

## **Betrachtungen über die Veränderung des Tabakrauches in der Zigarette**

**Die Ausbeute an Rohkondensat, Gesamtwasser, Pyridin, Nikotin, Phenol,  
Brenzcatechin, Scopoletin und Kohlenoxid im Zigarettenrauch in  
Abhängigkeit von der Zugnummer und vom Rauchfilter\***

*von P. Waltz und M. Häusermann*

*Vereinigte Tabakfabriken AG, Neuchâtel (Schweiz)*

### 1. EINLEITUNG

Seit *Hoffmann* und *Wynder* (2) gezeigt haben, daß sich die einfachen Phenole aus dem Tabakrauch durch Filtration selektiv fast quantitativ entfernen lassen, haben sich die Anschauungen über Bildung, Zusammensetzung und Filtration des Tabakrauches grundsätzlich gewandelt. Auf Grund der älteren Anschauung konnte ein Rauchinhaltsstoff, der quantitativ in der Partikelphase enthalten ist, auf keinen Fall zu einem größeren Anteil wegfiltriert werden als die Partikelphase als Ganzes; als Partikelphase wird dabei jener Rauchanteil betrachtet, der sich in einem Aerosolfilter quantitativ niederschlägt. Da nun aber die Phenole einerseits in einer üblichen Rauchfalle vollständig zurückgehalten werden und daher als zur Partikelphase gehörig betrachtet wurden, während sie andererseits in einem Rauchfilter aus Celluloseacetat zu einem viel größeren Anteil aus dem Rauch zurückgehalten werden als die Gesamtpartikelphase, ergab sich ein Widerspruch und stellte sich die Forderung nach einer neuen Anschauung, welche diesen Beobachtungen gerecht wird. Denn es ist höchst wahrscheinlich, daß das Verhalten des Phenols nicht als ein Sonderfall, sondern im Gegenteil als repräsentativ für den „selektiven“ Charakter des Tabakrauches zu betrachten ist.

Die Begriffe „selektiv“ und „Selektivität“ kennzeichnen in diesem Zusammenhang alle Veränderungen der Rauchzusammensetzung in und zwischen den Phasen. Die Untersuchungen, die in jüngster Zeit zum Thema Selektivität durchgeführt wurden, beschäftigten sich weiterhin mit der selektiven Filtration der einfachen Phenole und insbesondere mit der Adsorption von leichter flüchtigen Rauchinhaltsstoffen an aktiven Oberflächen. Die vorliegende Arbeit wurde daher mit der Absicht ausgeführt, die Untersuchungen auf weitere, zum Teil schwer flüchtige Rauchbestandteile auszudehnen. Um außerdem ein Maximum an Information zu gewinnen, wurden die Versuche auf drei Ebenen gleichzeitig angesetzt:

Erstens durch die Wahl geeigneter Testsubstanzen, die sich sowohl durch ihre Flüchtigkeit (Dampfdruck) als auch durch ihre chemische Zugehörigkeit kennzeichnend unterscheiden (Tab. 1).

Zweitens durch die getrennte Erfassung dieser Rauchinhaltsstoffe je Zugnummer.

Drittens durch die Wahl geeigneter Vorrichtungen zur Rauchfiltrierung, die bewußt nur als experimentelle Hilfsmittel eingesetzt wurden.

\* Teilweise geänderte Fassung eines Vortrages anlässlich der 5. Generalversammlung und Studientagung des „Centre de Coopération pour les Recherches Scientifiques Relatives au Tabac“, Wien, Oktober 1964

TABELLE 1

## Eigenschaften der Testsubstanzen

Substanz i	Abkürzung	Chemische Stoffklasse *)	Gehalt im Rauch von 1 Cigarette	Dampfdruck (mmHg) bei 50° C	Druckquotient
Kohlenmonoxid	CO	neutral	≈ 15 mg	sehr groß	sehr groß
Gesamtwasser	TW	neutral	≈ 15 mg	92	≈ 2
Pyridin	PY	basisch	≈ 0,03 mg	71	≈ 4 · 10 <sup>3</sup>
Nikotin	TA	basisch	≈ 3 mg	≈ 0,4	≈ 5 · 10 <sup>-1</sup>
Phenol	PH	phenolisch	≈ 0,25 mg	≈ 2	≈ 2 · 10
Brenzcatechin	CA	phenolisch	≈ 0,5 mg	≈ 0,15	≈ 11
Scopoletin	SC	phenolisch	≈ 0,03 mg	sehr klein	sehr klein

\* Keiner dieser Stoffe hat typische lipophile Eigenschaften

## 2. ARBEITSHYPOTHESE

Die unseren Versuchen zugrunde liegende Arbeitshypothese ist eine vereinfachte Formulierung der Anschauung, die sich in neuerer Zeit teils begründet, teils rein intuitiv weitgehend durchgesetzt hat. Sie ergibt sich aus den folgenden, den Rauchvorgang beschreibenden Vorstellungen:

In und unmittelbar hinter der Glutzone besteht der Rauch aus einer partikelfreien heißen Gas-mischung. Beim Abkühlen beginnen die am schwersten flüchtigen Substanzen auf geeigneten Nuclei (z. B. ionisierten Molekeln oder feinsten Ascheteilchen) zu kondensieren. Während der Rauchstrom die Cigarette mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,50 m/sec (bei Raumtemperatur) durchströmt, kühlt er sich durch Wärmeaustausch mit dem Tabak und der Papierhülle sehr rasch auf Raumtemperatur ab. Dabei vergrößern sich die Rauchteilchen, und ihre Zahl nimmt vermutlich zu, indem mehr Rauchinhaltsstoffe kondensieren. Die schwer flüchtigen Komponenten kondensieren früher als die leichter flüchtigen; Substanzen mit hohem Dampfdruck kondensieren nur zum Teil oder überhaupt nicht. Kondensation ist auf den schon vorgebildeten Rauchpartikeln und auf den die Cigarette bildenden Materien wie Tabak, Papier und Filter möglich. Der Ausgang dieses Wettbewerbs wird mitbestimmt von der Affinität, die die betreffende Rauchsubstanz zu diesen Oberflächen aufweist, und außerdem von ihrem Dampfdruck. Dieser entscheidet über die Möglichkeit und das Ausmaß der Kondensation an einer bestimmten Stelle in der Cigarette. Diese Stelle ist u. a. definiert durch einen bestimmten Abstand von der Glutzone und durch die in ihr herrschende Temperatur, bewegt sich also durch die Cigarette gleichsinnig mit der Glutzone.

An einer beliebigen definierten Stelle in der Cigarette wird nun eine bestimmte Rauchsubstanz i auf folgende Medien verteilt sein: Gas- und Partikelphase des Rauches sowie Tabakfasern. Extrem leichtflüchtige Substanzen i sind dabei praktisch ausschließlich in der Gasphase und extrem schwerflüchtige Substanzen i nicht mehr in der Gasphase vorhanden. Diese verlassen den Tabakstrang der Cigarette daher in der Partikelphase und verhalten sich – zum Beispiel bei der Retention in einem Filter – wie die Gesamtheit aller Partikel.

Substanzen von mittlerer Flüchtigkeit sind dagegen teils kondensiert in der Partikelphase, teils aber noch molekulardispers in der Gasphase des Rauches enthalten, d. h. „verfügbar“, wenn der Rauch den Tabakstrang verläßt. In der letzteren Form sind sie der selektiven Filtration zugänglich, sofern ihr Dampfdruck nicht zu hoch ist und eine ausgeprägte Affinität zum Filtermaterial besteht. Durch die geeignete Auswahl von Testsubstanzen i und von Versuchsfiltren läßt sich daher hier wertvolle Erkenntnis gewinnen. In prägnanter Form lassen sich diese Zusammenhänge wie folgt darstellen:

Die selektive Retention eines Rauchinhaltsstoffes i durch einen Filter wird bestimmt durch seine *Verfügbarkeit* (ihrerseits abhängig vom *Dampfdruck* von i) und seine *Affinität* zum Filtermaterial.

Noch besser lassen sich die Verhältnisse in zeichnerischer Form überblicken. In den Abbildungen 1, 2 und 3 sind drei typische Fälle schematisch vereinfacht dargestellt. Die Kreise bedeuten dabei Rauchpartikel und die Punkte freie Molekeln einer definierten Substanz *i*. Es wird die vereinfachende Annahme gemacht, daß beim Durchgang des Rauches durch den Tabakstrang weder Rauchpartikel noch dampfförmige Substanz *i* zurückgehalten werden und daß der Filter die Hälfte der auftreffenden Rauchpartikel retiniert.

ABBILDUNG 1

Fall L:  
Filtration einer nicht-flüchtigen Substanz

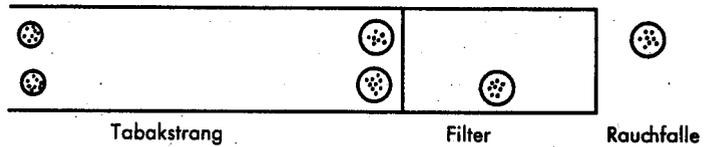


ABBILDUNG 2

Fall M:  
Filtration einer Substanz  
von mittlerer Flüchtigkeit

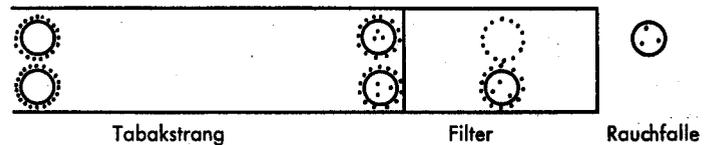
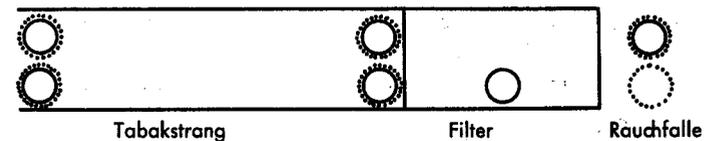


ABBILDUNG 3

Fall H:  
Filtration einer nicht-kondensierbaren Substanz



Zu *Abbildung 1*: Fall L einer extrem schwerflüchtigen Substanz *i* (Beispiel Scopoletin). Gleich hinter der Glutzone ist die Substanz schon quantitativ in der Partikelphase kondensiert. Im Filter ist sie für eine selektive Retention daher nicht mehr verfügbar, und eine mögliche Affinität zum Filtermaterial kann sich nicht auswirken. Die Substanz wird durch den Filter im gleichen Ausmaß reduziert wie die Partikelphase als Ganzes. (In Wirklichkeit ist die Retention noch etwas geringer als die der Partikelphase, da das im Filter zurückgehaltene Rauchkondensat nicht nur auf den Filter auftreffende vorgebildete Rauchpartikel in deren ursprünglicher Zusammensetzung, sondern auch noch zusätzlich aus der Dampfphase abgeschiedene Stoffe enthält.)

Zu *Abbildung 2*: Fall M einer Substanz *i* von „mittlerer“ Flüchtigkeit (Beispiel Phenol). Beim Auftreffen auf den Filter enthalten die Partikel schon einen gewissen Anteil der Substanz *i*. Die noch in der Dampfphase verfügbaren Molekeln der Substanz *i* können nun in Abhängigkeit von ihrer Affinität zum Filtermaterial vom Filter aufgenommen werden. Der Fall M betrifft Substanzen, deren Verfügbarkeit 0 bis 100% beträgt. Ist die Verfügbarkeit null, liegt der Grenzfall L vor: die Retention im Filter kann nicht höher sein als die Retention der Partikel als Ganzes. Ist die Verfügbarkeit dagegen 100%, sind Retentionen im Filter von 0 (Grenzfall H) bis 100% möglich. Unter günstigen Umständen (wenn der Rauch sehr nahe beim Filter erzeugt wird) ist das Phenol zu fast 100% verfügbar und kann in einem geeigneten Filter aus Celluloseacetat, zu dem das Phenol eine große Affinität hat, praktisch quantitativ retiniert werden.

Zu *Abbildung 3*: Fall H einer Substanz *i* von extrem hohem Dampfdruck (Beispiel Kohlenoxid). Diese Substanz kann weder in der Partikelphase des Rauches noch auf den Cigarettenmaterialien kondensieren. Obwohl sie zu 100% verfügbar ist, ist die Retention in einem physikalisch wirkenden Filter daher gleich null.

Diese Überlegungen beruhen auf extrem vereinfachten Voraussetzungen, weil der Mengenanteil der Substanz *i* im Rauch vernachlässigt wird. Es steht aber außer Zweifel, daß diesem Faktor eine gebührende Aufmerksamkeit geschenkt werden muß. Daraus folgt, daß der Dampfdruck allein als

Maßstab für die Verfügbarkeit einer Substanz nicht ausreicht, sondern daß der „relative Druck“, d. h. das Verhältnis  $p_p/p_s$  des vorhandenen Druckes  $p_p$  zum Sättigungsdruck (= Dampfdruck)  $p_s$ , aussagekräftiger ist. Der vorhandene Druck, d. h. der Gleichgewichtsdruck einer gegebenen Substanz  $i$  über der Partikelphase, ist nun allerdings nicht bekannt und kann praktisch auch kaum bestimmt werden. Wir ersetzen ihn durch den „Initialdruck“  $p_i$ , d. h. den Druck, den die Substanz ausüben würde, wenn sie vollständig im gasförmigen Zustand vorliegen würde. Der Quotient  $p_p/p_s$  wird damit  $p_i/p_s$  und ist nun eine Rechengröße ohne reelle physikalische Bedeutung im Unterschied zum „relativen Druck“, welcher aber nicht bestimmt werden kann. Aus Gründen der Anschaulichkeit verwenden wir den reziproken Wert dieses Quotienten und benennen den Ausdruck  $p_s/p_i$  den „Druckquotienten“. Der Druckquotient ist das Verhältnis des theoretisch höchstmöglichen Druckes einer Substanz  $i$  (d. h. ihres Dampfdruckes) zum praktisch höchstmöglichen Druck (d. h. zum Initialdruck) in der Dampfphase des Rauchs. Je höher der Wert dieses Quotienten, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß die betreffende Substanz  $i$  mehrheitlich oder vollständig in der Dampfphase vorliegt, d. h. verfügbar ist.

Ein Beispiel möge dies erläutern. Bei  $50^\circ\text{C}$  beträgt der Dampfdruck des Pyridins 71 und derjenige des Wassers 92 mm Hg. Man könnte versucht sein, daraus zu folgern, daß diese beiden Substanzen – gleiche Affinität zum Filter vorausgesetzt – im gleichen Ausmaß aus dem Rauch wegfiltriert werden. Tatsächlich trifft dies aber nicht zu, da in einem gegebenen Rauchvolumen etwa 500mal soviel Wasser wie Pyridin enthalten ist, wobei ein Teil des Wassers wegen des Überschreitens der Sättigungsgrenze auskondensiert und damit für die selektive Filtrierung nicht mehr verfügbar ist. Dies unterschiedliche Verhalten wird nun durch die Druckquotienten von ca. 2 für Wasser und ca.  $4 \cdot 10^8$  für Pyridin anschaulich gemacht.

Die Druckquotienten der anderen Testsubstanzen  $i$  sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Alle Berechnungen wurden für eine Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt. Selbstverständlich sind die mitgeteilten Dampfdrucke und Druckquotienten nur approximative Werte, da uns exakte Unterlagen für alle Berechnungen nicht zur Verfügung standen, und weil außerdem die  $p_i$ -Werte (d. h. die Ausbeuten an Substanzen  $i$  je Zigarette) in weiten Grenzen schwanken.

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1 Zigarettenmaterial

Typ American Blend Filter, Gesamtlänge 80 mm, Filterlänge 17 mm, Länge des Korkmundstückpapiers 21 mm, Durchmesser 8,0 mm. Zugwiderstand des Tabakstranges allein 52 mm WS. Zigarettenpapier vom Typ „combustible“ mit einer Luftdurchlässigkeit von  $25\text{ ml/cm}^2$  pro Minute bei einem Druckgefälle von 10 cm WS. Tabaknettogewicht pro Zigarette  $907 \pm 10\text{ mg}$  bei einem Wassergehalt von  $12,7\%$ . Vor dem Rauchen werden die Zigaretten mehrere Tage bei  $20^\circ\text{C}$  und  $60\text{--}65\%$  relativer Luftfeuchte konditioniert.

#### 3.2 Rauchfilter

*Versuche A:* Filterlose Vergleichszigaretten, bei denen der Acetatfilter aus dem Korkmundstück herausgezogen wird, ohne dieses wegzuschneiden.

*Versuche B:* Mit dem normalen Acetatfilter versehene Zigaretten. Zugwiderstand dieser Filter 48 mm WS.

*Versuche C:* Zwischen den Tabakstrang und den normalen Acetatfilter (wie B) wird ein leeres Kartonrohr von 51 mm Länge, 7,4 mm i. D. und 7,9 mm a. D. luftdicht eingesetzt.

*Versuche D:* Zwischen den Tabakstrang und den normalen Acetatfilter (wie B) wird ein leeres Pyrexrohr von 60 mm Länge, 6,0 mm i. D. und 8,0 mm a. D. luftdicht eingesetzt. Etwa zwei Sekunden vor dem Rauchzugbeginn wird das Rohr mit einer Gebläseflamme angeheizt; etwa eine Sekunde vor Zugende wird die Flamme wieder entfernt. Der Rauch wird dabei schätzungsweise auf etwa  $300^\circ$  erhitzt. Diese Versuche tragen die Bezeichnung D 2. Die Vergleichsversuche mit geheiztem Pyrexrohr, aber

ohne Filter, tragen die Bezeichnung D 1. Diese „Heißrohrtechnik“ verändert die Rauchzusammensetzung (Abb. 20) und führt in der hier beschriebenen primitiven Ausführung zu einer größeren Streuung der Versuchsergebnisse.

*Versuche E:* Filter aus Cellulosekrepp von 17 mm Länge und einem Zugwiderstand von 25 mm WS. Die Wirksamkeit dieses Filters für Rohkondensat (CC) ist etwa identisch mit derjenigen des Filters B.

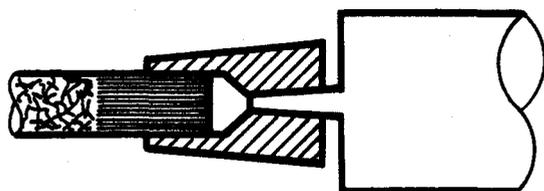
### 3.3 Rauchtchnik

CORESTA-Standardbedingungen: 1 Rauchzug von 35 ml Volumen und 2 Sekunden Dauer pro Minute. Nach 9 Rauchzügen ist eine Zigarette auf die Standardstummellänge von 23 mm abgeraucht. Werden 10 Rauchzüge genommen, ergibt sich eine Stummellänge von etwa 19 mm, d. h. verbleiben noch etwa 2 mm Tabakstrang.

*3.3.1 Rauchen auf der Maschine:* 10 Zigaretten werden gleichzeitig auf der in (4) beschriebenen Rauchmaschine abgeraucht, wobei eine Umdrehung der Revolverscheibe je einen Rauchzug pro Zigarette in die Rauchfalle abgibt. Als letztere dient ein Cambridge-Glasfaserfilter, welcher nach jeder Umdrehung der Revolverscheibe gewechselt wird. Für n Rauchzüge je Zigarette werden daher n Cambridge-Filter benötigt.

ABBILDUNG 4

Manuelles Abrauchen von Filtercigaretten



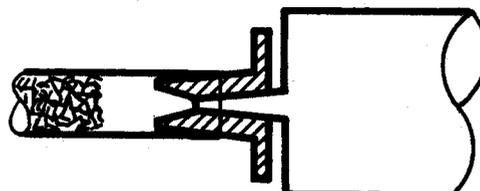
Zigarette

Injektionsspritze

Gummistopfen

ABBILDUNG 5

Manuelles Abrauchen von filterlosen Zigaretten



Zigarette

Injektionsspritze

Polyäthylenstopfen

*3.3.2 Rauchen mit einer Spezialvorrichtung:* Die Zigarette wird in einen speziellen Halter (Abb. 4 für Filterzigarette und Abb. 5 für filterlose Zigarette) eingesetzt, welcher mit einer 50-ml-Injektionsspritze verbunden ist. Innerhalb 2 Sekunden werden genau 35 ml Rauch in die Spritze eingezogen und in einen vorher evakuierten trockenen 500-ml-Rundkolben überführt (Abb. 6). Für jede Zugnummer wird eine Spritze und ein Kolben verwendet. Nach dem Abrauchen von 10 bis 14 Zigaretten in je 9 bis 10 Rauchzügen in 9 bis 10 Spritze-Rundkolben-Einheiten (wobei 4 Zigaretten gleichzeitig mit einer zeitlichen Staffelung von 15 Sekunden geraucht werden können) werden die Spritzen einzeln mit definierten Mengen geeigneter Lösungsmittel gespült und die Spülmittel in die zugehörigen Rundkolben überführt. Das im Einlaßrohr des Kolbens abgesetzte Rauchkondensat wird dabei quantitativ in den Kolben eingespült. Nachdem die Innenwandung des Kolbens mit dem Lösungsmittel abgespült ist, wird der Boden des Kolbens in ein Kühlbad von  $-30^{\circ}\text{C}$  getaucht, wobei noch in der Dampfphase enthaltene Substanzen (zum Beispiel Wasser und Pyridin) in das Lösungsmittel hinein kondensieren.

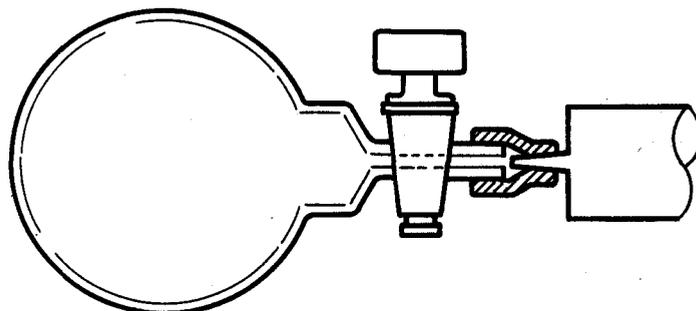


ABBILDUNG 6

Rauchfalle für Gesamtrauch

500 ml-Rundkolben

Gummischlauch Injektionsspritze

### 3.4 Analytische Bestimmungsverfahren

**3.4.1 Kohlenoxid (CO):** Die Zigaretten werden einzeln durch einen Cambridge-Filter in eine Injektionsspritze abgeraucht. Die 35 ml Rauchgas werden nach Zugnummern getrennt in vorher evakuierte PVC-Säcke eingeschleust. Nach dem Rauchen von 12 Zigaretten, wobei je 4 Zigaretten gleichzeitig um 15 Sekunden zeitlich gestaffelt abgeraucht werden können, werden die gesammelten Rauchgasmuster gaschromatographisch über eine Molekularsiebsäule 5-A auf Kohlenoxid untersucht.

**3.4.2 Feuchtes Rauchkondensat (CC):** Als Gewichtszunahme des Cambridge-Filters durch den niedergeschlagenen Rauch.

**3.4.3 Gesamtwasser (TW):** Manuelles Abrauchen nach 3.3.2 und Lösen des Rauches in 15 ml einer Mischung von 9 Vol. CCl<sub>4</sub> und 1 Vol. Methanol. Messung des Wassers durch Spektrophotometrie im nahen Infrarot gemäß (5).

**3.4.4 Pyridin (PY):** Manuelles Abrauchen nach 3.3.2 und Zugabe von 1 ml Eisessig in Spritze und Rundkolben, gefolgt von 15 ml einer Mischung von 2 Vol. Äthanol und 1 Vol. n-Hexan. Kühlen des Spülmittels auf -30° C, Aufwärmen auf Zimmertemperatur und Überführung in einen Nikotin-Destillationsapparat. Nachspülen von Spritze und Kolben mit zwei 5-ml-Portionen der Äthanol-Hexan-Mischung, die ebenfalls in den Destillationsapparat gegeben werden. Zugabe von 10 ml 1 n-Schwefelsäure, Vordestillation unter Verwerfen der ersten 100 ml Destillat, Zugabe von 20 ml 15%iger, mit Kochsalz gesättigter Natronlauge, und Destillation in einen 200-ml-Meßkolben, der schon 10 ml 1 n-Schwefelsäure enthält. Das PY wird in diesem Destillat nach einer speziellen kolorimetrischen Methode, die von *Asmus* et al. (1) entwickelt und von uns modifiziert wurde (7), bestimmt.

**3.4.5 Gesamtalkaloide als Nikotin (TA):**

Erste Methode: Im Destillat nach 3.4.4 mit dem Verfahren von *Willits* et al. (10).

Zweite Methode: Der Cambridge-Filter nach 3.4.2 wird in Gegenwart von 10 ml 1 n-Schwefelsäure vordestilliert: 100 ml Vordestillat werden über 1 ml 0,75 n-Natronlauge aufgefangen und für die Bestimmung des Phenols verwendet. Zugabe von 15 ml mit Natriumchlorid gesättigter 15%iger Natronlauge zum Cambridge-Filter und weiter destillieren in einen 200-ml-Meßkolben, der 10 ml 1 n-Schwefelsäure enthält. Fortfahren nach *Willits* et al. (10).

**3.4.6 Wasserdampfvlüchtige Phenole (PH):**

Erste Methode: Vordestillation der Cambridge-Filter nach 3.4.5 (2. Methode) und Bestimmung der Phenole nach *Lorentzen* und *Neurath* (3). Mit dieser Methode werden die para-substituierten Phenole nicht erfaßt. Vorgängig der Anwendung dieser Methode wurde nachgewiesen, daß die nach *Lorentzen* und *Neurath* bestimmbareren Phenole quantitativ im Cambridge-Filter zurückgehalten werden (Ausnahme: Versuche D).

Zweite Methode: (Für Versuche D). Manuelles Abrauchen in 500-ml-Rundkolben. Spritze und Kolben werden mit zwei 10-ml-Portionen 0,75 n-Natronlauge und drei 10-ml-Portionen Wasser ausgespült, die vereinigten Spüllösungen mit 10 ml 4 n-Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf in einen 500-ml-Meßkolben destilliert, der 1 ml 0,75 n-Natronlauge enthält. Ein 100-ml-Aliquot dieses Destillats wird für die Bestimmung des pH nach *Lorentzen* und *Neurath* [3] eingesetzt.

**3.4.7 Brenzcatechin (CA):** Der Cambridge-Filter (vom maschinellen Abrauchen) oder der 500-ml-Rundkolben (vom manuellen Abrauchen) wird mit Chloroform extrahiert und mit warmem Chloroform nachgewaschen. Die vereinigten Extrakte werden im Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur vorsichtig auf ein Volumen von etwa 5 ml eingedampft und quantitativ auf eine Chromatographie-säule aus Polyamidpulver überführt. Die Säule wird mit Chloroform beschickt, wobei der größte Teil des Kondensates zusammen mit dem Scopoletin eluiert wird. Das Brenzcatechin wird anschließend mit Äthylacetat eluiert und durch UV-Absorption bestimmt. Die diesbezügliche Methode wird noch publiziert.

**3.4.8 Scopoletin (SC):** Das Chloroform-Eluat aus der Polyamidsäule nach 3.4.7 wird durch Verteilung zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln gereinigt und erneut über Polyamid chromatographiert. Die quantitative Bestimmung erfolgt über eine spektrophotometrische Differenzmethode (8).

### 3.5 Anordnung der Versuche

Die analytischen Verfahren nach 3.4 gestatten die Bestimmung mehrerer Substanzen im gleichen Rauchmuster. In der Tab. 2 ist dargestellt, wie die Versuche tatsächlich durchgeführt wurden. Dazu ist zu bemerken, daß eine rationellere Anordnung zweifellos möglich gewesen wäre, aber deshalb nicht verwirklicht wurde, weil einige Verfahren erst im Verlauf der Versuche in eine endgültige Form gebracht werden konnten.

**Praktische Durchführung der Versuche**

**TABELLE 2**

Ver- suche	Maschinelles Abrauchen in den Cambridge-Filter			Manuelles Abrauchen in den Cambridge-Filter oder den 500-ml-Rundkolben			Gesamte Anzahl Cigaretten
	Bestimmung von	Anzahl der Versuche	Ciga- retten	Bestimmung von	Anzahl der Versuche	Ciga- retten	
A	CA + SC	2	30	CO	2	20	50
	CC + TA + PH	3	60	TW	1	10	70
				PY + TA	1	9	9
B	CC + TA + PH	2	30	TW	1	10	40
	CC + TA	2	40	PY + TA	1	12	52
	CC	1	20				20
	CA + SC	3	70				70
C	CC + TA + PH	1	20	TW + TA	1	10	30
	CC + CA + SC	2	40	TW + PY + TA	1	10	50
D1				CC	3	15	15
				TW + PY + TA	2	18	18
				PH	2	18	18
				CA + SC	2	30	30
D2				CC	4	20	20
				TW + PY + TA	2	24	24
				PH	2	24	24
				CA + SC	2	30	30
E	CC + TA + PH	2	40	TW + PY + TA	2	24	64
	CC + CA + SC	1	20				20
	CA + SC	1	20				20
Insgesamt verrauchte Cigaretten über alle Versuche A, B, C, D1, D2 und E:							668

### 3.6 Analytische Präzision

Die Tab. 3 gibt eine Zusammenstellung der Reproduzierbarkeit, die mit den verschiedenen analytischen Bestimmungsmethoden erreicht wurde. Die Abrauchmethodik als Streuquelle ist dabei nicht berücksichtigt. Gleichzeitig gibt die Tabelle Auskunft über die Richtigkeit der verwendeten Methoden.

### 3.7 Gekürzte Cigaretten

Die Versuche A (ohne Filter) und B (normaler Acetatfilter) werden auch mit um 36 mm Tabakstrang gekürzten Cigaretten durchgeführt. Mit dieser Maßnahme werden zwei Absichten verfolgt:

*Frischer und vorbeladener Acetatfilter (Abb. 7):* Die Rauchzüge Nr. 1 bis 4 auf den gekürzten Cigaretten werden, bezogen auf das hintere Cigarettenende, an der gleichen Stelle gezogen wie die Rauchzüge Nr. 7 bis 10 auf den Cigaretten normaler Länge. In beiden Fällen durchströmt der Rauch also den gleichen Cigaretteenteil im gleichen Abstand von der Glutzone, wobei im Fall der gekürzten Cigarette der Tabak- und Filterstrang jedoch um 6 Rauchzüge „frischer“ sind. Ein unterschiedliches Verhalten des Rauches gegenüber „vorbeladenen“, aber sonst äquivalenten Cigaretteenteilen sollte so aufgedeckt werden können.

Substanz i	Streubereich zwischen den 95%-Vertrauensgrenzen		Geschätzte Richtigkeit der analytischen Methode
	Absoluter Fehler pro Rauchzug pro Cigarette	Approx. relativer Fehler in %	
Kohlenmonoxid CO	± 0,03–0,04 mg	± 2 %	≈ 100 %
Gesamtwasser TW	± 0,05 mg	± 1,5 %	≈ 100 %
Feuchtkondensat CC	± 0,02 mg	± 0,5 %	–
Pyridin PY	± 0,06 µg	± 3 %	umfaßt alle Pyridinbasen
Gesamtalkaloide TA	± 0,007 mg	± 2 %	–
Flüchtige Phenole PH	± 0,2–0,5 µg	± 2,5 %	vgl. 3,46
Brenzcatechin CA	± 1 µg	± 3 %	brauchbar, gibt aber zu hohe Resultate
Scopoletin SC	± 0,05 µg	± 2 %	brauchbar bis gut

**Methodischer Fehler der analytischen Bestimmungsverfahren**

(ohne Berücksichtigung der vom Cigarettenmaterial und vom Abrauchen herrührenden Streuung)

*Filtration im Tabakstrang (Abb. 8):* In bezug auf die Verhältnisse in der Brennzzone und auf die Zusammensetzung des entstehenden Rauches sind dagegen die Rauchzüge Nr. 1 bis 4 sowohl in der langen als auch in der gekürzten Cigarette identisch, wenn man von einem kleinen Rauchvolumen-defizit in der langen Cigarette, herrührend von der Luftdurchlässigkeit des Cigarettenpapiers, absieht. Wenn der Rauch nun aber die lange Cigarette verläßt, hat er 36 mm mehr Weg im Tabakstrang zurückgelegt. Aus den Rauchaubeuten der filterlosen kurzen und langen Cigaretten läßt sich daher der Filtrationskoeffizient  $\mu_t$  in diesem 36 mm langen Stück Tabakstrang berechnen:

ABBILDUNG 7

Gekürzte Filtercigarette



$$\mu_t = \frac{2,303}{3,6} \log \frac{\text{Rauchaubeute } i \text{ der kurzen Cigarette}}{\text{Rauchaubeute } i \text{ der langen Cigarette}}$$

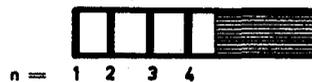


ABBILDUNG 8 Gekürzte filterlose Cigarette  
(Bestimmung von  $\mu_t$ )

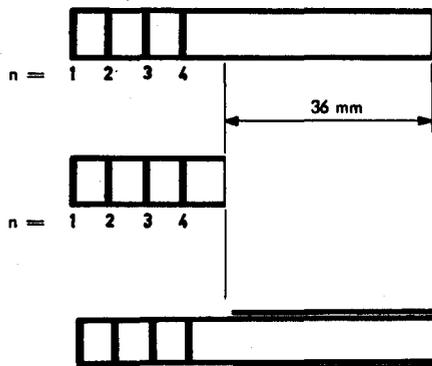


ABBILDUNG 9

Filterlose Cigarette mit luftundurchlässiger Hülle im hinteren Teil

#### 4. UMRECHNUNG DER VERSUCHSRESULTATE

Die Resultate werden in Form von Mengenausbeute je Substanz i und Rauchzugnummer erhalten. Die Tab. 4 enthält diese über alle Mehrfachversuche gemittelten Werte, die in den Abb. 11 bis 18 auch graphisch dargestellt sind. Eine anschauliche Interpretation der Versuchsergebnisse ist auf Grund dieser Darstellung aber nicht möglich, da der größte Teil der Information dabei nicht aufgedeckt wird. Die rechnerische Verwandlung der unmittelbaren experimentellen Daten kann daher nicht vermieden werden.

TABELLE 4

**Ausbeuten i an Feuchtkondensat (CC), Gesamtwasser (TW), Pyridin (PY),  
Gesamtalkaloiden (TA), flüchtigen Phenolen (PH), Brenzcatechin (CA) und Scopoletin (SC)  
pro Rauchzug pro Zigarette**

Zugnummer:		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Σ [1-9]
<b>Versuche A:</b> (Kein Filter)	CC [mg]	2,30	2,96	3,29	3,55	3,96	4,30	5,09	5,93	7,06		38,44
	TW [mg]	0,78	0,82	0,81	0,86	0,96	1,17	1,70	2,87	4,21		14,16
	PY [µg]	1,57	1,78	2,32	2,98	2,88	3,92	4,20	5,49	6,30	6,88	31,44
	TA [mg]	0,141	0,223	0,255	0,282	0,310	0,332	0,388	0,453	0,597		2,98
	PH [µg]	7,72	15,1	20,5	21,7	26,1	28,8	36,5	40,3	55,6		252,13
	CA [µg]	22,6	39,8	48,5	49,3	50,5	58,3	64,9	64,5	81,0		479,4
	SC [µg]	2,39	2,74	2,84	3,10	3,26	3,39	3,71	3,69	4,36		29,48
<b>Versuche B:</b> Cellulose- acetat- filter	CC [mg]	1,53	1,80	2,10	2,25	2,49	2,54	2,77	2,95	3,39		21,82
	TW [mg]	0,57	0,65	0,66	0,64	0,66	0,71	0,81	1,08	1,84		7,62
	PY [µg]	0,68	0,77	1,06	1,19	1,20	1,59	1,87	2,12	2,46	3,05	12,94
	TA [mg]	0,097	0,131	0,159	0,170	0,185	0,198	0,204	0,214	0,254		1,61
	PH [µg]	2,07	4,10	6,45	6,45	7,65	7,69	7,57	7,86	5,59		55,43
	CA [µg]	12,9	26,1	29,4	31,5	32,4	33,8	35,1	33,6	29,8	24,7	264,6
	SC [µg]	1,19	1,59	1,75	1,79	1,93	2,01	2,14	2,09	2,20	2,16	16,69
<b>Versuche C:</b> (Leeres Rohr zwischen Tabak- strang und Filter)	CC [mg]	1,33	1,73	1,97	2,18	2,23	2,38	2,59	2,78	3,17	3,82	20,35
	TW [mg]	0,56	0,71	0,63	0,65	0,77	0,78	0,79	0,87	1,26	1,63	7,02
	PY [µg]	0,25	1,08	1,38	1,33	1,30	1,58	1,74	2,31	2,58	2,96	13,55
	TA [mg]	0,079	0,127	0,146	0,161	0,166	0,179	0,186	0,201	0,229	0,226	1,47
	PH [µg]	2,89	5,71	7,11	7,94	8,85	8,85	10,09	9,35	9,18	6,95	69,97
	CA [µg]	11,2	24,2	28,1	29,5	29,8	31,3	31,8	33,3	34,6	36,9	253,8
	SC [µg]	1,11	1,46	1,74	1,79	1,91	2,03	2,16	2,23	2,52	2,52	16,95
<b>Versuche D1:</b> (Heißes Rohr, kein Filter)	CC [mg]	1,74	2,57	2,83	2,89	3,03	3,29	3,67	3,92	5,15	8,34	29,09
	TW [mg]	0,63	0,59	0,65	0,72	0,74	0,86	1,19	1,69	2,89	3,67	9,96
	PY [µg]	1,69	2,39	2,68	3,23	2,93	3,78	4,99	5,88	6,15	7,35	33,70
	TA [mg]	0,110	0,188	0,209	0,248	0,239	0,258	0,289	0,344	0,408	0,578	2,29
	PH [µg]	5,73	10,35	12,1	12,6	15,2	15,7	18,7	22,3	25,0	35,5	137,57
	CA [µg]	14,3	27,0	30,0	33,6	35,8	34,9	38,7	43,0	50,7	64,0	307,86
	SC [µg]	1,68	2,16	2,22	2,53	2,62	2,83	2,98	3,34	3,82	4,63	24,18
<b>Versuche D2:</b> Heißes Rohr zwischen Tabak- strang und Filter)	CC [mg]	1,36	1,59	1,73	1,93	2,04	2,11	2,13	2,55	2,74	3,43	18,18
	TW [mg]	0,75	0,84	0,87	0,88	0,87	0,92	1,07	1,19	1,69	2,35	9,08
	PY [µg]	0,93	1,05	1,36	1,51	1,69	2,03	2,22	2,94	3,67	4,49	17,39
	TA [mg]	0,089	0,132	0,153	0,150	0,155	0,170	0,175	0,176	0,204	0,191	1,40
	PH [µg]	1,48	2,74	3,89	4,17	4,13	4,29	5,15	5,53	4,90	4,23	36,28
	CA [µg]	7,1	11,5	12,2	14,3	16,1	15,7	18,9	18,6	18,4	14,0	132,72
	SC [µg]	1,05	1,44	1,59	1,53	1,71	1,73	1,94	2,12	2,21	1,91	15,32
<b>Versuche E:</b> (Cellulose- papier- filter)	CC [mg]	1,10	1,61	1,90	2,06	2,20	2,40	2,59	2,91	3,28	3,96	20,05
	TW [mg]	0,51	0,54	0,58	0,52	0,55	0,57	0,75	0,83	1,11	1,81	5,94
	PY [µg]	1,04	1,31	1,51	1,68	1,73	2,37	2,78	3,11	4,17	7,10	19,70
	TA [mg]	0,066	0,113	0,137	0,148	0,160	0,175	0,186	0,199	0,200	0,224	1,38
	PH [µg]	2,65	6,42	8,94	9,93	12,45	12,25	14,8	17,1	18,1	23,4	102,66
	CA [µg]	8,75	19,6	22,1	25,5	26,0	28,4	33,5	32,6	32,9	34,8	229,30
	SC [µg]	0,87	1,39	1,47	1,78	1,80	1,98	2,28	2,28	2,43	2,43	16,27

#### 4.1 Vom Filter zurückgehaltene Rauchmenge

Diese Größe ergibt sich durch Subtraktion der Rauchaussbeuten aus den Filtercigaretten B, C und E von den korrespondierenden Rauchaussbeuten aus der filterlosen Cigarette A. Für die Versuche D (Heizrohr vor dem Filter) wird die Differenz  $D_2 - D_1$  gebildet.

#### 4.2 Gehalt [i]

[i] mißt das Verhältnis der Ausbeute an Substanz i zur Ausbeute an Rohkondensat CC:

$$[i] = \frac{i}{CC}$$

Ist die Substanz i quantitativ im Rohkondensat enthalten (z. B. wenn  $i = SC, CA, TA$ ), so hat [i] die Bedeutung einer Konzentration. Es ist zu betonen, daß die Bezugsgröße CC aus konventionellen Gründen gewählt wird; grundsätzlich könnte jede andere Substanz auch verwendet werden. Eine

TABELLE 5

Gehalt [i] =  $\frac{i}{CC}$  der Substanz i bezogen auf Feuchtkondensat CC, in Prozent [%] oder Promille [ppt], im ungefilterten Rauch der Cigaretten A u. D1 u. im von den Filtern B, C, D2 u. E zurückgehaltenen Kondensat

Zugnummer:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\Sigma [1-9]$
<b>Versuche A:</b> TW [%]	33,9	27,6	24,5	24,1	24,2	27,1	33,5	48,5	59,6		36,84
Hauptstromrauch PY [ppt]	0,683	0,601	0,705	0,839	0,727	0,912	0,825	0,926	0,892		0,82
TA [%]	6,13	7,53	7,75	7,94	7,83	7,72	7,62	7,64	8,46		7,76
PH [ppt]	3,36	5,09	6,22	6,10	6,59	6,69	7,17	6,79	7,87		6,56
CA [ppt]	9,83	13,5	14,7	13,9	12,8	13,6	12,8	10,9	11,5		12,47
SC [ppt]	1,039	0,926	0,863	0,873	0,823	0,788	0,729	0,622	0,618		0,77
<b>Versuche B:</b> TW [%]	27,0	14,1	12,3	16,5	20,3	25,9	38,5	60,3	64,4		39,34
Im Filter zurückgehalten PY [ppt]	1,16	0,87	1,06	1,38	1,14	1,32	1,00	1,13	1,05		1,11
TA [%]	5,71	7,93	8,07	8,62	8,50	7,61	7,93	8,02	9,34		8,24
PH [ppt]	7,34	9,45	11,8	11,7	12,6	12,0	12,5	10,9	13,6		11,84
CA [ppt]	12,6	11,8	16,1	13,7	12,3	13,9	12,8	10,4	14,0		12,92
SC [ppt]	1,56	0,991	0,916	1,008	0,905	0,784	0,677	0,537	0,589		0,77
<b>Versuche C:</b> TW [%]	22,7	8,45	13,0	14,7	10,9	20,1	36,7	63,6	75,7		39,46
Im Filter zurückgehalten PY [ppt]	1,36	0,57	0,72	1,20	0,91	1,22	0,98	1,01	0,96		0,99
TA [%]	6,39	7,80	8,26	8,83	8,32	7,97	8,08	8,00	9,46		8,33
PH [ppt]	4,98	7,60	10,11	10,02	9,98	10,37	10,56	9,82	11,93		10,07
CA [ppt]	11,8	12,7	15,5	14,5	12,0	14,1	13,2	9,90	11,9		12,47
SC [ppt]	1,320	1,041	0,833	0,956	0,780	0,708	0,620	0,463	0,473		0,69
<b>Versuche D1:</b> TW [%]	36,4	23,0	22,9	24,9	24,3	26,0	32,5	43,2	56,0	44,0	34,22
Hauptstromrauch PY [ppt]	0,971	0,931	0,945	1,12	0,966	1,15	1,36	1,50	1,19	0,881	1,16
TA [%]	6,32	7,32	7,39	8,58	7,89	7,84	7,87	8,78	7,92	6,93	7,88
PH [ppt]	3,29	4,03	4,27	4,37	5,00	4,76	5,09	5,70	4,85	4,26	4,73
CA [ppt]	8,21	10,51	10,61	11,61	11,82	10,59	10,54	10,96	9,84	7,67	10,58
SC [ppt]	0,966	0,840	0,784	0,875	0,865	0,860	0,812	0,852	0,742	0,555	0,83
<b>Versuche D2:</b> PY [ppt]	2,01	1,37	1,20	1,79	1,25	1,48	1,80	2,14	1,03	0,58	1,50
Im Filter zurückgehalten TA [%]	5,53	5,71	5,09	10,21	8,49	7,46	7,40	12,26	8,47	7,88	8,15
PH [ppt]	11,18	7,77	7,45	8,81	11,13	9,64	8,79	12,26	8,32	6,37	9,28
CA [ppt]	18,9	15,9	16,2	20,0	19,9	16,3	12,9	17,8	13,4	10,2	16,05
SC [ppt]	1,657	0,735	0,573	1,041	0,919	0,932	0,675	0,891	0,668	0,554	0,81
<b>Versuche E:</b> TW [%]	22,7	20,9	16,2	22,6	23,2	31,2	38,3	67,8	82,0		44,72
Im Filter zurückgehalten PY [ppt]	0,442	0,348	0,583	0,872	0,653	0,816	0,568	0,788	0,563		0,64
TA [%]	6,25	8,15	8,49	8,99	8,52	8,26	8,08	8,41	10,50		8,68
PH [ppt]	4,23	6,40	8,29	7,88	7,76	8,69	8,66	7,68	9,92		8,13
CA [ppt]	11,5	15,0	19,0	16,0	13,9	15,7	12,6	10,6	12,7		13,60
SC [ppt]	1,271	1,004	0,986	0,886	0,829	0,742	0,572	0,467	0,511		0,72

Veränderung von [i] zeigt eine selektive Veränderung im Tabakrauch (d. h. eine Veränderung seiner Zusammensetzung) an. Umgekehrt ist ein unveränderter Wert [i] aber kein Beweis für eine unveränderte Zusammensetzung des Rauches.

In der Tab. 5 sind die [i]-Werte zusammengestellt.

#### 4.3 Relativer Gehalt [i]'

[i]-Werte umfassen je nach dem Gehalt der Substanz i im Rauch mehrere Größenbereiche und können zwischen den Substanzen daher nicht verglichen werden. Insbesondere der sehr instruktive graphische Vergleich wird dadurch praktisch unmöglich. Deshalb wird der relative Gehalt [i]' eingeführt, der definiert ist als das Verhältnis des lokalen Gehaltes [i]<sub>n</sub> im Rauchzug n zum mittleren Gehalt [i]<sub>Σ</sub> im gesammelten Rauch aller Rauchzüge Σ (Σ entspricht ausnahmslos 9 Rauchzügen):

$$[i]' = \frac{[i]_n}{[i]_\Sigma}$$

Relativer Gehalt [i]' =  $\frac{[i]_n}{[i]_\Sigma}$  der Substanz i im Feuchtkondensat CC

TABELLE 6

Zugnummer:		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Σ [1-9]
<b>Versuche A:</b> Hauptstromrauch	TW	0,919	0,749	0,664	0,654	0,656	0,735	0,908	1,315	1,618		1,000
	PY	0,835	0,735	0,862	1,026	0,889	1,115	1,009	1,132	1,091		1,000
	TA	0,791	0,971	1,000	1,024	1,010	0,996	0,983	0,986	1,091		1,000
	PH	0,512	0,776	0,948	0,930	1,005	1,020	1,093	1,035	1,200		1,000
	CA	0,788	1,078	1,182	1,114	1,022	1,087	1,022	0,872	0,920		1,000
	SC	1,355	1,208	1,125	1,138	1,073	1,028	0,951	0,811	0,806		1,000
<b>Versuche B:</b> Im Filter zurückgehalten	TW	0,687	0,359	0,312	0,420	0,515	0,657	0,977	1,532	1,638		1,000
	PY	1,039	0,783	0,951	1,237	1,027	1,189	0,902	1,016	0,940		1,000
	TA	0,693	0,963	0,980	1,046	1,032	0,924	0,963	0,974	1,134		1,000
	PH	0,620	0,790	0,995	0,989	1,061	1,011	1,054	0,919	1,151		1,000
	CA	0,975	0,914	1,242	1,059	0,952	1,077	0,993	0,802	1,079		1,000
	SC	2,025	1,288	1,191	1,310	1,177	1,019	0,880	0,698	0,766		1,000
<b>Versuche C:</b> Im Filter zurückgehalten	TW	0,575	0,214	0,330	0,373	0,275	0,508	0,930	1,612	1,918		1,000
	PY	1,374	0,573	0,723	1,216	0,922	1,234	0,995	1,020	0,967		1,000
	TA	0,767	0,936	0,992	1,060	0,999	0,957	0,970	0,960	1,136		1,000
	PH	0,495	0,755	1,004	0,995	0,991	1,030	1,049	0,975	1,185		1,000
	CA	0,942	1,017	1,239	1,159	0,960	1,127	1,062	0,794	0,957		1,000
	SC	1,906	1,503	1,203	1,380	1,126	1,022	0,895	0,669	0,683		1,000
<b>Versuche D1:</b> Hauptstromrauch	TW	1,065	0,673	0,670	0,727	0,710	0,760	0,949	1,262	1,637	1,286	1,000
	PY	0,838	0,804	0,816	0,965	0,834	0,992	1,172	1,294	1,030	0,760	1,000
	TA	0,802	0,928	0,937	1,089	1,000	0,995	0,999	1,113	1,005	0,879	1,000
	PH	0,696	0,852	0,903	0,924	1,057	1,007	1,076	1,204	1,024	0,900	1,000
	CA	0,776	0,993	1,003	1,097	1,117	1,001	0,996	1,036	0,930	0,725	1,000
	SC	1,162	1,011	0,943	1,053	1,041	1,035	0,977	1,023	0,893	0,668	1,000
<b>Versuche D2:</b> Im Filter zurückgehalten	PY	1,341	0,917	0,803	1,199	0,837	0,991	1,201	1,433	0,687	0,389	1,000
	TA	0,678	0,701	0,625	1,253	1,041	0,915	0,908	1,505	1,039	0,967	1,000
	PH	1,205	0,836	0,802	0,949	1,199	1,039	0,946	1,321	0,896	0,686	1,000
	CA	1,179	0,989	1,007	1,248	1,241	1,013	0,800	1,106	0,835	0,634	1,000
	SC	2,040	0,905	0,705	1,281	1,131	1,147	0,831	1,097	0,822	0,682	1,000
<b>Versuche E:</b> Im Filter zurückgehalten	TW	0,507	0,467	0,362	0,506	0,520	0,698	0,857	1,515	1,835		1,000
	PY	0,692	0,545	0,913	1,366	1,023	1,278	0,890	1,234	0,882		1,000
	TA	0,720	0,938	0,978	1,035	0,981	0,951	0,930	0,968	1,209		1,000
	PH	0,520	0,787	1,020	0,969	0,955	1,069	1,065	0,945	1,220		1,000
	CA	0,849	1,100	1,396	1,177	1,024	1,157	0,924	0,776	0,935		1,000
	SC	1,769	1,398	1,373	1,233	1,154	1,033	0,796	0,650	0,711		1,000

[i]<sub>n</sub> = Lokaler Gehalt im CC des n-ten Rauchzuges

[i]<sub>Σ</sub> = Mittlerer Gehalt im CC über alle 9 Rauchzüge

In der Tab. 6 sind die [i]'-Werte zusammengestellt. Aus den graphischen Vergleichen der Abb. 19 und 20 geht hervor, daß die Zusammensetzung des Rauches der filterlosen Cigarette sich von Zug zu Zug ändert. Der graphische Vergleich der [i]'-Werte des in den Cigarettenfiltern zurückgehaltenen Rauchanteils wird in den Abb. 24 bis 27 durchgeführt; aus diesen Bildern kann der allgemeine Schluß gezogen werden, daß ein künstlicher Filter die Rauchzusammensetzung ganz wesentlich verändern kann.

#### 4.4 Filtrationskoeffizient $\mu_t$ des Tabakstranges

Zur Berechnung von  $\mu_t$  vgl. Kapitel 3.7. Die  $\mu_t$ -Werte sind in Tab. 7 numerisch und in Abb. 21 graphisch dargestellt. Aus der Versuchsanordnung zu ihrer Ermittlung ergibt sich, daß nur die Rauchzüge 1 bis 4 erfaßt werden und nur die Filtration in den hinteren 36 mm Tabakstrang berücksichtigt ist.

TABELLE 7

#### Versuche mit gekürzten Cigaretten (36 mm Tabakstrang weggeschnitten)

Cigarettentyp:	A (ohne Filter)				B Celluloseacetat-Filter			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Zugnummer:								
Ausbeute	Im Hauptstromrauch				Im Hauptstromrauch			
CC [mg]	3,49	5,10	6,27		2,21	2,74	3,49	4,09
TW [mg]	1,67	2,66	3,92		0,82	1,29	2,28	
PY [ $\mu$ g]	2,31	3,57	4,15		0,92	1,26	1,98	
TA [mg]	0,189	0,335	0,471		0,128	0,191	0,220	
PH [ $\mu$ g]	9,37	21,8	46,1		2,95	4,36	3,42	
CA [ $\mu$ g]	25,2	51,5	68,4	90,8	16,4	27,0	25,4	20,7
SC [ $\mu$ g]	3,13	3,77	4,55	5,36	1,85	2,42	2,46	2,30
Gehalt [i]	Im Hauptstromrauch				Im vom Filter zurückgehaltenen Rauch			
TW [%]	47,9	52,2	62,5		66,4	58,1	59,0	
PY [ppt]	0,66	0,70	0,66		1,09	0,98	0,78	
TA [%]	5,42	6,57	7,51		4,77	6,10	9,03	
PH [ppt]	2,68	4,27	7,35		5,02	7,38	15,4	
CA [ppt]	7,22	10,10	10,91		6,88	10,38	15,5	
SC [ppt]	0,90	0,74	0,73		1,00	0,57	0,75	
Filtrationskoeffizient	$\mu_t$ im Tabakstrang				$\mu_f$ im Filter			
CC	0,115	0,151	0,179		0,268	0,366	0,344	
TW	0,175	0,286	0,324		0,418	0,426	0,318	
PY	0,107	0,193	0,162		0,542	0,612	0,435	
TA	0,081	0,113	0,171		0,228	0,331	0,449	
PH	0,054	0,102	0,226		0,680	0,946	1,530	
CA	0,030	0,072	0,096	0,170	0,253	0,379	0,583	0,870
SC	0,075	0,088	0,131	0,152	0,295	0,260	0,362	0,497
Selektivitätskoeffizient	$\Delta\mu_t$ im Tabakstrang				$\Delta\mu_f$ im Filter			
TW	+0,067	+0,135	+0,146		+0,140	+0,060	-0,026	
PY	-0,008	+0,042	-0,017		+0,274	+0,246	+0,091	
TA	-0,034	-0,038	-0,008		-0,040	-0,035	+0,105	
PH	-0,061	-0,049	+0,047		+0,412	+0,580	+1,186	
CA	-0,085	-0,079	-0,083		-0,015	+0,013	+0,239	
SC	-0,040	-0,063	-0,048		+0,027	-0,106	+0,018	

#### 4.5 Filtrationskoeffizient $\mu_f$ des Rauchfilters

Alle verwendeten Filter haben eine wirksame Länge von 17 mm (kleine Filtrations- und Sedimentationseffekte in den leeren Rohrstrücken der Filter C und D werden vernachlässigt). Der Filtrations-

koeffizient  $\mu_f$  berechnet sich daher nach der Formel:

$$\mu_f = \frac{2,303}{1,7} \log \frac{\text{Ausbeute i aus Cigarette ohne Filter}}{\text{Ausbeute i aus Cigarette mit Filter}}$$

Die  $\mu_f$  sind in Tab. 8 zusammengestellt und in Abb. 28 bis 31 graphisch dargestellt. Die Veränderung des  $\mu_f$  infolge der Beladung des Filters mit Rauchkondensat ist in Tab. 7 und Abb. 23 und 36 bis 41 dargestellt.

TABELLE 8

Filtrationskoeffizienten  $\mu_f$  für die Substanzen CC, TW, PY, TA, PH, CA und SC in den Filtern B (Celluloseacetat), C (leeres Rohr zwischen Tabakstrang und Acetafilter), D2 (Acetafilter, auf den erhitzter Rauch auftrifft) und E (Papierfilter)

Zugnummer:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\Sigma$ [1-9]
<b>Versuche B:</b>											
CC	0,240	0,293	0,264	0,268	0,272	0,310	0,358	0,411	0,432		0,333
TW	0,183	0,131	0,118	0,170	0,220	0,294	0,436	0,577	0,486		0,364
PY	0,493	0,493	0,461	0,540	0,515	0,531	0,477	0,560	0,553	0,478	0,523
TA	0,220	0,313	0,278	0,298	0,304	0,305	0,378	0,440	0,503		0,362
PH	0,775	0,766	0,679	0,713	0,722	0,776	0,925	0,962	1,352		0,892
CA	0,331	0,248	0,294	0,263	0,262	0,321	0,362	0,383	0,588		0,348
SC	0,409	0,320	0,285	0,322	0,308	0,308	0,324	0,335	0,402		0,334
<b>Versuche C:</b>											
CC	0,324	0,317	0,302	0,289	0,337	0,349	0,398	0,446	0,471		0,374
TW	0,195	0,079	0,142	0,159	0,129	0,236	0,455	0,703	0,707		0,412
PY	1,076	0,294	0,309	0,474	0,466	0,534	0,518	0,511	0,524	0,495	0,495
TA	0,340	0,332	0,329	0,329	0,369	0,362	0,434	0,477	0,564		0,413
PH	0,577	0,570	0,621	0,591	0,637	0,694	0,756	0,860	1,060		0,755
CA	0,412	0,293	0,321	0,303	0,311	0,366	0,420	0,389	0,501		0,374
SC	0,451	0,370	0,289	0,323	0,314	0,302	0,318	0,296	0,322		0,325
<b>Versuche D2:</b>											
CC	0,145	0,282	0,290	0,237	0,233	0,261	0,321	0,253	0,371	0,523	0,276
TW	-0,095	-0,207	-0,173	-0,119	-0,099	-0,043	+0,062	+0,209	+0,314	+0,263	+0,054
PY	0,352	0,484	0,401	0,447	0,322	0,366	0,476	0,408	0,302	0,290	0,389
TA	0,125	0,209	0,183	0,295	0,255	0,245	0,295	0,394	0,408	0,652	0,289
PH	0,783	0,782	0,667	0,653	0,764	0,762	0,759	0,821	0,958	1,245	0,785
CA	0,411	0,505	0,527	0,500	0,472	0,472	0,423	0,493	0,598	0,893	0,493
SC	0,276	0,238	0,196	0,297	0,252	0,290	0,252	0,267	0,322	0,522	0,268
<b>Versuche E:</b>											
CC	0,434	0,359	0,322	0,318	0,346	0,343	0,398	0,419	0,450		0,383
TW	0,255	0,251	0,194	0,294	0,329	0,419	0,488	0,732	0,785		0,511
PY	0,243	0,182	0,253	0,336	0,298	0,294	0,243	0,336	0,243		0,276
TA	0,449	0,398	0,364	0,381	0,390	0,378	0,434	0,485	0,645		0,450
PH	0,629	0,503	0,488	0,458	0,436	0,503	0,530	0,505	0,660		0,530
CA	0,558	0,417	0,461	0,390	0,390	0,423	0,390	0,402	0,530		0,434
SC	0,598	0,402	0,388	0,327	0,350	0,316	0,287	0,283	0,343		0,350

#### 4.6 Selektivitätskoeffizient $\Delta\mu_t$ des Tabakstranges

Als Maß für die selektiven Eigenschaften eines Filterelementes verwenden wir die Differenz  $\Delta\mu = \mu$  (Substanz i) -  $\mu$  (Rohkondensat CC). Ist das Filterelement ein Stück Tabakstrang, bezeichnen wir den Selektivitätskoeffizienten als  $\Delta\mu_t$ . Wie schon bei der Definition von [i] dient auch hier das Rohkondensat CC als Vergleichssubstanz. Die  $\Delta\mu_t$ -Werte sind in Tab. 7 numerisch und in Abb. 22 graphisch dargestellt.

#### 4.7 Selektivitätskoeffizient $\Delta\mu_f$ des Rauchfilters

Hier wird die Definition nach 4.6 sinngemäß auf ein künstliches Filterelement angewendet.  $\Delta\mu_f$  ist ein direktes Maß für die positive oder negative selektive Retention einer Substanz  $i$  durch einen Rauchfilter, wobei der Selektivitätskoeffizient des Rohkondensates CC Null beträgt. Die  $\Delta\mu_f$ -Werte sind in den Tab. 7 und 9 numerisch und in den Abb. 32 bis 35 und 42 bis 47 graphisch dargestellt.

TABELLE 9

Selektivitätskoeffizienten  $\Delta\mu_f$  für die Substanzen TW, PY, TA, PH, CA und SC in den Filtern B (Celluloseacetat), C (leeres Rohr zwischen Tabakstrang und Acetatfilter), D2 (Acetatfilter, auf den erhitzter Rauch auftrifft) und E (Papierfilter)

Zugnummer:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\Sigma$ [1-9]
<b>Versuche B:</b>											
TW	-0,057	-0,162	-0,146	-0,098	-0,052	-0,016	+0,078	+0,166	+0,054		+0,031
PY	+0,253	+0,200	+0,197	+0,272	+0,243	+0,221	+0,119	+0,149	+0,121		+0,190
TA	-0,020	+0,020	+0,014	+0,030	+0,032	-0,005	+0,020	+0,029	+0,071		+0,029
PH	+0,535	+0,473	+0,415	+0,445	+0,450	+0,466	+0,567	+0,551	+0,920		+0,559
CA	+0,091	-0,045	+0,030	-0,005	-0,010	+0,011	+0,004	-0,028	+0,156		+0,015
SC	+0,169	+0,027	+0,021	+0,054	+0,036	-0,002	-0,034	-0,076	-0,030		+0,001
<b>Versuche C:</b>											
TW	-0,129	-0,238	-0,160	-0,130	-0,208	-0,113	+0,057	+0,257	+0,236		+0,038
PY	+0,752	-0,023	+0,007	+0,185	+0,129	+0,185	+0,120	+0,065	+0,053		+0,121
TA	+0,016	+0,015	+0,027	+0,040	+0,032	+0,013	+0,036	+0,031	+0,093		+0,039
PH	+0,253	+0,253	+0,319	+0,302	+0,300	+0,345	+0,358	+0,414	+0,589		+0,381
CA	+0,088	-0,024	+0,019	+0,014	-0,026	+0,017	+0,022	-0,057	+0,030		0,000
SC	+0,127	+0,053	-0,013	+0,034	-0,023	-0,047	-0,080	-0,150	-0,149		-0,049
<b>Versuche D2:</b>											
TW	-0,240	-0,389	-0,463	-0,356	-0,360	-0,364	-0,191	-0,162	-0,057	-0,260	-0,222
PY	+0,207	+0,202	+0,111	+0,210	+0,089	+0,105	+0,155	+0,155	-0,069	-0,233	+0,113
TA	-0,020	-0,073	-0,107	+0,058	+0,022	-0,016	-0,026	+0,141	+0,038	+0,129	+0,013
PH	+0,638	+0,500	+0,377	+0,416	+0,531	+0,501	+0,438	+0,568	+0,587	+0,722	+0,509
CA	+0,266	+0,223	+0,237	+0,263	+0,239	+0,211	+0,102	+0,240	+0,227	+0,370	+0,217
SC	+0,131	-0,044	-0,094	+0,060	+0,019	+0,029	-0,069	+0,014	-0,049	-0,001	-0,008
<b>Versuche E:</b>											
TW	-0,179	-0,108	-0,128	-0,024	-0,017	+0,076	+0,090	+0,403	+0,335		+0,128
PY	-0,191	-0,177	-0,069	+0,018	-0,048	-0,049	-0,155	-0,083	-0,207		-0,107
TA	+0,015	+0,039	+0,042	+0,063	+0,044	+0,035	+0,036	+0,066	+0,195		+0,067
PH	+0,195	+0,144	+0,166	+0,140	+0,090	+0,160	+0,132	+0,086	+0,210		+0,147
CA	+0,124	+0,058	+0,139	+0,072	+0,044	+0,080	-0,008	-0,017	+0,080		+0,051
SC	+0,164	+0,043	+0,066	+0,009	+0,004	-0,027	-0,111	-0,136	-0,107		-0,033

#### 4.8 Bemerkung zu den graphischen Darstellungen

Es hat sich als notwendig erwiesen, die Kurvenzüge in den graphischen Darstellungen zu idealisieren. Das Ausmaß dieser Idealisierung wird durch die Breite der Kurvenstriche angedeutet. Um die Übersicht der Darstellung zu wahren, wurde auf das Einzeichnen der Meßpunkte verzichtet. Aus diesem Grund werden neben der graphischen Auswertung der Resultate gleichzeitig die numerischen Werte in Tabellenform mitgeteilt.

#### 4.9 Ausbeutekoeffizient $\beta$

Wir haben in einer früheren Arbeit (6) gezeigt, daß die Gesamtausbeute  $Q_{\Sigma n}$  an Rohkondensat CC, Alkaloiden TA und Kohlenoxid CO nach  $n$  Rauchzügen durch die Formel

$$Q_{\Sigma n} = Q_1 n^\beta$$

beschrieben werden kann, worin  $Q_1$  die Ausbeute des 1. Zuges und  $\beta$  den Ausbeutekoeffizienten darstellen. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, für welche weiteren Substanzen  $i$  die Formel gültig ist. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tab. 12 dargestellt und werden im Kapitel 5,8 besprochen.

## 5. DISKUSSION DER RESULTATE

Die komplexe Versuchsanlage (drei Variablen zu je 6, 7 und 9 Stufen) läßt eine vollständige Diskussion der Resultate nicht zu, sondern zwingt zu einer vernünftigen Beschränkung auf die wesentlichsten Ergebnisse. Als wesentlich gelten dabei jene Informationen, welche die im Kapitel 2 umrissene Arbeitshypothese auszuweiten und zu vertiefen gestatten.

### 5.1 Verhalten des Kohlenoxids (CO)

CO ist ein permanentes Gas und gehört daher zum Fall H einer Substanz von extrem hohem Dampfdruck (Abb. 3). Es wird erwartet, daß CO weder vom Tabakstrang noch vom Rauchfilter aus dem Rauchstrom retiniert wird. Die Versuche bestätigen diese Erwartung: Sowohl die filterlose Cigarette A als auch die Filtercigarette B geben bei einer bestimmten Zugnummer praktisch identische CO-Ausbeuten. (Tab. 10 und Abb. 11.)

Kohlenmonoxid (CO) in Milligramm pro Rauchzug pro Cigarette

TABELLE 10

Zugnummer:	Ungekürzte Cigarette										$\Sigma[1-9]$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Cig. A (ohne Filter)	1,47	1,37	1,51	1,70	1,81	1,73	1,71	2,08	1,92	2,21	15,30
Cig. B (Acetatfilter)	1,34	1,15	1,50	1,60	1,76	1,87	1,74	1,92	2,18	2,20	15,06
Zugnummer:	Ungekürzte Cigarette; Papierhülle auf 36 mm Länge mit Klebeband abgedeckt (Abb. 9)					Um 36 mm gekürzte Cigarette					
	1	2	3	4	$\Sigma[1-3]$	1	2	3	4	$\Sigma[1-3]$	
Ohne Filter	—	—	—	—	—	2,19	2,32	2,44	2,40	6,95	
Acetatfilter	2,31	2,16	2,39	2,63	6,86	2,20	2,26	2,24	—	6,70	

Es bestätigt sich erneut, daß die CO-Ausbeute mit der Zugnummer ansteigt. Da die Filtration des CO im Tabakstrang und im Filter erwiesenermaßen für diesen Anstieg nicht verantwortlich gemacht werden kann, haben wir früher angenommen, daß die bei den ersten Rauchzügen noch nicht voll ausgebildete Brennzonen weniger CO produziere. Beim Abrauchen der gekürzten Cigarette haben wir nun jedoch schon beim ersten Rauchzug ebensoviel CO erhalten wie von den letzten Rauchzügen der normallangen Cigarette (Tab. 10); die obige Vermutung ist damit widerlegt. Der Anstieg der CO-Ausbeute mit der Zugnummer kann also nur deshalb stattfinden, weil ein Teil des bei den ersten Rauchzügen produzierten CO verlorenggeht, bevor der Rauch die Cigarette verläßt. Dieser Verlust kann logischerweise nur durch das Cigarettenpapier erfolgen.

Ein Versuch mit einer Cigarette, deren Hülle teilweise mit luftundurchlässigem Selbstklebeband abgedeckt ist (Abb. 9), bestätigt diese Hypothese: Die CO-Ausbeute in den ersten Rauchzügen ist bei dieser Cigarette identisch mit den CO-Ausbeuten der gekürzten Cigarette und der letzten Rauchzüge der normalen Cigarette (Tab. 10). Der CO-Verlust kann im Zusammenhang mit der porösen Papierhülle nun so erklärt werden, daß man annimmt, die 35 ml Rauchvolumen, die der Cigarette entnommen werden, beständen zu einem beträchtlichen Anteil aus Luft, welche durch das poröse Papier in den Rauchstrom eingesogen wird. Die Rechnung zeigt aber, daß beim ersten Rauchzug zum Beispiel diese Luftbeimischung nur etwa 7% des Endvolumens von 35 ml beträgt,

während der gemessene CO-Verlust 35 % erreicht. Daraus folgt, daß rund 28 % des im ersten Rauchzug enthaltenen CO durch die Papierhülle entweichen, obwohl in der Zigarette ein mittlerer Unterdruck von etwa 50 mm WS herrscht. Eine CO-Bilanz für den ersten Rauchzug ist in Tab. 11 dargestellt.

	mg CO insgesamt	% CO bezogen auf die CO-Aus- beute im letz- ten Rauchzug	Aufteilung des CO- Verlustes (%)
Ausbeute im letzten Rauchzug	2,15	100	—
Ausbeute im ersten Rauchzug	1,40	65	—
Gesamter Verlust im ersten Rauchzug	0,75	35	100
Teilverlust infolge Volumendefizit	0,15	7	20
Teilverlust infolge CO-Diffusion durch das Zigarettenpapier	0,60	28	80

Dieses besondere und unerwartete Verhalten des CO führt zu zwei Schlußfolgerungen: Einerseits zeigt es die große praktische Bedeutung des Faktors „Zigarettenpapier“ auf, und andererseits ist es von grundsätzlicher Bedeutung, insofern als andere Rauchsubstanzen das gleiche Verhalten in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße auch zeigen müssen.

TABELLE 11

**CO-Bilanz im ersten Rauchzug**

5.2 Verhalten des Pyridins (PY)

Das PY hat einen hohen Dampfdruck (71 mm Hg bei 50° C) und vor allem einen großen Druckquotienten (etwa 4000 im Mittel über alle Rauchzüge). Daraus kann auf eine praktisch quantitative Verfügbarkeit dieser Substanz in allen Rauchzügen geschlossen werden (Fall M, Abb. 2, mit Tendenz zu Fall H, Abb. 3).

In der filterlosen Zigarette steigt die PY-Ausbeute von Zug zu Zug etwas stärker an als die CC-Ausbeute (Abb. 19). Die Retention des PY in Tabakstrang und Filter in Abhängigkeit von der Zugnummer muß aber nicht im gleichen Sinn erfolgen, da dank der Verfügbarkeit des PY seine Affinität zum Filtermaterial der entscheidende Faktor ist. Tatsächlich ist nun aber der Filtrationskoeffizient  $\mu_f$  im Tabak für CC und PY etwa gleich (Abb. 21), d. h. der Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_f$  für PY nahezu Null (Abb. 22): der Tabak selber hat also nur eine mäßige Affinität zum PY. Die Affinität des Papierfilters E ist noch geringer, was durch einen negativen Selektivitätskoeffizienten  $\Delta\mu_f$  zum Ausdruck kommt (Abb. 35). Der Acetatfilter B hat dagegen eine bemerkenswerte, wenn auch nicht sehr große, Affinität zum PY (Abb. 28 und 32).  $\mu_f$  und  $\Delta\mu_f$  ändern sich überdies beim Übergang von Filter B zu Filter C (Zwischenraum zwischen Acetatfilter und Tabakstrang) kaum (Abb. 29 und 33), da die Verfügbarkeit des PY so groß ist, daß sie durch diese Verlängerung des Rauchweges keine meßbare Einbuße erleidet. Wird das leere Rohr aber erhitzt (Versuche D), so stellen wir einen Verlust an Filtrationswirksamkeit fest (Abb. 30 und 34). Da die ohnehin schon große Verfügbarkeit des PY beim Erhitzen des Rauches höchstens noch weiter vergrößert wird, kann sich dieser Wirksamkeitsverlust nur durch eine Einbuße an Affinität erklären. Der gleiche Effekt wird überdies bei den letzten Rauchzügen offenbar, aus denen das PY von allen Filtern weniger selektiv retiniert wird als aus den ersten Rauchzügen (Abb. 32 bis 35). Die gleiche Beobachtung machten Williamson und Allman (9) am Beispiel der Retention von Acetaldehyd, Isopren und Aceton in Adsorptionsfiltern, wobei sogar ein Verlust von schon adsorbierter Substanz festgestellt wurde. Dieser Befund überrascht nicht, da hoher Dampfdruck (d. h. große Verfügbarkeit) gleichbedeutend ist mit schlechter Kondensierbarkeit (d. h. niedriger Affinität).

In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, daß ein frischer Acetatfilter zum PY mehr Affinität hat als ein gleicher, mit Rauch von den ersten sechs Rauchzügen beladener Filter (Abb. 37).

5.3 Verhalten des Gesamtwassers (TW)

Das Wasser hat einen mit demjenigen des Pyridins vergleichbaren Dampfdruck von 92 mm Hg bei 50° C. Der mittlere Druckquotient 2 ist jedoch 200mal kleiner als der Druckquotient des Pyridins und zeigt an, daß mindestens ein Teil des Wassers beim Verlassen der Zigarette in der Partikelphase kondensiert sein muß. Die Affinität der Filtermaterialien wird sich also nur auf einen Teil des TW auswirken können (Fall M, Abb. 2).

Aus der Abb. 13 folgt, daß die Ausbeute an TW in den letzten Rauchzügen außerordentlich stark ansteigt, während sie in den ersten Rauchzügen proportional zum CC geringer ist als bei den anderen Substanzen (Abb. 19). Dieses Verhalten läßt sich wie folgt erklären: Sobald der Rauch nach dem Verlassen der Glutzone abgekühlt ist, muß ein Teil des TW infolge des niederen Druckquotienten auskondensieren, zum Teil auf Kondensationskeimen und Partikeln im Rauch selber, zum Teil auf dem Tabak. Daß die Kondensation des TW auf dem Tabak in größerem Ausmaß erfolgt als diejenige der anderen Rauchinhaltsstoffe, ergibt sich aus den Abb. 21 und 22: von allen geprüften Substanzen wird TW vom Tabak am stärksten retiniert. Der die Cigarette verlassende Rauch ist daher an TW relativ arm. Mit steigender Zugnummer wird nun aber der Tabakstrang kürzer und die verfügbare Kondensationsfläche kleiner, während vorher abgeschiedenes TW zusätzlich in den Rauchstrom verdampft. Denn im Gegensatz zu der Mehrzahl der anderen Rauchinhaltsstoffe erleidet das Wasser bei der Wiederverdampfung keine chemische Änderung. Das ist mit ein Grund, weshalb der Anstieg der TW-Ausbeute in den hinteren Rauchzügen derart kraß ist.

Die Interpretation der Filterwirkung auf das TW wird nun dadurch erschwert, daß mengenmäßig vergleichbare Anteile Wasser sich in beiden Rauchphasen befinden, wobei nur das dampfförmig verfügbare Wasser selektiv retiniert werden kann. Aus der Ähnlichkeit der Gehaltskurven im ungefilterten Rauch (Abb. 19) und im Kondensat, das in den Filtern zurückgehalten wird (Abb. 24, 25 und 27), muß nun aber geschlossen werden, daß das TW etwa verhältnismäßig zur auf den Filter auftreffenden Konzentration retiniert wird. Der „Kondensationsdruck“ des dampfförmigen Wassers ist so groß, daß spezifische Affinitätseigenschaften der Filtermaterialien nicht oder nicht signifikant hervortreten. Grundsätzlich wäre es zwar möglich, die Gasphase des Rauches über einen geeigneten Filter bis zum Gleichgewichtsdruck des Wassers (d. h. unter den Dampfdruck des Wassers) auszutrocknen; die hier beschriebenen Filter haben aber dafür weder die notwendigen Materialeigenschaften noch eine genügende Kapazität.

Aus diesen Gründen findet sich das typische Kurvenbild der Abb. 19 nicht nur in den Gehaltskurven des in den Filtern zurückgehaltenen Kondensates wieder, sondern auch bei den Kurven, welche die Abhängigkeit des Filtrationskoeffizienten  $\mu_f$  von der Zugnummer darstellen (Abb. 28, 29 und 31). Schließlich findet sich das gleiche Bild noch bei den Selektivitätskurven Abb. 32, 33 und 35, aus denen eine geringe Überlegenheit des Papierfilters E gegenüber den Acetatfiltern B und C abgeleitet werden kann. Es fällt hier übrigens noch auf, daß der Selektivitätskoeffizient vom 8. zum 9. Rauchzug signifikant abfällt: dieses Verhalten wurde beim PY bereits diskutiert. Aus den Abb. 36 und 42 kann mit einiger Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß ein frischer Acetatfilter B das TW weniger selektiv retiniert als ein schon mit Rauchkondensat beladener Acetatfilter.

#### 5.4 Gesamtalkaloide als Nikotin (TA)

Wie das PY ist Nikotin eine – allerdings etwas stärkere – Base. Die rein chemischen Affinitäten der beiden Substanzen sind sich daher zweifellos ähnlich. Die beiden Substanzen unterscheiden sich jedoch ganz beträchtlich im Dampfdruck und vor allem im Druckquotienten, welcher für Nikotin nur etwa 0,5 beträgt. (Die Möglichkeit einer Salzbildung, welche den Druckquotienten noch weiter herunterdrückt, wird hier nicht berücksichtigt.) Das Nikotin kann daher in der Dampfphase praktisch gar nicht mehr verfügbar sein, wenn der Rauch auf den Filter trifft, und eine bemerkenswerte selektive Retention des Nikotins kann nicht erwartet werden.

Die Versuchsergebnisse bestätigen diese Erwartung: Der Gehalt des CC an TA ändert sich über die Rauchzüge praktisch nicht (Abb. 19); das gleiche trifft für die Zusammensetzung des in den verschiedenen Filtern zurückgehaltenen Kondensates zu (Abb. 24–27); die Filtrationskoeffizienten  $\mu_f$  für TA und CC decken sich annähernd für alle Zugnummern (Abb. 28–31), d. h. die Selektivitätskoeffizienten  $\Delta\mu_f$  liegen praktisch auf der Nulllinie (Abb. 32–35). Die Filtermodifikationen C (leeres Rohr zwischen Tabakstrang und Acetatfilter) und D (Rauch vor dem Auftreten auf den Acetatfilter erhitzt) verändern die Verfügbarkeit der TA im Vergleich zum Originalfilter B nicht, und dieser verhält sich gleich wie der Papierfilter E. Wir beobachten lediglich eine geringe Erhöhung der Retention nach dem 8. Rauchzug, woraus wir eine gewisse Verfügbarkeit der TA ableiten. Aus den Abb. 38 und 44 läßt sich diese Beobachtung dahingehend ausweiten, daß ein mit Rauchkondensat vorbeladener Filter für (verfügbare) TA etwas mehr Affinität zeigt als ein frischer Filter. In bezug auf die Retention auf dem Tabakstrang verhalten sich die TA etwa gleich wie das CC (Abb. 21 und 22).

Die TA gehören daher in bezug auf ihr Verhalten zum Fall L (Abb. 1), mit einer leichten Tendenz zu Fall M (Abb. 2) bei den letzten Rauchzügen.\*

#### 5.5 Verhalten der wasserdampfvlüchtigen Phenole (PH)

Von den in diese Untersuchung einbezogenen drei phenolischen Substanzen hat das Phenol den höchsten Dampfdruck (2 mm Hg bei 50° C) und den größten Druckquotienten (16). Es kann daher erwartet werden, daß der größte Teil des Phenols in der Dampfphase des Rauches verfügbar ist, wobei aber der absolut gemessen noch niedrigere Druckquotient die schon lange bekannte Erfahrung begründet, warum das Rauchphenol leicht kondensiert und sich besonders gut aus dem Rauchstrom selektiv entfernen läßt, wenn ein geeignetes Filtermaterial verwendet wird. Das Phenol ist daher ein typischer Fall M (Abb. 2).

Das Verhalten des Phenols ist heute zur Genüge bekannt, so daß eine kurze Diskussion der Versuchsergebnisse ausreicht. Aus der Abb. 19 ergibt sich, daß mit zunehmender Zugnummer die PH-Ausbeute schneller ansteigt als die CC-Ausbeute. Ein vergleichbarer Anstieg, jedoch steiler in den letzten Zügen, wird im PH-Gehalt des in den Rauchfiltern zurückgehaltenen CC beobachtet; die [i]-Werte der Abb. 24–27 sind hier aber weniger eindrucklich als die [i]-Werte der Tab. 5. Es zeigt sich hier nämlich, daß der PH-Gehalt des CC in den Acetatfiltern B und C viel größer ist als im Hauptstromrauch der filterlosen Zigarette A und im Papierfilter E. Die Überlegenheit der Acetatfilter, beruhend auf einer ausgeprägten Affinität zum Phenol, kommt in den Filtrationskoeffizienten  $\mu_f$  (Abb. 28–31) und den Selektivitätskoeffizienten  $\Delta\mu_f$  (Abb. 32–35) besonders gut zur Erscheinung.

Zwei Beobachtungen verdienen besondere Aufmerksamkeit. Die Tatsache, daß der Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_f$  mit der Zugnummer steil ansteigt, läßt sich nur mit einer Zunahme der Verfügbarkeit des PH erklären; denn die Affinität des frischen Acetatfilters für PH ist größer als diejenige des schon mit Rauch beladenen Filters (Abb. 39 und 45). Umgekehrt beruht der Abfall des Selektivitätskoeffizienten beim Übergang vom Acetatfilter B auf den vom Tabakstrang durch einen leeren Raum getrennten Acetatfilter C auf einer Verminderung der Verfügbarkeit des PH. Das empfindliche Ansprechen der PH-Retention auf diese beiden Versuchsvariablen steht sehr wahrscheinlich im unmittelbaren Zusammenhang mit dem „kritischen“ Druckquotienten des Phenols von 16, wenn man von der ausgezeichneten Affinität des Phenols zum Celluloseacetat absieht. Wir wagen daher, die Vermutung auszusprechen, daß Rauchinhaltsstoffe mit einem Druckquotienten von etwa 10 bis 100 sich in ähnlichem Maß wie das Phenol absorptiv aus dem Tabakrauch filtrieren lassen, wenn sie eine große Affinität zum Filtermaterial aufweisen.

#### 5.6 Verhalten des Brenzcatechins (CA)

Der Dampfdruck des Brenzcatechins ist etwas niedriger als derjenige des Nikotins und der Druckquotient etwas höher; der Unterschied ist so gering, daß von beiden Substanzen ein ähnliches Verhalten erwartet wird, obwohl das Nikotin alkalisch und das Brenzcatechin sauer reagiert; denn die Verfügbarkeit ist in beiden Fällen sehr klein. Die Versuchsergebnisse entsprechen dieser Erwartung; das Brenzcatechin ist wie das Nikotin ein Fall L (Abb. 1) mit einer leichten Tendenz zu Fall M (Abb. 2).

Vom Tabak selber wird CA weniger stark retiniert als CC (Abb. 21 und 22).

In seinen Affinitätseigenschaften verhält sich CA wie PH. So wird es aus dem Rauch der letzten Züge, worin es noch teilweise verfügbar ist, von Acetatfilter B positiv selektiv retiniert (Abb. 32), obwohl es zu einem frischen Acetatfilter mehr Affinität hat als zu einem mit Rauch vorbeladenen Filter (Abb. 40 und 46). Bedeutungsvoll ist nun jedoch die Beobachtung, daß im Filter C dieser Effekt verschwindet (Abb. 33): beim Durchgang durch das dem Filter vorgesezte leere Rohr kondensiert alles CA in die Partikelphase und ist beim Auftreffen auf den Filter nicht mehr verfügbar.

Besonders eindrucksvoll ist in diesem Zusammenhang der Ausgang der Versuche D. Beim Erhitzen des Rauches knapp vor dem Filter gelingt es, einen beträchtlichen Anteil des CA zu verflüchtigen, d. h. verfügbar zu machen. Da sich CA bezüglich seiner Affinität zum Acetatfilter nun offenbar ähn-

\* Anmerkung bei der Korrektur: G. Lipp hat in den „Beiträgen zur Tabakforschung“ 3 (1965) 109 inzwischen dargestellt, daß auch das Nikotin durch einen Acetatfilter positiv selektiv retiniert wird, wenn der Tabak einen alkalischen Rauch erzeugt. Da bei unseren Versuchen diese Beobachtung nicht gemacht wurde, müssen wir schließen, daß hier das Nikotin praktisch überhaupt nicht als freie Base im Rauch vorhanden ist.

lich verhält wie PH, wird die Vergrößerung der Verfügbarkeit als positiv selektive Retention sichtbar: während die Selektivitätskoeffizienten  $\Delta\mu_f$  für CA in den Versuchen B und C (Abb. 32 und 33) praktisch mit der Nulllinie zusammenfallen, liegen sie im Versuch D (Abb. 34) signifikant höher. Das CA nimmt in diesem Fall eine mittlere Stellung zwischen SC und PH ein.

Das Nikotin zeigt diesen Effekt nicht, obwohl es in bezug auf Dampfdruck und Druckquotient dem Brenzcatechin benachbart ist. Dieser Befund läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Verfügbarkeit der im sauren Rauch salzartig gebundenen Alkaloide durch mäßiges Erhitzen des Rauches nicht erhöht wird, während durch starkes Erhitzen ein chemischer Zerfall eintritt. Ein Indiz für diese Möglichkeit liefert der erhöhte Pyridingehalt des erhitzten Rauches (Abb. 20) und dessen geringere Ausbeute an TA (Abb. 15, Kurven A und D 1). Dazu kommt, daß die Affinität der (verfügbaren) TA zur Acetatfaser zweifellos geringer ist als jene des CA.

### 5.7 Verhalten des Scopoletins (SC)

Das Scopoletin ist ein Vertreter jener Rauchinhaltsstoffe, die praktisch nicht flüchtig sind und deshalb auch nur in sehr kleiner Menge im Tabakrauch vorkommen. Weder der Dampfdruck noch der Druckquotient des Scopoletins sind bekannt; beide sind aber zweifellos sehr klein. Chemisch darf Scopoletin zu den Phenolen gezählt und in seinem Verhalten daher mit PH und CA verglichen werden.

Beim Betrachten der Abb. 19 fällt auf, daß der SC-Gehalt des Rohkondensates mit zunehmender Zugnummer abnimmt. SC verhält sich in dieser Beziehung von allen übrigen geprüften Rauchinhaltsstoffen verschieden. Sein Fall (Fall L, Abb. 1) verdient daher eine besondere Diskussion.

Als sehr schwer flüchtige Substanz kondensiert das SC beim Abkühlen des nativen Tabakrauches sehr rasch und nimmt an der Bildung der Partikelphase teil. Schon gleich hinter der Glutzone ist es deshalb nicht mehr verfügbar. Die flüchtigeren Rauchinhaltsstoffe kondensieren erst später, und zwar sowohl auf dem Tabak und dem Papier, als auch in der vorgebildeten Partikelphase, wobei die spezifischen Affinitäten eine wesentliche Rolle spielen. Je länger der Weg des Rauches durch die Zigarette, desto mehr leichter flüchtige Rauchsubstanzen kondensieren auf dem Tabak selber, und desto weniger derartige Stoffe werden in die Rauchfalle gelangen. Diese letztere hat nun die Fähigkeit, auch solche Substanzen zu kondensieren, welche den Tabakstrang in noch verfügbarer Form verlassen (Beispiel PH). Derartige Stoffe tragen zur Gesamtausbeute an CC einen entscheidenden Mengenanteil bei, der auf Grund der eben geführten Diskussion um so größer wird, je mehr sich der Weg des Rauches im Tabakstrang verkürzt, d. h. je mehr die Zugnummer zunimmt. Diese zur Ausbeute an SC mehr als proportionale Zunahme der leichter flüchtigen Ballaststoffe in der Rauchfalle erklärt die Abnahme der SC-Konzentration im CC der filterlosen Zigarette (Abb. 19).

Wird die Rauchfalle durch einen Zigarettenfilter ersetzt, so ändert sich an der Betrachtungsweise grundsätzlich nichts. Gegenüber der Rauchfalle ist der Filter allerdings weniger wirksam; daher retiniert er die noch verfügbaren, kondensierbaren Substanzen nicht quantitativ wie die Rauchfalle, sondern in Abhängigkeit von den spezifischen Affinitäten. Der Rauch, der einen langen Weg zurückgelegt hat, wenn er auf den Filter trifft, enthält proportional weniger verfügbare, aber im Filter kondensierbare Substanzen als der Rauch, der unmittelbar vor dem Filter erzeugt wird. In beiden Fällen enthält der den Filter verlassende Rauch jedoch einen etwa konstanten Anteil an im Filter nicht kondensierbaren Stoffen, die nun in der Rauchfalle niedergeschlagen werden. Diese Situation führt zu einer Verflachung der [SC]-Zugnummer-Abhängigkeit in der Rauchfalle, und umgekehrt zu einer steileren Abhängigkeit des SC-Gehaltes von der Zugnummer im CC, das im Zigarettenfilter retiniert wird. Die Abb. 24–27 bestätigen diese Erwartung und zeigen ferner, daß die spezifischen Materialeigenschaften des Filters dabei eine untergeordnete Rolle spielen.

Da auf Grund dieser Überlegungen nun feststeht, daß das SC im Zigarettenfilter mit zunehmender Zugnummer proportional weniger retiniert wird als das CC, folgt logischerweise, daß der Verlauf der  $\mu_f$ -Werte für SC weniger steil ist als für CC (Abb. 28–31), d. h. daß die  $\Delta\mu_f$ -Werte mit zunehmender Zugnummer fallen. Die Abb. 32–35 bestätigen diese Erwartung. In diesem Zusammenhang zeigt sich ferner, daß die Verfügbarkeit des SC durch das nachträgliche Erhitzen des Rauches nicht verbessert wird (Versuche D, Abb. 30 und 34).

Eine letzte Schlußfolgerung, die sich von den obigen Überlegungen ableitet, ist von praktischer Bedeutung: Da SC und andere sehr schwer flüchtige Substanzen vollständig in der Partikelphase enthalten sind, wenn diese auf den Filter trifft, können sie auf keinen Fall in stärkerem Ausmaß retiniert

werden als diese Partikelphase. Nun ist es allgemein üblich, das in einem Filter oder einer Rauchfalle zurückgehaltene Roh- oder Trockencondensat mit der Rauchpartikelphase zu identifizieren. Tatsächlich enthält dieses Rauchcondensat aber nicht nur die eigentlichen Rauchpartikel, sondern auch noch aus der Dampfphase zusätzlich abgeschiedene Substanz. Die „Partikelwirksamkeit“ eines Rauchfilters ist daher stets kleiner als die „Kondensatwirksamkeit“, was bedeutet, daß eine Substanz wie das SC, die vollständig in der eigentlichen Partikelphase enthalten ist, weniger stark retiniert werden muß als das Rauchcondensat. Bei den hier beschriebenen Versuchen ist dieser Effekt nun nicht offenbar geworden, vermutlich deshalb, weil durch die Aufarbeitung der Rauchprodukte in den einzelnen Rauchzügen eine größere analytische Streuung in Kauf genommen werden mußte. Aus früheren Versuchen wissen wir aber, daß der (im Mittel über alle Rauchzüge bestimmte) Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_f$  für SC und auch für Benzo[a]pyren einen negativen Wert annimmt.

### 5.8 Ausbeuteformel und Ausbeutekoeffizient

Die Resultate der Tab. 4 werden verwendet, um die Ausbeuteformeln (vgl. Kapitel 4.9) aufzustellen. Es zeigt sich dabei, daß diese empirisch abgeleitete Beziehung nicht für alle Substanzen  $i$  und Versuchsbedingungen gültig ist. In der Regel deckt sich die tatsächliche Ausbeute im ersten Rauchzug nur ungenau mit dem Faktor  $Q_1$  der Formel; dieser sollte daher richtigerweise als eine reine Rechengröße betrachtet werden. Außerdem ist, besonders bei der filterlosen Cigarette A, die auf einen Tabakstummel von 8 mm Länge abgeraucht wird, die tatsächliche Ausbeute in den zwei bis drei letzten Rauchzügen oft etwas größer als der mit der Ausbeuteformel berechnete Wert. Die in der Tab. 12 zusammengestellten Ergebnisse sind daher mit diesen Vorbehalten zu betrachten und zu interpretieren.

TABELLE 12

Ausbeute  $Q_1$  im ersten Rauchzug und Ausbeutekoeffizient  $\beta$

Substanz $i$ [ $Q_1$ in mg oder $\mu\text{g}$ ]	Versuche											
	A		B		C		D1		D2		E	
	$Q_1$	$\beta$	$Q_1$	$\beta$	$Q_1$	$\beta$	$Q_1$	$\beta$	$Q_1$	$\beta$	$Q_1$	$\beta$
CO [mg]	1,31	1,11	1,08	1,08	—	—	—	—	—	—	—	—
CC [mg]	2,30	1,22	1,38	1,25	1,32	1,23	1,80	1,24	1,33	1,18	1,08	1,31
TW [mg]	*	*	$\approx 0,57$	$\approx 1,08$	0,575	1,11	*	*	$\approx 0,745$	$\approx 1,09$	$\approx 0,51$	$\approx 1,04$
TA [mg]	0,140	1,35	0,092	1,29	0,083	1,31	0,118	1,32	0,097	1,22	0,072	1,33
PH [ $\mu\text{g}$ ]	7,72	1,55	*	*	*	*	*	*	*	*	2,95	1,62
CA [ $\mu\text{g}$ ]	23,4	1,38	$\approx 13,3$	$\approx 1,42$	14,0	1,33	16,2	1,34	7,5	1,31	10,7	1,39
SC [ $\mu\text{g}$ ]	2,33	1,13	1,22	1,19	1,10	1,24	1,46	1,27	1,05	1,22	0,86	1,34

— Keine Versuche

\* Eine Ausbeuteformel kann nicht aufgestellt werden

$\approx$  Die Ausbeuteformel gibt nur eine rohe Annäherung an die wirkliche Ausbeute

Es zeigt sich dabei, daß der Ausbeuteverlauf für CO, CC und TA in Bestätigung der früheren Mitteilung (6) mit der Ausbeuteformel beschrieben werden kann. Die Ausbeuteformel läßt sich ebenfalls aufstellen für SC und CA, d. h. für Substanzen, die in der Partikelphase enthalten sind. Auf das PH läßt sich die Formel nur dann anwenden, wenn die Cigarette keinen das PH selektiv retinierenden Filter enthält, d. h. nur für die filterlose und die mit einem Papierfilter versehene Cigarette. Die Ausbeute an TW läßt sich mit der Formel nur schlecht oder gar nicht beschreiben. Die tatsächliche TW-Ausbeute ist wesentlich steiler, was zweifellos damit zusammenhängt, daß auf dem Tabak abgeschiedenes TW in den letzten Rauchzügen wieder verdampft wird (vgl. Kapitel 5.3).

Für das PY läßt sich überhaupt keine Ausbeuteformel aufstellen. Zum Teil ist dafür zweifellos die starke Streuung verantwortlich, die bei der zugweisen Bestimmung des PY beobachtet wurde, zum Teil eine Wiederverdampfung von auf Tabak und Filter kondensiertem PY. Für Substanzen, die wie das PY fast vollständig in der Dampfphase des Rauches enthalten sind, wird übrigens dann keine Ausbeuteformel aufgestellt werden können, wenn der Rauch einen für diese Substanzen selektiven Filter durchströmt; Beispiele hierfür liefern Williamson und Allman (9).

Eine Verallgemeinerung dieser Beobachtungen ist zwar gewagt, soll aber trotzdem versucht werden. Danach läßt sich eine die wirklichen Tatsachen gut beschreibende Ausbeuteformel für Substanzen mit

sehr hohem (Beispiel CO) und sehr niedrigem Dampfdruck (Beispiel SC) in allen Fällen aufstellen, und für Substanzen mit einem niedrigen bis mittleren Dampfdruck (Beispiele CA, PH, TA) nur dann, wenn der Rauch keinen selektiven Filter durchströmt. Für Substanzen mit einem mittleren bis hohen Dampfdruck (Beispiele TW, PY), die nach vorheriger Kondensation auf dem Tabak zu einem großen Anteil wieder in den Rauchstrom verdampft werden, läßt sich nicht voraussagen, ob eine Ausbeuteformel in der hier zur Diskussion stehenden Form aufgestellt werden kann.

## 6. ALLGEMEINE SCHLUSSFOLGERUNG

Jede in sich widerspruchsfreie Gesamtdarstellung der selektiven Verhältnisse im Tabakrauch ist bei unseren gegenwärtigen Kenntnissen ein von mehr Hypothesen als Beweisen untermauertes, im wesentlichen intuitives Gedankengebäude. Das im folgenden dargestellte Schema macht hier keine Ausnahme, da das zu seiner Stützung zusammengetragene Versuchsmaterial nicht ausreichend sein kann. Wenn der Versuch hier trotzdem gemacht wird, dann aus der Überzeugung heraus, daß auch ein in nicht allen Einzelheiten begründetes oder gar schiefes Bild immer noch besser ist als kein Gesamtbild schlechthin.

Die wesentlichen Bestandteile des Schemas werden der Arbeitshypothese (vgl. Kapitel 2) entnommen, die besagt, daß das Verhalten einer Substanz im Tabakrauch entscheidend bestimmt ist durch ihren Dampfdruck, ihren Druckquotienten und ihre Affinität zu den Stoffgemischen und Materialien des betrachteten Systems. Diese drei Parameter sind voneinander abhängig: Der Dampfdruck ist dem Druckquotienten direkt proportional, solange die Menge der Substanz  $i$  konstant bleibt, und die Affinität nimmt mit fallendem Druckquotienten zu, wenn der Affinitätspartner der gleiche bleibt.

Die Einbeziehung des Dampfdruckes mag überflüssig erscheinen, da der Druckquotient ein subtileres Beurteilungskriterium darstellt. Wir erinnern hier daran, daß der Druckquotient an Stelle des physikalisch allein zutreffenden „relativen Druckes“ verwendet wird, weil die zu dessen Berechnung notwendigen Daten fehlen. Der Druckquotient kann nun aber nur größenordnungsmäßig ermittelt werden: So ist es zum Beispiel nicht möglich, die Veränderung des Filtrationskoeffizienten für eine Substanz  $i$  in Abhängigkeit von der Zugnummer (d. h. die Veränderung der Verfügbarkeit dieser Substanz) durch eine ähnlich verlaufende Veränderung des Druckquotienten zu beschreiben, weil sich diese Veränderung in einem zu engen Konzentrationsbereich abspielt. Der Druckquotient kann nur eine Aussage über das grundsätzlich zu erwartende Verhalten der betreffenden Substanz liefern.

Deswegen, und auch weil der Druckquotient nur auf Grund ungenauer und schematisch vereinfachender Annahmen berechnet werden kann, ziehen wir es vor, in die folgende Darstellung den Dampfdruck ebenfalls mit einzubeziehen.

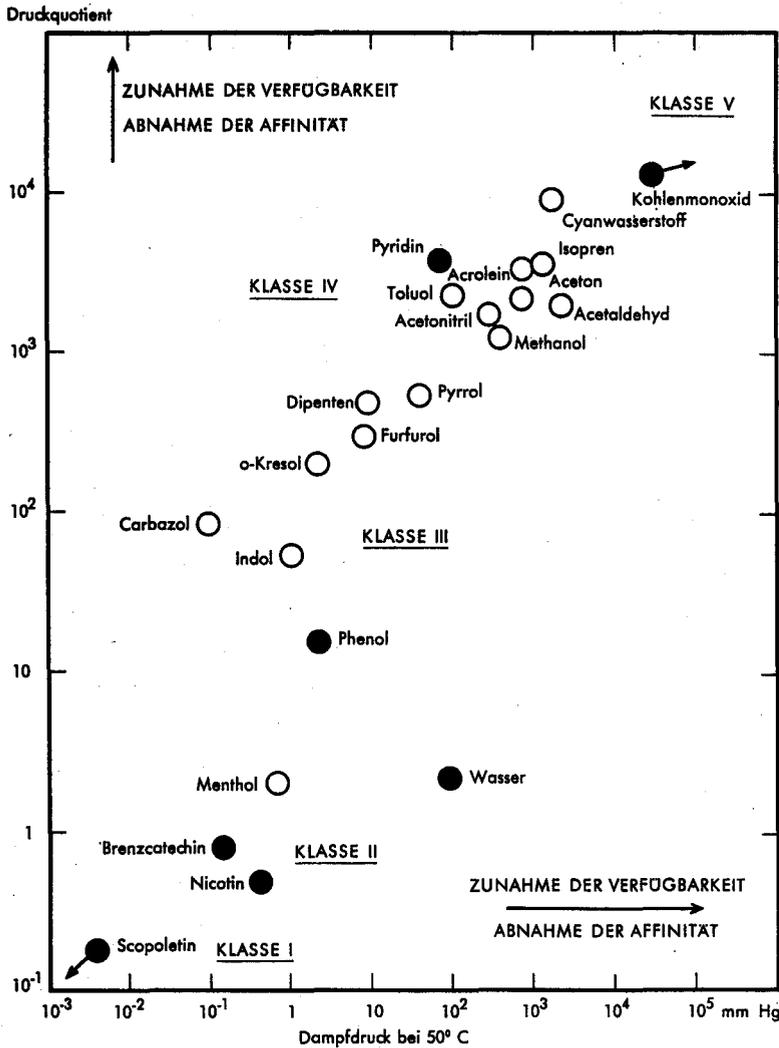
Das Schema ist in Abb. 10 dargestellt. In einem logarithmischen Koordinatennetz sind in der Abszisse der Dampfdruck und in der Ordinate der Druckquotient  $R$  eingezeichnet. Die einzelnen Rauchinhaltsstoffe werden in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck und von ihrem Druckquotienten in das Netz eingezeichnet, wobei die für die Berechnung notwendigen Daten oft durch Extrapolation (Dampfdruck) und Schätzungen (Dampfdruck, Ausbeute im Rauch) ermittelt werden müssen. Außer den in die vorliegende Untersuchung einbezogenen Substanzen SC, TA, CA, TW, PH, PY und CO werden dabei auch mehrere andere Rauchinhaltsstoffe eingezeichnet, deren selektives Verhalten aus Arbeiten anderer Autoren bekannt ist. Diese Substanzen werden nun in fünf Klassen I–V eingeteilt.

### Klasse I:

Umfaßt die Substanzen mit einem extrem niederen Dampfdruck und einem niederen Druckquotienten (Beispiele SC und vermutlich Benzo[a]pyren). Diese Substanzen sind vollständig in der Partikelphase enthalten und lassen sich im gleichen Maß wie diese durch *mechanisch wirkende Rauchfilter* aus dem Rauchstrom entfernen. Gegenüber CC als Vergleichssubstanz werden die Substanzen der Klasse I von einem Rauchfilter aus den ersten Rauchzügen positiv, insgesamt über alle Rauchzüge aber *negativ selektiv retiniert*. Für die Substanzen der Klasse I läßt sich eine Ausbeuteformel aufstellen.

### Klasse II:

Umfaßt die Substanzen mit einem Dampfdruck von etwa 0,1 bis 5 mm Hg bei 50° C und einem Druckquotienten von etwa 0,2 bis 1 (Beispiele CA und TA). Diese Substanzen sind fast ausschließlich in der Partikelphase des Rauches enthalten und nur in den letzten Rauchzügen teilweise verfügbar.



Verfügbarkeitsdiagramm für Raucherhaltstoffe

Wie für die Substanzen der Klasse I können *mechanisch wirkende Aerosolfilter* für die Retention auch dieser Raucherhaltstoffe verwendet werden. Filtermaterialien mit einer ausgeprägten Affinität für diese Substanzen (physikalische oder chemische Absorptionsfilter) bringen nur in den letzten Raucherzügen einen geringen Retentionsgewinn. In der Regel läßt sich für die Substanzen der Klasse II eine Ausbeuteformel aufstellen.

Klasse III:

Umfaßt einen weiten Bereich von Substanzen, deren Dampfdruck bei 50° C von etwa 0,1 bis 100 Hg reicht und die einen Druckquotienten von etwa 1 bis 1000 haben. Diese Substanzen sind gleichzeitig in der Partikel- und in der Dampfphase des Rauchs vorhanden. (Beispiele: TW, PH, Indol, Carbazol, Kresole, Furfurol, Pyrrol, Dipenten.) Die Substanzen der Klasse III lassen sich grundsätzlich, wenn auch in sehr schwankendem Ausmaß, mit geeigneten *chemischen oder physikalischen Absorptionsfiltern* aus dem Rauch *positiv selektiv* retinieren. Je geringer der Druckquotient dieser Stoffe, desto geringer ist auch das Ausmaß der positiven selektiven Retention (Beispiel TW). Je größer der Druckquotient, desto schwieriger wird eine quantitative Retention der in der Dampfphase verfügbaren Substanz mit einem Absorptionsfilter. Die optimale selektive Retention wird dabei nicht durch die Verfügbarkeit der Substanz, sondern durch die Affinität begrenzt. (Beispiel PY, das aber richtigerweise schon zur Klasse IV gezählt wird.)

Es gibt in der Klasse III Substanzen, die in materialgerechten Absorptionsfiltern besonders gut retiniert werden, weil ihr Druckquotient gerade groß genug ist, um sie in der Dampfphase verfügbar zu halten, aber doch so klein, daß die Substanzen kondensationsfreudig bleiben. Zu diesen typischsten Vertretern der Klasse III gehören das PH und die Kresole. Das Indol und das Furfurol sind im Dampfdruck-Druckquotient-Diagramm (Abb. 10) dem PH und dem o-Kresol benachbart; tatsächlich haben *Cuzin, Testa und Testa (11)* für das Indol, und *Williamson, Graham und Allman (12)* für das Furfurol kürzlich eine ausgezeichnete positiv selektive Retention im Acetatfilter beobachtet. Die *Ausbeuteformel* läßt sich nicht für alle Substanzen der Klasse III aufstellen (vgl. dazu Kapitel 5.8).

#### Klasse IV:

Zwischen den einzelnen Substanzklassen läßt sich selbstverständlich keine scharfe Trennlinie ziehen. Der Klassentübergang ist ganz besonders fließend zwischen III und IV. Zur Klasse IV zählen wir jene Substanzen, welche vollständig in der Dampfphase verfügbar sind, deren Dampfdruck aber zu hoch ist, als daß sie in einem Absorptionsfilter quantitativ retiniert werden könnten. Der Filter der Wahl ist in diesem Fall ein physikalischer *Adsorptionsfilter*. Typische Vertreter dieser Klasse sind PY, Methanol, Aceton, Acetaldehyd, Acrolein, Acetonitril, Toluol, Isopren und Blausäure. Diese Substanzen haben einen Dampfdruck von mehr als 50 mm Hg bei 50° C und im Cigarettenrauch einen Druckquotienten von 1000 bis 10000 und zeichnen sich u. a. dadurch aus, daß sie aus dem Tabak und dem Filter wieder desorbiert werden können. Eine *Ausbeuteformel* läßt sich deshalb für die Substanzen der Klasse IV *nur in besonderen Fällen* aufstellen.

#### Klasse V:

Umfaßt permanente Gase und solche Substanzen, die sich auch auf hochaktiven Adsorbentien kaum kondensieren lassen, also zum Beispiel CO, CO<sub>2</sub>, NO, Methan, etc. Derartige Substanzen lassen sich *nur mit chemischen Absorptionsfiltern* (z. B. für CO<sub>2</sub>) oder *Reaktions-„Filtern“* (z. B. Nachverbrennung von CO) aus dem Rauchstrom entfernen. Es darf vermutet werden, daß die Gase der Klasse V sich dem CO analog verhalten, d. h. in einem meßbaren Anteil durch das Cigarettenpapier hindurch diffundieren und *die Aufstellung einer Ausbeuteformel zulassen*.

Das hier umrissene Schema kann mehrere Aufgaben erfüllen. Einmal soll es helfen, Voraussagen zu machen über das vermutliche Schicksal einer gegebenen Rauchsubstanz von ihrer Bildung bis zum Verlassen der Rauchanordnung. Und dann soll in diesem Rahmen eine Prognose gemacht werden können über die Möglichkeit und das vermutliche Ausmaß der Retention der betreffenden Substanz in einem Rauchfilter sowie über die Art Rauchfilter, die diese Aufgabe erfüllen kann. Nicht zuletzt aber ist das Schema ein Wegweiser zu neuen Fragestellungen und experimentell zu lösenden Aufgaben.

Den Herren Prof. Dr. E. Wicke und Dr. C. V. Mace sind wir für anregende Diskussionen und wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet. Für die zuverlässige, fleißige und einfallreiche Durchführung der Versuche und Analysen gebührt unseren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern Anneliese Krull, Fritz Moser, Raymond Hirsbrunner, Angeline Croatti und Liliane Flury ganz besondere Anerkennung.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Im Tabakrauch sind die Rauchinhaltsstoffe auf die Partikel- und die Gas-Dampfphase verteilt. Der relative Anteil in den beiden Phasen ist auf Grund der Arbeitshypothese maßgebend bestimmt durch a) den Dampfdruck der Substanz, b) ihre Konzentration im Rauch und c) ihre Affinität zur Partikelphase. Alle drei Faktoren sind bestimmend für die Verfügbarkeit der Substanz in der Gasphase, welche ihrerseits die Voraussetzung für die selektive Retention der Substanz in einem Filter darstellt.

Zum experimentellen Studium dieser Zusammenhänge werden drei Gruppen von Versuchsvariablen untersucht:

1. Testsubstanzen: Kohlenmonoxid, Feuchtkondensat, Gesamtwasser, Pyridin, Gesamtalkaloide, flüchtige Phenole, Brenzcatechin und Scopoletin. Diese Rauchinhaltsstoffe unterscheiden sich nach den drei Gesichtspunkten a), b) und c).
2. Bestimmung der Testsubstanzen nach Zugnummern getrennt. Der den Tabakstrang verlassende Rauch ist von Zug zu Zug verschieden zusammengesetzt, wobei wieder die Faktoren a), b) und c) eine wesentliche Rolle spielen.
3. Verwendung von vier verschiedenen Versuchsfiltern, wobei sowohl die Verfügbarkeit der Testsubstanzen beeinflusst wird als auch deren spezifische Affinitäten zum Filtermaterial untersucht werden.

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse werden folgende Ausdrücke verwendet: Das Mengenverhältnis der Testsubstanz zum Feuchtkondensat; die Filtrationskoeffizienten für die betreffende Substanz im Tabakstrang und in den Versuchsfiltren; der Selektivitätskoeffizient, ausgedrückt als Differenz der Filtrationskoeffizienten für die Testsubstanz und das Feuchtkondensat.

Die Versuchsergebnisse bestätigen die der Arbeitshypothese zugrunde gelegten Annahmen und gestatten, diese ausführlicher zu formulieren. Es wird ein allgemeines Schema vorgeschlagen, mit dessen Hilfe Voraussagen möglich sind über die vermutliche Verfügbarkeit einer Substanz, sofern deren Dampfdruck und Konzentration im Rauch bekannt sind, sowie über die Möglichkeit der selektiven Retention dieser Substanz in einem geeigneten Filter.

Es wird gezeigt, daß die zugewiesene Erhöhung der Ausbeute der Raucherhaltungsstoffe Kohlenmonoxid, Feuchtkondensat, Gesamtalkaloide, Brenzcatechin und Scopoletin sich mit einer empirisch abgeleiteten mathematischen Formel beschreiben läßt. Schließlich wird nachgewiesen, daß ein maßgeblicher Teil des in der Brennzzone gebildeten Kohlenmonoxids durch das poröse Zigarettenpapier aus dem Hauptstrom entweicht.

## SUMMARY

Any smoke component is distributed over both the particulate and the gaseous phases. The distribution is determined by a) the vapour pressure of the considered substance, b) its concentration in the smoke, and c) its physico-chemical affinity for the particulate phase. The availability of a substance in the gaseous state, i. e. the condition for its selective removal by an appropriate filter, is therefore dependent on these factors.

The experiments designed to study these relationships are based on three variables held each at several levels:

1. Test substances distinguishing themselves by the factors a), b), and c): Carbon monoxide, crude (moist) smoke condensate, total water, pyridine, total alkaloids, volatile phenols, catechol, and scopoletin.
2. These substances are determined in the smoke trapped separately per individual puffs. The composition of the smoke leaving the cigarette depends on the puff number, according to the factors a), b), and c).
3. Use of four different smoke filtration devices permitting the study of the availability of a given test substance or of its affinity to the filter material.

The following expressions are used for the interpretation of the experimental results: The ratio of the yield of test substance to the yield of crude condensate; the coefficients of filtration of the test substance in both the tobacco rod and the experimental filter; the coefficient of selectivity, defined as the difference between the respective coefficients of filtration for the crude condensate and for the test substance.

The results of the experimentation tend to confirm the initial hypothesis and give sufficient detailed information to permit the tentative establishment of a general scheme which allows to predict the selective behaviour of a particular smoke component, if its concentration in the smoke, its vapour pressure and its presumable affinity towards a given filter material are known.

It is further shown that a mathematical expression for the yield of a particular smoke component, as a function of the puff number, can be established on an empirical basis for carbon monoxide, crude condensate, total alkaloids, catechol and scopoletin. The increase in the yield of carbon monoxide with the puff number is shown to be due to a CO loss through the permeable paper wrapper of the cigarette, this loss being smaller as the butt becomes shorter.

## RÉSUMÉ

Les substances composant la fumée de tabac sont réparties entre les phases particulaire et gaz-vapeur. Selon l'hypothèse de travail, le taux de cette répartition est déterminée, dans une large mesure, par a) la pression de vapeur de la substance particulière, b) sa concentration dans la fumée et c) son affinité vis-à-vis de la phase particulaire préformée. Ces trois facteurs déterminent la dis-

ponibilité de la substance dans la phase gaz-vapeur et, implicitement, la possibilité de sa rétention sélective dans un filtre approprié.

L'étude expérimentale est basée sur trois variables à plusieurs niveaux chacune:

1. Choix de substances-témoin se distinguant selon les critères a), b) et c): Monoxide de carbone, condensat brut, eau totale, pyridine, alcaloïdes totaux, phénols volatils, pyrocatéchine et scopolétine.
2. Détermination de ces substances dans les bouffées individuelles séparées. La composition de la fumée quittant la cigarette varie d'une bouffée à l'autre en fonction des facteurs déterminants a), b) et c).
3. Utilisation de quatre filtres expérimentaux de conception différente, permettant d'influencer la disponibilité des substances-témoin et d'observer des effets d'affinités spécifiques vis-à-vis des matériaux filtrants.

Les expressions suivantes sont utilisées pour l'interprétation des résultats: Le rapport entre les rendements spécifiques en substance recherchée et en condensat brut; les coefficients de filtration pour la substance recherchée dans le boudin de tabac et dans le filtre; le coefficient de sélectivité, défini comme la différence entre les coefficients de filtration pour la substance recherchée et le condensat brut.

Les résultats de l'expérimentation confirment les suppositions à la base de l'hypothèse de travail, permettent une description plus détaillée de celle-ci, et conduisent à l'établissement d'un schéma général à l'aide duquel il est possible de prédire, avec une certaine chance de succès, le comportement sélectif d'un constituant de la fumée, si sa concentration dans la fumée, sa pression de vapeur et son affinité envers la matière composant le filtre, sont connues.

Il est démontré, en outre, que la progression du rendement en fonction du numéro d'ordre de la bouffée, peut être décrite par une expression mathématique d'essence empirique pour l'oxide de carbone, le condensat brut, les alcaloïdes totaux, la pyrocatéchine et la scopolétine. L'accroissement du rendement en oxide de carbone avec le numéro d'ordre de la bouffée, est principalement dû à une perte de ce gaz à travers l'enveloppe poreuse de la cigarette.

## LITERATUR

1. Asmus, E., Höhne, R., und Kraetsch, J.: Z. analyt. Chem. 187 (1962) 33-37.  
Asmus, E., und Papenfuß, D.: *ibid.* 185 (1962) 201-211.
2. Hoffmann, D., und Wynder, E. L.: Beitr. z. Tabakforschung 2 (1963) 51-66.
3. Lorentzen, G., und Neurath, G.: Beitr. z. Tabakforschung 2 (1963) 73-78.
4. Waltz, P., Häusermann, M., Nyari, E., und Montandon, G.: Beitr. z. Tabakforschung 1 (1961) 1-10.
5. Waltz, P., Häusermann, M., und Moser, F.: Beitr. z. Tabakforschung 2 (1963) 39-50.
6. Waltz, P., und Häusermann, M.: CORESTA Information Bulletin (1964/3) 7-28.
7. Waltz, P., Häusermann, M., und Moser, F.: Beitr. z. Tabakforschung 2 (1964) 282-293.
8. Waltz, P., Häusermann, M., und Krull, A.: Z. Untersuchg. Lebensm. 126 (1965) 417-425.
9. Williamson, J. T., und Allman, D. R.: CORESTA Information Bulletin (1964/1) 7-17, Beiträge zur Tabakforschung 2 (1964) 263.
10. Willits, C. O., Swain, L. M., Connelly, J. A., und Brice, B. A.: Analytical Chemistry 22 (1950) 430-435.
11. Cuzin, J., Testa, A., und Testa, P.: Beiträge zur Tabakforschung 3 (1965) 215.
12. Williamson, J. T., Graham, J. F., und Allman, D. R.: Beiträge zur Tabakforschung 3 (1965) 233.

*Anschrift der Verfasser:*

*Vereinigte Tabakfabriken AG, 2003 Neuchâtel-Serrières, Schweiz*

Diese Seite wurde absichtlich frei gelassen.

ABBILDUNG 11

Ausbeute an Kohlenmonoxid (CO) in Milligramm pro Rauchzug pro Cigarette

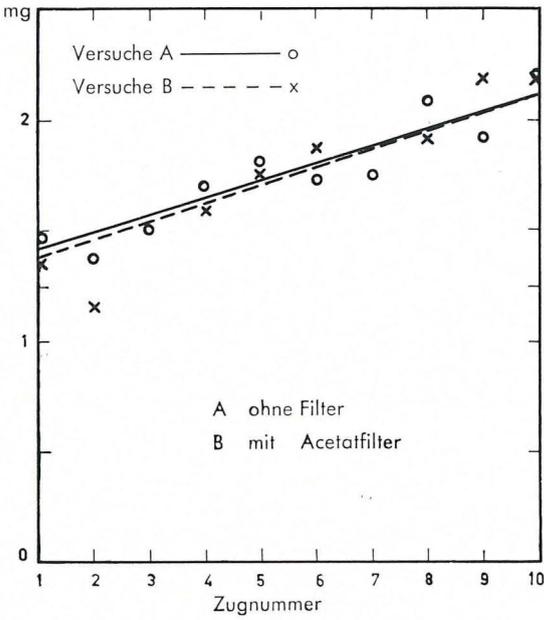


ABBILDUNG 12

Ausbeute an Feuchtkondensat (CC) in Milligramm pro Rauchzug pro Cigarette

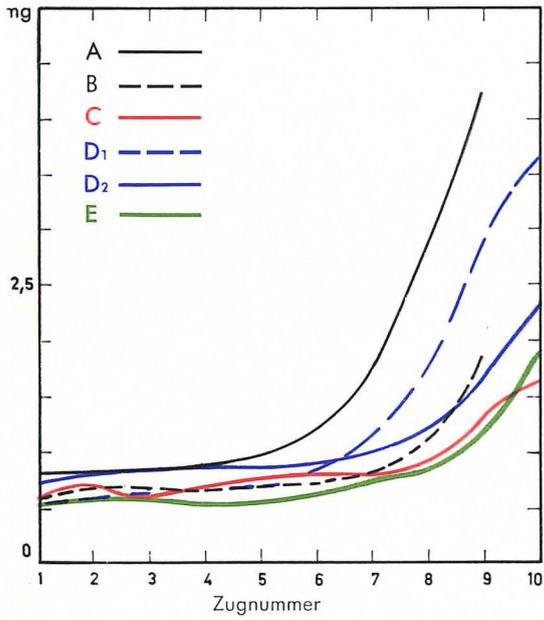
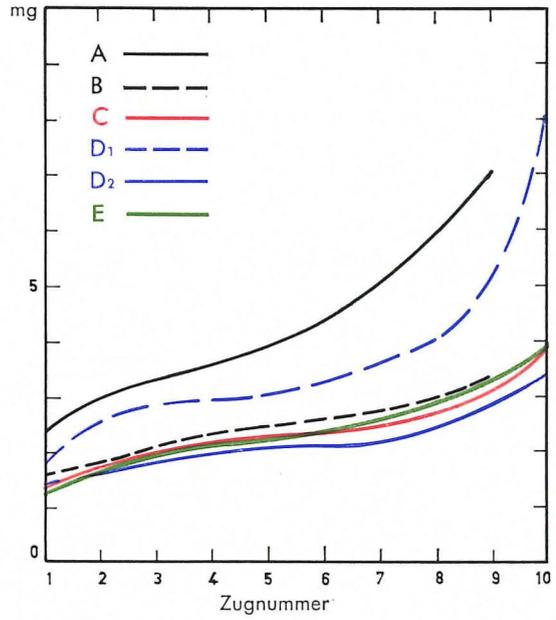


ABBILDUNG 13

Ausbeute an Gesamtwasser (TW) in Milligramm pro Rauchzug pro Cigarette

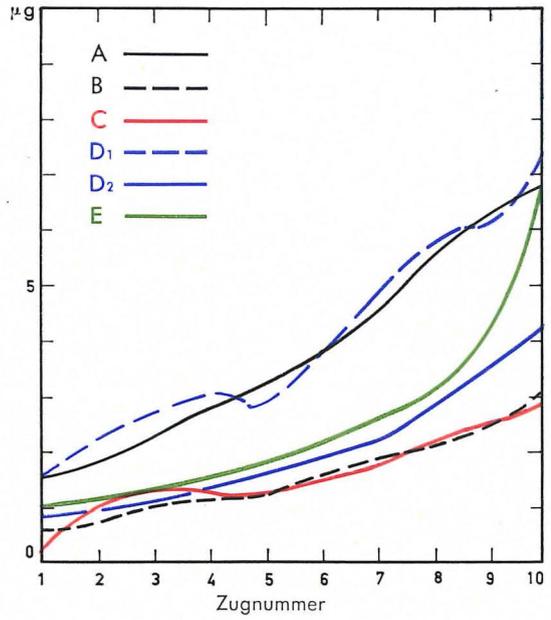


ABBILDUNG 14

Ausbeute an Pyridin (PY) in Microgramm pro Rauchzug pro Cigarette

ABBILDUNG 15

Ausbeute an Gesamtalkaloiden (TA)  
in Milligramm pro Rauchzug pro Cigarette

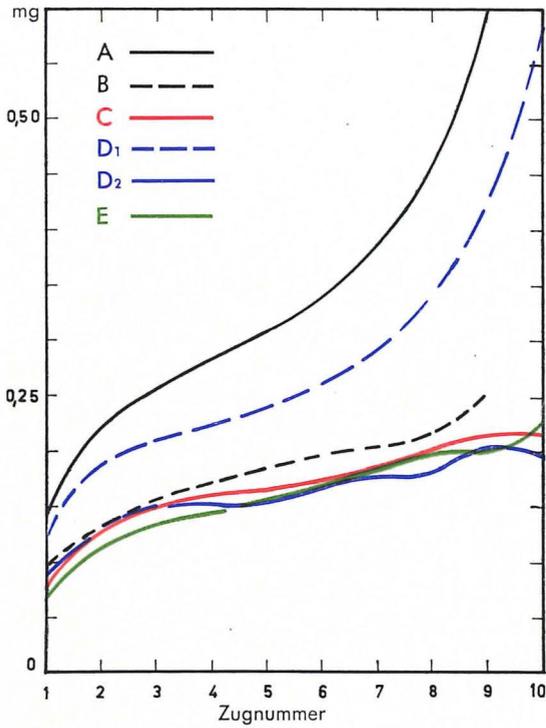


ABBILDUNG 16

Ausbeute an flüchtigen Phenolen (PH)  
in Microgramm pro Rauchzug pro Cigarette

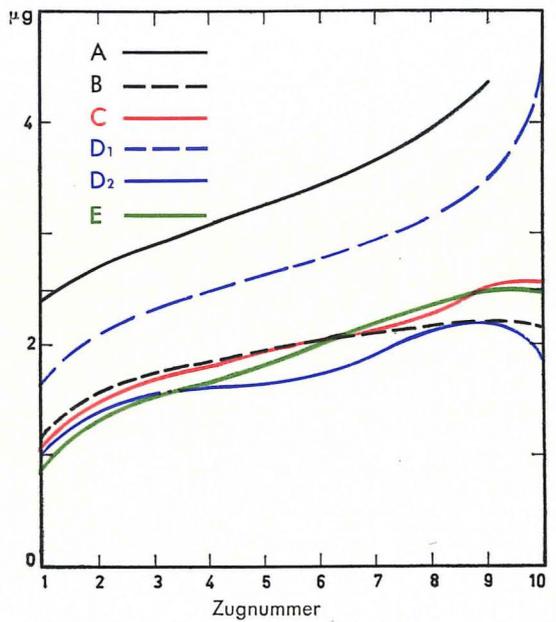
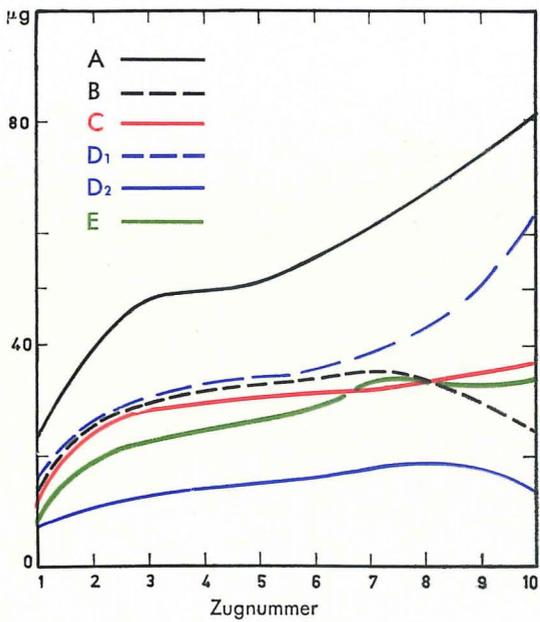
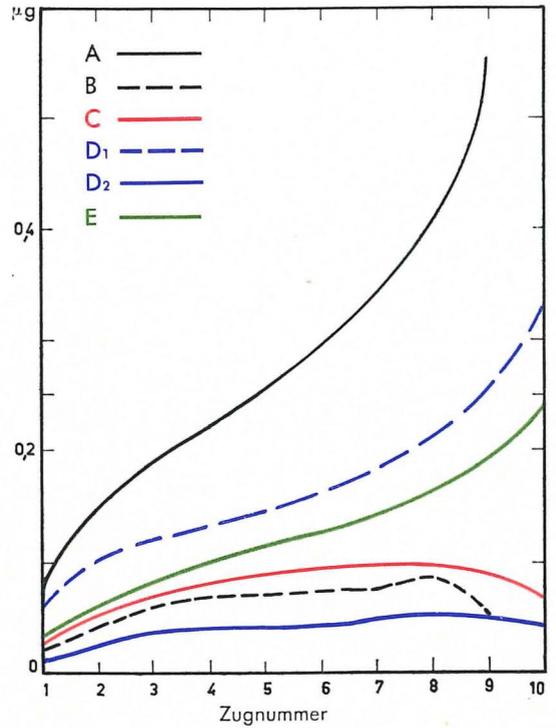


ABBILDUNG 17

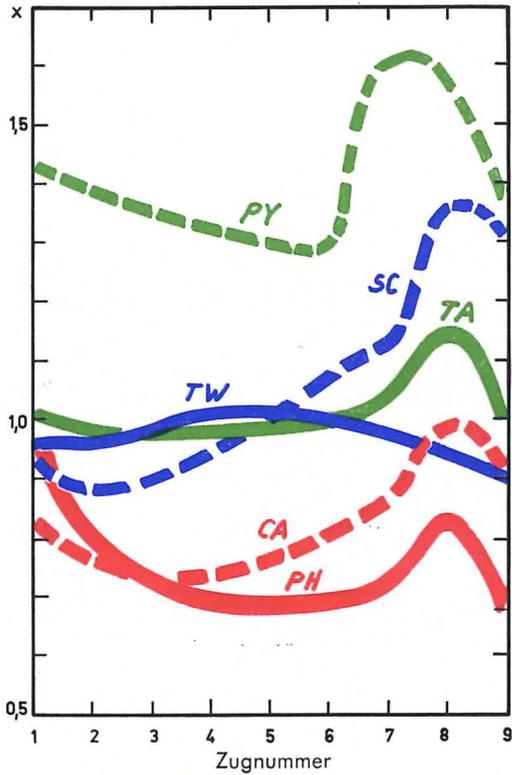
Ausbeute an Brenzcatechin (CA)  
in Microgramm pro Rauchzug pro Cigarette

ABBILDUNG 18

Ausbeute an Scopoletin (SC)  
in Microgramm pro Rauchzug pro Cigarette

ABBILDUNG 20

Veränderung der Rauchzusammensetzung durch die Heizrohrtechnik (Versuche D1)



$$x = \frac{[i] \text{ aus Versuchen D1}}{[i] \text{ aus Versuchen A}} \quad (\text{beide ohne Filter})$$

ABBILDUNG 21

Filtrationskoeffizient  $\mu_f$  im Tabakstrang

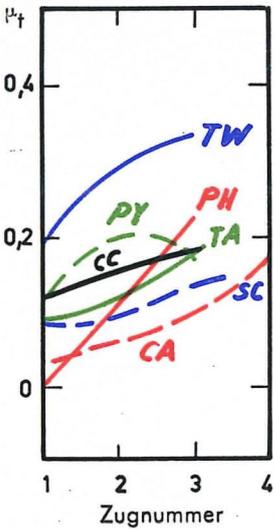


ABBILDUNG 22

Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_t$  im Tabakstrang

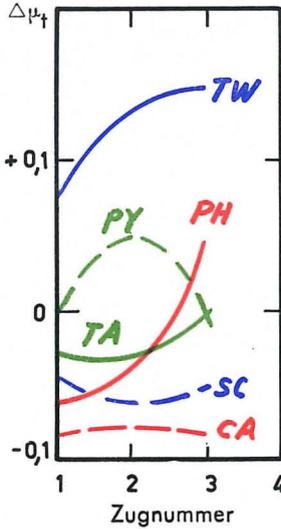


ABBILDUNG 19

Versuche A (Cigaretten ohne Filter): Relativer Gehalt [i]' im Hauptstromrauch

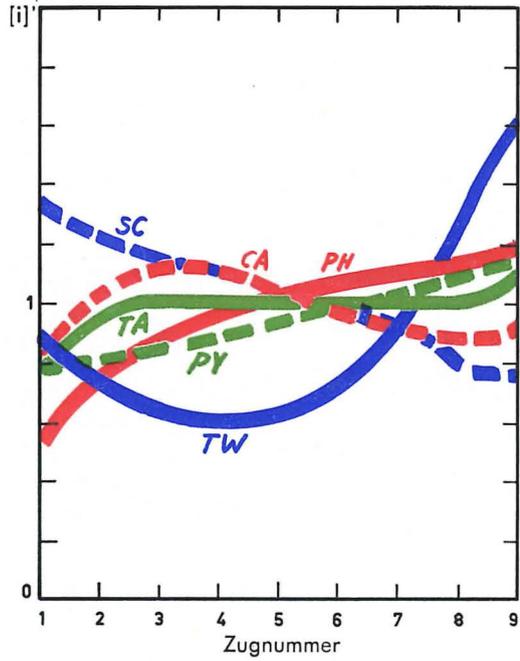


ABBILDUNG 23

Filtrationskoeffizient  $\mu_f$  im Acetatfilter B für Feuchtkondensat CC

- Rauchzüge 1-3 (oder 4) der ungekürzten Cigarette
- Rauchzüge 7-9 (oder 10) der ungekürzten Cigarette
- - - Rauchzüge 1-3 (oder 4) der gekürzten Cigarette

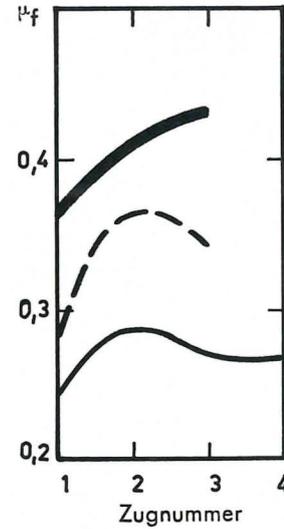


ABBILDUNG 24

Versuche B (Filter aus Celluloseacetat):  
 Relativer Gehalt [i]' des im Filter zurückgehaltenen Rauches

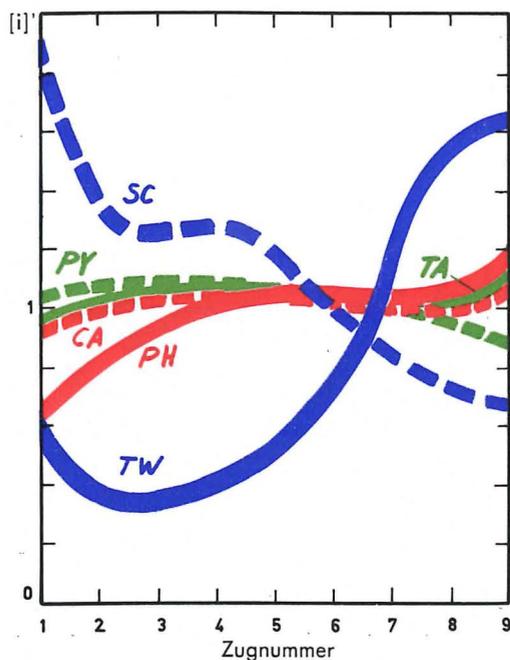


ABBILDUNG 25

Versuche C (vom Tabakstrang entfernter Acetatfilter):  
 Relativer Gehalt [i]' des im Filter zurückgehaltenen Rauches

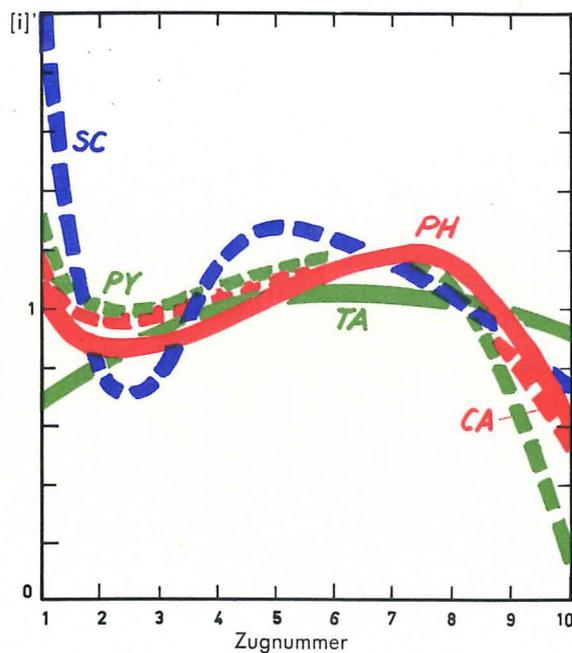
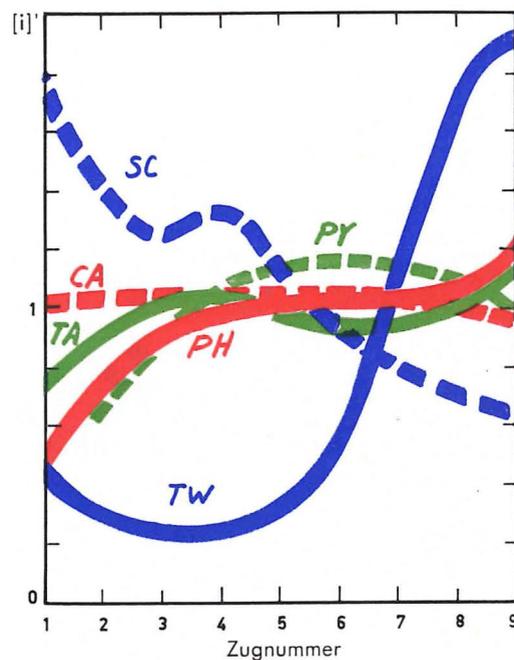


ABBILDUNG 26

Versuche D2  
 (Rauch vor dem Auftreffen auf den Acetatfilter erhitzt):  
 Relativer Gehalt [i]' des im Filter zurückgehaltenen Rauches

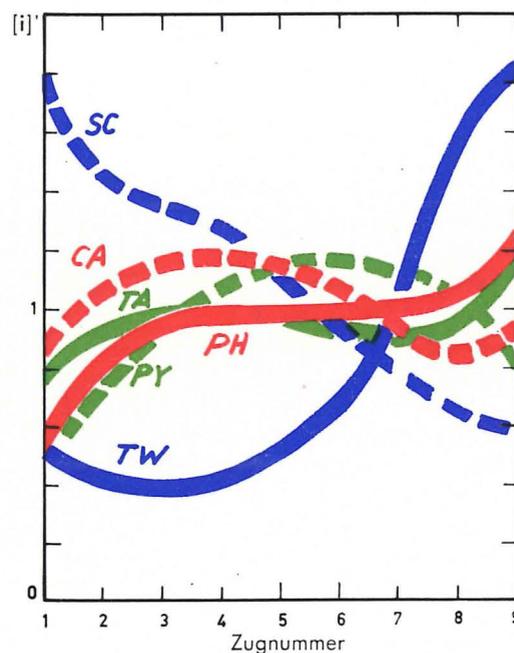


ABBILDUNG 27

Versuche E (Filter aus gekrepptem Papier):  
 Relativer Gehalt [i]' des im Filter zurückgehaltenen Rauches

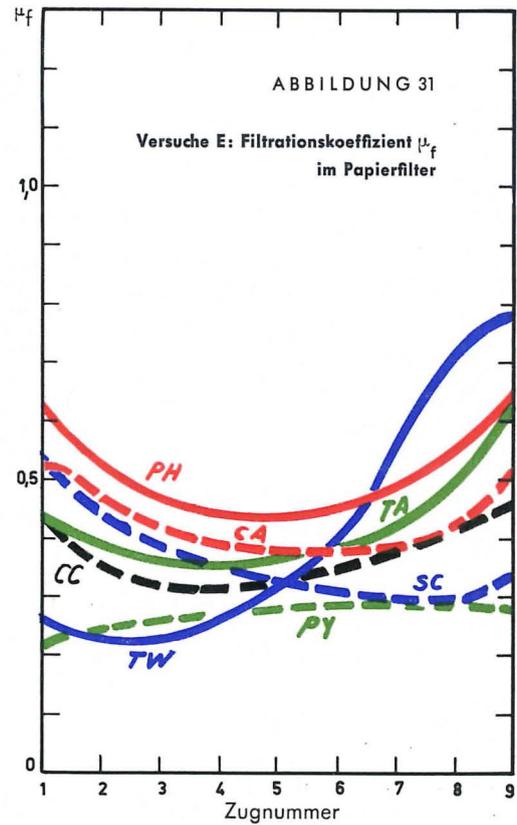
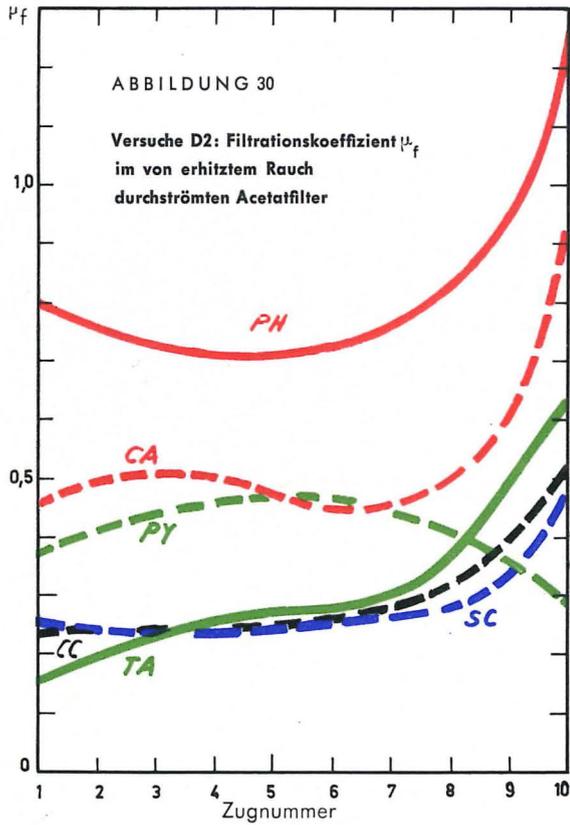
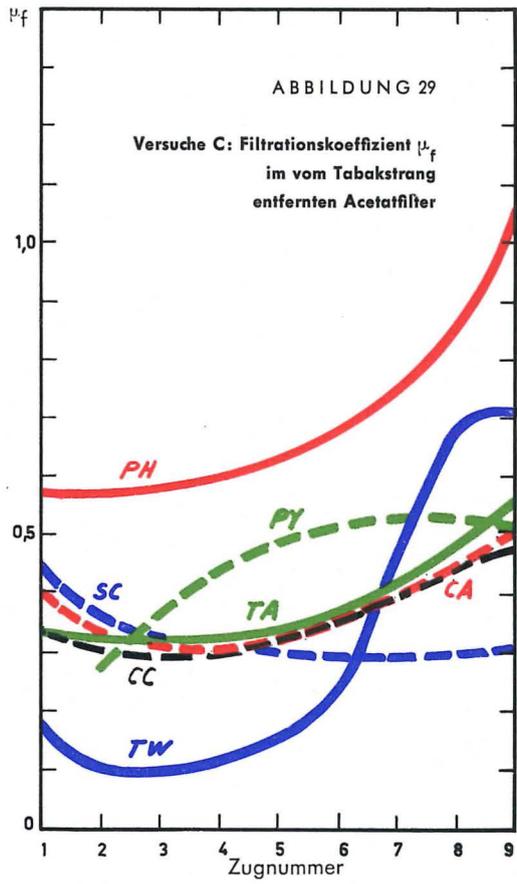
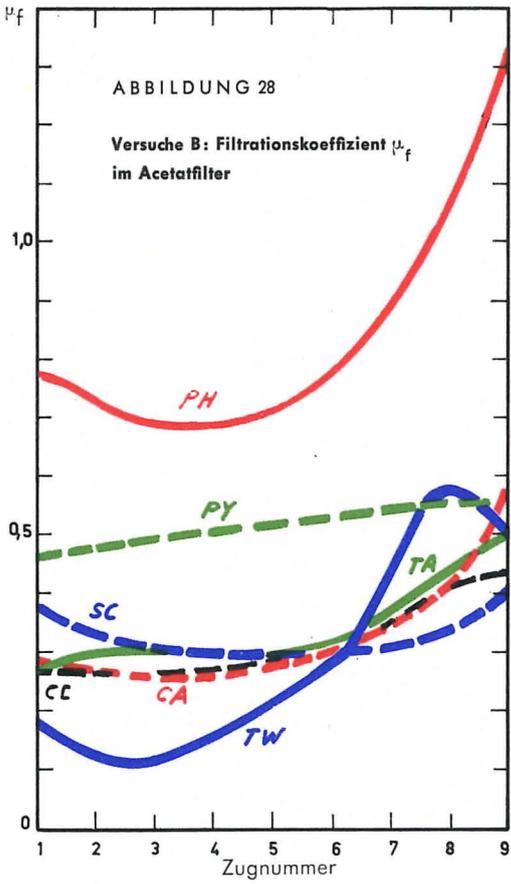


ABBILDUNG 32

Versuche B: Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_f$   
im Acetatfilter

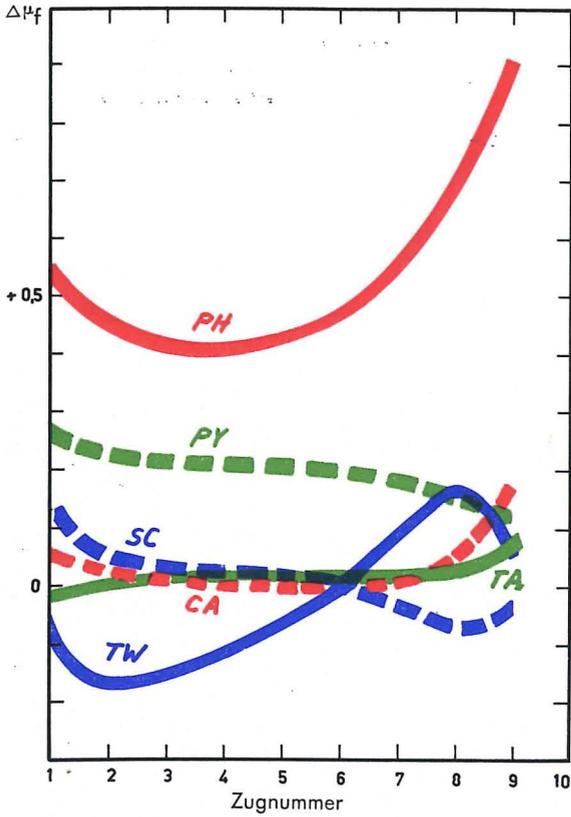


ABBILDUNG 33

Versuche C: Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_f$   
im vom Tabakstrang entfernten Acetatfilter

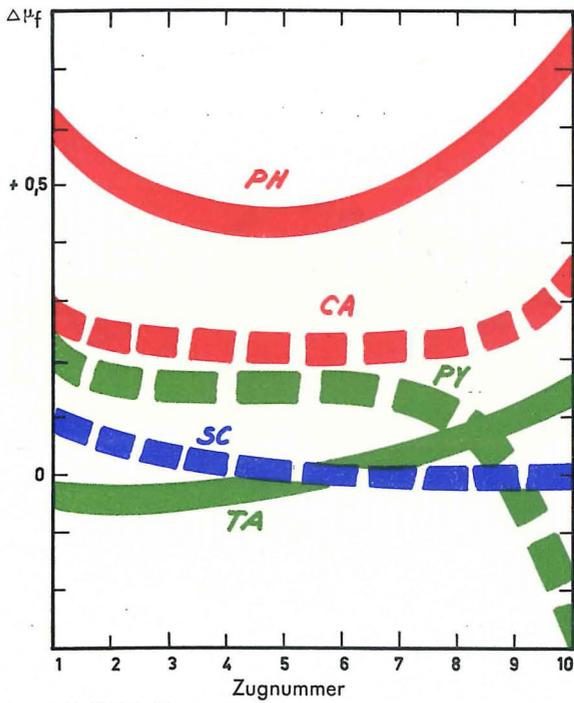
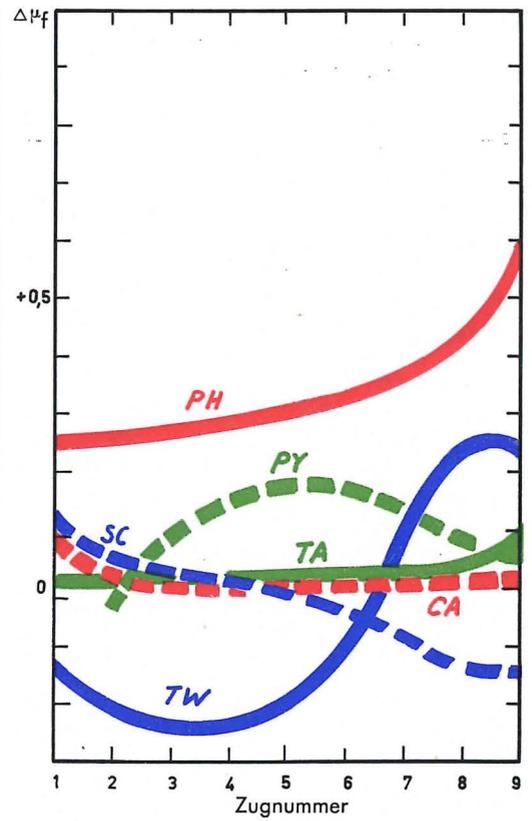


ABBILDUNG 34

Versuche D 2: Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_f$   
im von erhitztem Rauch durchströmten Acetatfilter

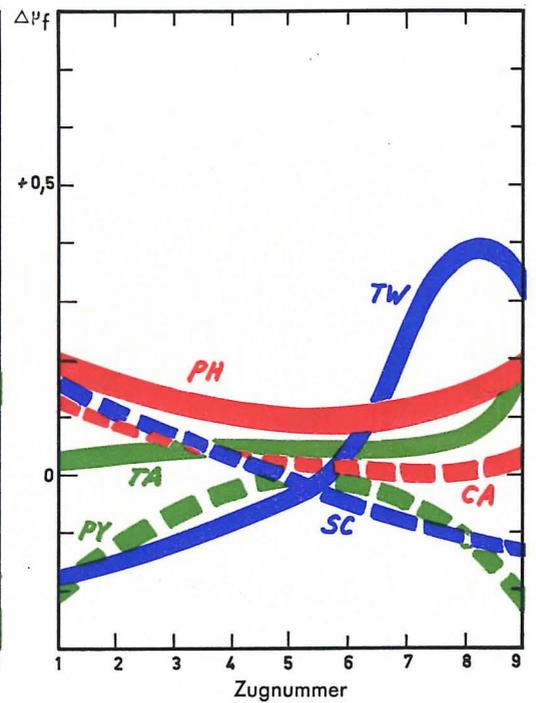


ABBILDUNG 35

Versuche E: Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_f$   
im Papierfilter

Filtrationskoeffizient  $\mu_f$  im Acetatfilter B der um 36 mm gekürzten Cigarette

- Rauchzüge 1-3 (oder 4) der ungekürzten Cigarette
- Rauchzüge 7-9 (oder 10) der ungekürzten Cigarette
- - - Rauchzüge 1-3 (oder 4) der gekürzten Cigarette

ABBILDUNG 36

Gesamtwasser TW

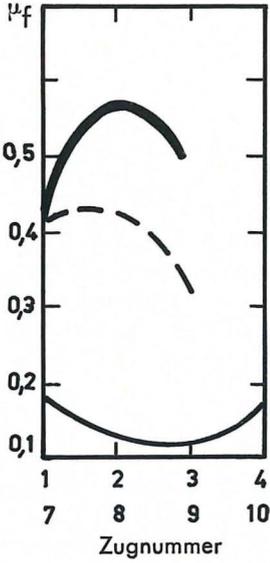


ABBILDUNG 37

Pyridin PY

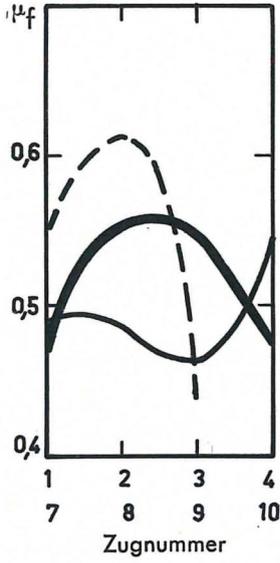


ABBILDUNG 38

Gesamtalkaloide TA

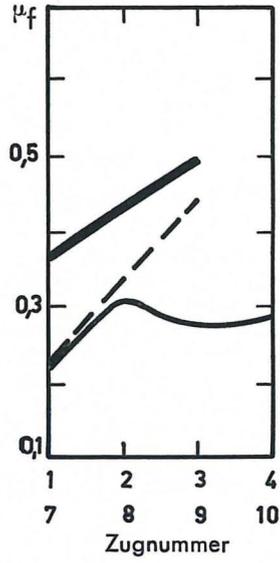


ABBILDUNG 39

Phenole PH

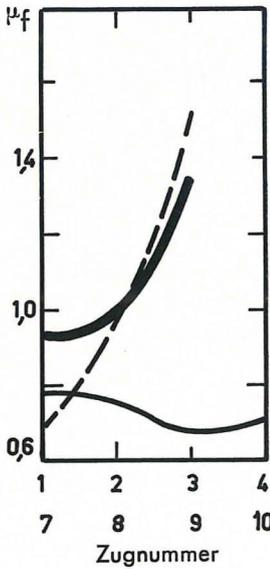


ABBILDUNG 40

Brenzcatechin CA

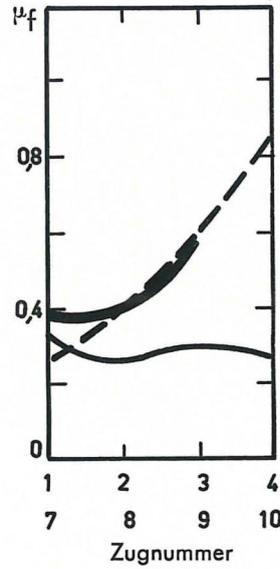
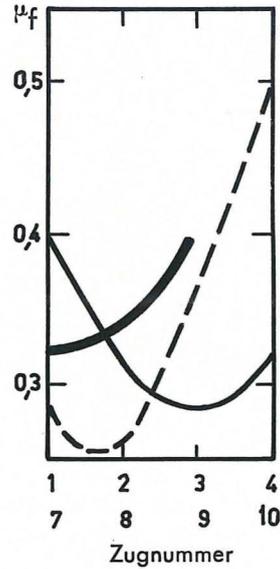


ABBILDUNG 41

Scopoletin SC



Selektivitätskoeffizient  $\Delta\mu_f$  im Acetatfilter B der um 36 mm gekürzten Cigarette

- Rauchzüge 1-3 (oder 4) der ungekürzten Cigarette
- Rauchzüge 7-9 (oder 10) der ungekürzten Cigarette
- - - Rauchzüge 1-3 (oder 4) der gekürzten Cigarette

ABBILDUNG 42

Gesamtwasser TW

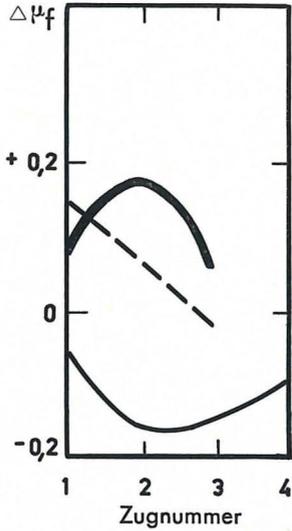


ABBILDUNG 43

Pyridin PY

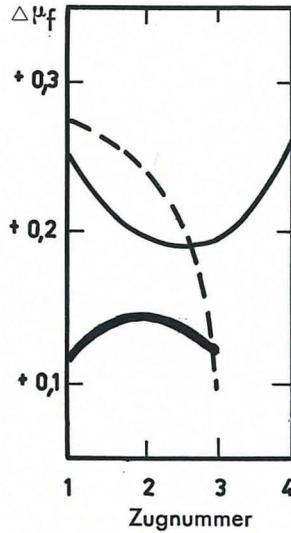


ABBILDUNG 44

Gesamtalkaloide TA

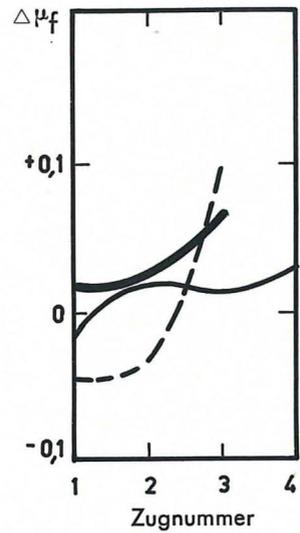


ABBILDUNG 45

Phenole PH

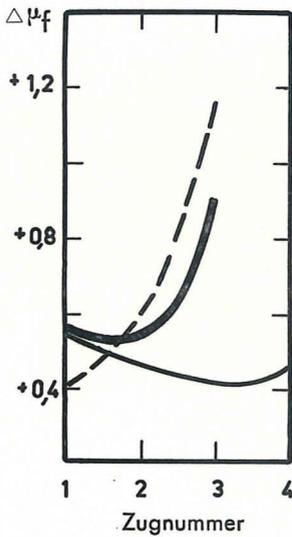


ABBILDUNG 46

Brenzcatechin CA

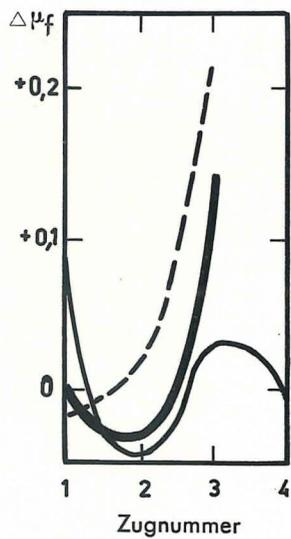


ABBILDUNG 47

Scopoletin SC

