendenzen vorzuliegen, die die Filter N, H, E und B als die interessantesten erscheinen lassen. Diese Interpretation, die sich auf die relative Phenolretention stützt, steht weitgehend im Gegensatz zu der Interpretation der Autoren, die die selektive Phenolreduktion als Kriterium benutzen.

Es dürfte interessant sein, genau abzuklären, ob dem Triacetatfilter wirklich eine stärkere selektive Wirkung für Phenol zukommt als den handelsüblichen Filtern E und B.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Methodik, die von *Hoffmann* und *Wynder* in einer Arbeit zur Bestimmung der Phenolretention verschiedener Filter verwendet wird, wurde auf ihre Präzision und Genauigkeit untersucht. Da die gefundenen Werte nur relativ wenig voneinander abweichen und der methodische Fehler groß ist, scheint eine genaue Interpretation im Sinne der Autoren kaum möglich.

Zur Interpretation der Resultate führen wir den Begriff der relativen Phenolretention ein, bei dem die Phenolreduktion auf eine einheitliche Kondensatreduktion bezogen wird. Dieses Verfahren erlaubt – in Abwesenheit der unbedingt erforderlichen Angaben über den Luftwiderstand – eine bessere Aussage über die effektiven Verhältnisse als die von den Autoren verwendete selektive Phenolreduktion. Dementsprechend ergeben sich auch auf Grund des Zahlenmaterials Schlüsse, die von denen der Autoren deutlich abweichen.

SUMMARY

In two papers, *Hoffmann* and *Wynder* have described an analytical method for the quantitative determination of some phenols in the smoke of cigarettes. An application on cigarette filters permitted the statement that these filters may selectively retain phenols from the smoke. It is shown here that the analytical method has a limited precision and accuracy, sufficient to ascertain the effect of selectivity, but insufficient to detect relatively small differences between filters of similar retention capacity.

It is shown that the interpretation of the results given by *Hoffmann* and *Wynder* is facilitated through the introduction of the notion of "relative phenol retention", i. e. the quotient of the "phenol retention" to the "T. P. M. retention", whereas the "selective phenol reduction", i. e. the arithmetic difference between these two criterions, is inapt to express the capacity of specific selectivity of a given filter, especially if the pressure drop of this latter is unknown.

When classifying the filters studied by *Hoffmann* and *Wynder* according to their "relative phenol retention", one arrives at different conclusions than these authors.

RÉSUMÉ

Hoffmann et *Wynder* ont décrit une méthode analytique de dosage de quelques phénols dans la fumée de cigarettes; l'application de cette méthode leur a permis de constater la rétention sélective des phénols par certains filtres à cigarettes. Comme il ressort du présent travail, la méthode analytique de *Hoffmann* et *Wynder* est relativement peu précise et exacte, rendant ainsi incertaine l'interprétation de leurs résultats.

Cette interprétation est néanmoins facilitée par l'introduction de la notion de la »rétention relative« des phénols, représentée par le rapport »rétention pour phénols« sur »rétention pour condensat«. La notion de la »réduction sélective«, représentée par la différence arithmétique entre ces deux critères, est insuffisante pour caractériser le pouvoir de sélectivité spécifique d'un filtre, surtout lorsque la résistance à l'air de ce filtre n'est pas connue.

En utilisant la »rétention sélective« pour la caractérisation des filtres étudiés par *Hoffmann* et *Wynder*, on arrive à des conclusions divergentes de celles de ces auteurs.

LITERATUR

1. Hoffmann, D. und Wynder, E. L.: Beiträge zur Tabakforschung 1 (1961) 101.
2. Hoffmann, D. und Wynder, E. L.: J. Nat. Cancer Inst. 30 (1963) 67; deutsch in Beiträge zur Tabakforschung 2 (1963) 51.
3. Compte-rendu de l'essai collectif CORESTA d'efficacité des filtres (Sept. 1962); deutsch in Beiträge zur Tabakforschung 2 (1963) 1.
4. Felton, G.: Privat-Mitteilung.
5. Rayburn, C. H., Harlan, W. R. und Hanmer, H. R.: Analytical Chem. 25 (1953) 1419.

*Anschrift der Verfasser:
Vereinigte Tabakfabriken AG, Neuchâtel-Serrières, Schweiz.*