Beiträge zur Tabakforschung · Band 3 · Heft 3 · August 1965

DOI: 10.2478/cttr-2013-0111

Die selektive Retention bestimmter chemischer Bestandteile des Kondensates*

Phenole, Polyphenole, heterocyclische Stickstoffverbindungen

von J. Cuzin, A. Testa und P. Testa

Service d'Exploitation Industrielle des Tabacs et des Allumettes, Paris

Bei zwei paarigen Blöcken von „behandelten" und „unbehandelten" Versuchscigaretten wurde die selektive Wirkung der „Behandlung" in bezug auf folgende Rauchbestandteile gemessen:

Feuchtes Gesamtkondensat	E_G
Phenole	E_P
Polyphenole	E_{PP}
Ehrlich-positive Substanzen	E_E
Indol	E_I

Die untersuchte „Behandlung" der Cigaretten war die Anbringung von zwei Versuchsfiltern A und B. Beides waren Acetatfilter, der Filter A war ein Doppelfilter mit einem zusätzlichen Preßling aus Aktivkohle.
Außerdem wurde die selektive Retention in bezug auf die genannten Bestandteile i nach dem hier näher zu beschreibenden Verfahren rechnerisch ausgedrückt.

ANALYSENVERFAHREN

Die zur Untersuchung benötigten Stichproben von Cigaretten und die jeweiligen Vergleichsmuster wurden nach dem CORESTA-Verfahren hergestellt. Das Abrauchen und die Niederschlagung des Rauches (elektrostatische Falle mit einer relativen Wirksamkeit von 97 %) erfolgte ebenfalls nach CORESTA-Vorschriften.

ANALYTIK DER EINZELNEN VERBINDUNGEN i (Tab. 1 und 2)

Phenole (P), Methode SEITA

Gewinnung einer Fraktion des Kondensates durch Wasserdampfdestillation in saurem Milieu und colorimetrische Analyse des spezifischen Reaktionsproduktes mit 2-6-Dichloroquinoneimine (*Gibbs*sches Reagens) in wäßriger Lösung von pH 9,3.

* Vortrag anläßlich der 5. Generalversammlung und Studientagung des „Centre de Coopération pour les Recherches Scientifiques Relatives au Tabac", Wien, Oktober 1964

Diese Methode (Index nach *Gibbs*) erfaßt das gleiche Spektrum an phenolischen Verbindungen, das auch mit der 4-Aminoantipyrin-Methode nach *Neurath* erfaßt wird (o- und m-Phenole von niedrigerem Molekulargewicht, die außerdem mit Wasserdampf aus saurem Milieu flüchtig sind). Im einzelnen handelt es sich um folgende Verbindungen: Phenol, o- und m-Kresol, Guaiacol und seine alkylierten Abkömmlinge, nämlich o-Äthylphenol, 2,3-Xylenol, 2,5-Xylenol, 3-Äthyl-4-methylphenol.

TABELLE 1 **Ergebnisse der Untersuchung des elektrostatischen Rauchkondensates**

Vergleich der Kondensate aus Cigaretten mit dem Filter A und der Kondensate aus entsprechenden filterlosen Vergleichscigaretten

	Untersuchungsblöcke (Kanäle)	Feuchtkondensat mg/Cig		Trockenkondensat (Wasserbestimmung n. Karl Fischer) mg/Cig	Rauchphenole mcg/Cig		Polyphenole im Rauch mcg/Cig		Ehrlich-positive Substanzen mcg/Cig		Indol mcg/Cig	
		Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte
filterlose Vergleichscigaretten	1	37,5 35,6 36,2 34,4	35,9	34 32,3 32,3	200 209 208 201	204	168 155 157 155	159	163 190 154 158	166	43 46	44,5
	2	35,3 36 34 34,9	35	32,3	188 201 194 196	195	175 159 151 157	160	156 174 134 149	153	45 44	44,5
	3	36 36,8 35,6 35,9	36	32,6 32,4	183 199 196	193	166 172 155	164	189 134 183 150	164	46 43	44,5
	4	34,6 36,4 33,6 34,7	34,8	31,4 32,3	181 186 188 190	186	162 165 155 160	160	179 133 163 145	155	42 43	42,5
	$\bar{m}$	35,4			194		161		159		44	
Cigaretten mit dem Filter A	1	27,4 26,9 25,6	26,6	22,2	65 75 85	75	132 141 123	132	39 42 45	42	25 24	24,5
	2	26 26,2 23,2	25,1	21,6	65 74 78	72	124 129 114	122	35 36 46	39	23 24	23,5
	3	26,7 26,9 25,2	26,2	21,5	77 73 78	76	132 129 114	125	38 35 46	39	25 24,5	24,7
	4	26 26,4 27,6	26,6		74 76 87	79	129 129 123	127	36 43 52	43	22 24,6	23,3
	$\bar{m}$	26,1			75		126		41		24	

Polyphenole (PP)

Analysenverfahren (SEITA; allgemeine Richtlinien)

Die wäßrige Methanolphase, die durch flüssig-flüssig Verteilung zwischen Benzol und wäßrigem Methanol erhalten wird, wird mit n-Butylamin zur Reaktion gebracht. Dieses Reaktionsprodukt wird bei 340 mμ spektralphotometrisch vermessen. Die Bestimmung (Polyphenol-Index) erfaßt

Ergebnisse der Untersuchung des elektrostatischen Rauchkondensates TABELLE 2

Vergleich der Kondensate aus Cigaretten mit dem Filter B und der Kondensate aus entsprechenden filterlosen Vergleichscigaretten

	Untersuchungsblöcke (Kanäle)	Feuchtkondensat mg/Cig		Trockenkondensat (Wasserbestimmung n. Karl Fischer) mg/Cig	Rauchphenole mcg/Cig		Polyphenole im Rauch mcg/Cig		Ehrlich-positive Substanzen mcg/Cig		Indol mcg/Cig	
		Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte	Einzelwerte	Mittelwerte
filterlose Vergleichscigaretten	1	37,5 35,6 36,2 34,5	35,9	34 32,3 32,3	200 209 208 201	204	168 155 157 155	159	163 190 154 158	166	43 46	44,5
	2	35,3 36 34 34,9	35	32,3	188 201 194 196	195	175 159 151 157	160	156 174 134 149	153	45 44	44,5
	3	36 36,8 35,6 35,9	36	32,6 32,4	183 — 199 196	193	166 — 172 155	164	189 134 183 150	164	46 43	44,5
	4	34,6 36,4 33,6 34,7	34,8	31,4 32,3	181 186 188 190	186	162 165 155 160	160	179 133 163 145	155	42 43	42,5
	$\bar{m}$	35,4			194		161		159		44	
Cigaretten mit dem Filter B	1	30,6 30 31,8	30,8	26,3 26,2	105 110 113	109	133 138 132	134	82 84 97	88	28 27	27,5
	2	30,6 29,7 31,4	30,6	25,8	102 109 103	104	132 139 132	134	80 86 95	87	28 28	28
	3	30,8 32,9 32,1	31,9	26,8 28,1	102 102 113	105	145 137 132	138	74 73 96	81	26 27	26,5
	4	32,3 27,4 31,1	30,2	27,6	— 99 113	106	— 125 123	124	74 57 95	75	26 25	25,5
	$\bar{m}$	30,9			106		132		83		26,8	

das Benzocatechin und das Hydrochinon, letzteres allerdings nur in seiner oxydierten Form als Chinhydron, dieses bildet sich durch die Reaktion mit Butylamin.

Substanzen, die Ehrlich-positiv reagieren (E) und Indol (I)

Analysenverfahren zur Messung des Ehrlich-Indexes (SEITA)

Die durch Wasserdampfdestillation gewonnene Fraktion wird chromatographisch aufgetrennt. Die Auftrennung geschieht an einer mit Formamid imprägnierten Silicagelsäule, die mit Iso-octan eluiert wird. Das Eluat wird mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zur Reaktion gebracht, das Reaktionsprodukt wird im UV-Spektralphotometer vermessen. Die Bestimmung erfaßt die Summe von Pyrrol, Indol und 2-Methylindol. Das 3-Methylindol (Scatol) wird nicht bestimmt.

Die Methode erlaubt ebenfalls die Bestimmung des Indols, wenn dieses vorher durch Chromatographie speziell isoliert wird.

FORMELN FÜR DIE WIRKSAMKEIT DER „BEHANDLUNG" UND FÜR DIE SELEKTIVITÄT

Nach den CORESTA-Normen wird die jeweilige Wirksamkeit E_i (E_G, E_P, E_{PP}, E_E oder E_I) als

$$E_i = \frac{a_i - b_i}{a_i}$$

abgeleitet.

Diese Werte finden sich in den Spalten E der Tab. 3. Die gemessenen Werte a_i und b_i sind unter Angabe der Einzelwerte je Versuchsblock und für jede der Wiederholungen in den vorhergehenden Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Als *Ausdruck der Selektivität* gilt

$$\frac{E_i}{E_G}$$

Damit dient E_G, also die Wirksamkeit in bezug auf das feuchte Gesamtkondensat, als allgemein gültige Bezugsgröße.

SCHLUSSFOLGERUNGEN ZUM PROBLEM DER SELEKTIVITÄT

Die Selektivität in bezug auf Phenole E_P/E_G

Aus den Mittelwerten (Zeilen $\bar{m}$ der Tab. 3) ergibt sich der hohe Grad einer selektiven Retentionsleistung gegenüber Phenolen, der die Acetatfilter auszeichnet. Der Zusatz eines Filteranteils aus Aktivkohle (A) bewirkt paradoxerweise eine *Verminderung* der Selektivität (2,3 gegenüber 3,6). Dies wurde von mehreren Untersuchern experimentell bestätigt.

TABELLE 3

Zusammenstellung der Wirkungsgrade in bezug auf die Einzelverbindungen (E_i) und der selektiven Wirkungen E_i/E_G

Paarweiser Vergleich zwischen den Cigaretten mit Filter A und Filter B und den jeweiligen filterlosen Vergleichscigaretten

		E_G feucht	E_P	E_P/E_G	E_{PP}	E_{PP}/E_G	E_E	E_E/E_G	E_I	E_I/E_G
Cigaretten mit Filter A	1	0,26	0,63	2,4	0,17	0,6	0,74	2,8	0,45	1,7
	2	0,28	0,63	2,2	0,24	0,9	0,74	2,6	0,47	1,7
	3	0,27	0,61	2,2	0,24	0,8	0,76	2,8	0,44	1,6
	4	0,24	0,57	2,4	0,21	0,8	0,72	3,0	0,45	1,9
	$\bar{m}$	0,26	0,61	2,3	0,22	0,8	0,74	2,8	0,45	1,7
Cigaretten mit Filter B	1	0,14	0,46	3,3	0,16	1,1	0,47	3,3	0,38	2,7
	2	0,12	0,46	3,8	0,16	1,3	0,43	3,6	0,37	3,1
	3	0,11	0,45	4	0,16	1,4	0,50	4,5	0,40	3,6
	4	0,13	0,43	3,3	0,22	1,7	0,51	3,9	0,40	3,1
	$\bar{m}$	0,13	0,45	3,6	0,17	1,4	0,48	3,8	0,39	3,1

Die Selektivität in bezug auf Polyphenole (E_{PP}/E_G)

Die errechneten Werte von 1,4 und 0,8 können nicht als abweichend von 1,0 angesehen werden, es fehlt also eine Selektivität. Für die Kohlefilter (A) ist wiederum als Paradoxon sogar eher eine *negative* Selektivität festzustellen.

Die Selektivität unterscheidet sich bei diesen Verbindungen nicht von den Befunden beim Phenol, auch hier findet sich die paradoxe Verminderung der Selektivität bei den Filtern A. Dies wird beim Indol am deutlichsten.

Da man es wohl als unwahrscheinlich ansehen muß, daß die Beigabe eines Kohlefilters zu einer Herabsetzung der Selektivität des Acetatfilters führt, sind wir geneigt, dieses Paradoxon (sofern es sich bestätigen sollte) als ein Zeichen für *Sekundärreaktionen* in den Kondensaten anzusehen, also als einen Vorgang, der mit der Alterung der Kondensate zu tun hat. Dieser Faktor (d. h. der zeitliche Abstand zwischen Abrauchen und Analyse und auch die Aufbewahrung der Feuchtkondensate) ist bei dem hier beschriebenen Versuch nicht kontrolliert worden. Sein Einfluß könnte systematisch bei den Untersuchungen der Filter A größer gewesen sein als bei denen der Filter B. Es muß in diesem Zusammenhang hervorgehoben werden, daß alle hier untersuchten Bestandteile i sich durch eine starke chemische Reaktivität auszeichnen und zu Umsetzungen neigen könnten. Dies gilt insbesondere für die Polyphenole und das Indol.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Autoren berichten über die Ergebnisse ihrer analytischen Untersuchungen des Rauchkondensates von Cigaretten dunklen Typs auf den Gehalt an Phenolen, Polyphenolen, Ehrlich-positive Substanzen, heterocyclische Stickstoffverbindungen und Indol. Dabei wurde die Wirkung zweier verschiedener Acetatfilter untersucht, von denen der eine zusätzlich mit einem Preßling aus Aktivkohle versehen war. Für die genannten Substanzen wird der Wirksamkeitsindex E_i der Filter (nach CORESTA-Vorschrift) errechnet, und außerdem wird der Ausdruck der „selektiven Retention" E_i/E_G abgeleitet. Die Ergebnisse bestätigen einen hohen Grad selektiver Filterwirkung in bezug auf phenolische Rauchbestandteile und bestimmte heterocyclische Stickstoffverbindungen. Der Einfluß der Aktivkohle-Komponente des Filters wird diskutiert.

SUMMARY

The authors present the basic analytical values for, and the calculation of CORESTA efficiency indices E_i related to some chemical items (phenols, polyphenols, Ehrlich-positive compounds, hetero-N compounds, indole) in the smoke of filter cigarettes (dark air cured type, two types of filter tips of the acetate group, with and without activated carbon additive).

The calculation presented for proposed "selectivity indices" E_i/E_G confirms factually the high grade of selectivity for phenols and some hetero-N compounds in the experimented systems; some critical facts are called to the attention concerning the role played by the activated carbon additive.

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent pour une série de composants chimiques (phénols, polyphénols, hétérocycles azotés, substances Ehrlich-positives, indol) du condensat total obtenu au départ d'un lot commun de cigarettes de type brun, munies de 2 types différents de filtres (base acétate avec et sans composante charbon activé) le calcul des indices de sélectivité E_i (CORESTA), et proposent une estimation des »sélectivités de rétention« E_i/E_G. Les résultats présentés vérifient l'existence d'un haut niveau de sélectivité pour les composants phénoliques et certains hétérocycles azotés. Des éléments de discussion sont présentés concernant le rôle de la composante charbon actif.

Anschrift der Verfasser:

Service d'Exploitation Industrielle des Tabacs et des Allumettes,
53 Quai d'Orsay, Paris VIIe, Frankreich