Beiträge zur Tabakforschung · Band 6 · Heft 4 · August 1972

DOI: 10.2478/cttr-2013-0290

# Säuren und Phenole in der „Semi-Volatile"-Fraktion des Rauches von Blend-, Virginia-, Burley- und Orient-Cigaretten*

*von H. Elmenhorst*

*Forschung und Entwicklung der Martin Brinkmann AG, Bremen*

## 1. EINLEITUNG

Carbonsäuren sind für das Problem Raucharoma und „Semi-volatiles" von großem Interesse. Bei der gaschromatographischen Untersuchung der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches stellten wir jedoch fest, daß Carbonsäuren gaschromatographisch nur schlecht zu erfassen sind. Kleinere Mengen Säuren werden nicht angezeigt, und bei größeren Konzentrationen sind die GC-Peaks asymmetrisch und stark ausschleppend. Als Ergänzung zu unseren gaschromatographischen Untersuchungen haben wir daher aus der „Semi-volatile"-Fraktion verschiedener Cigarettensorten eine Säurefraktion gewonnen und darin den Gehalt an Carbonsäuren und anderen sauren Bestandteilen quantitativ untersucht.

## 2. METHODEN

### 2.1 *Cigaretten*

Es wurde eine Versuchscigarette, ohne alle Zusätze, vom Typ German-Blend verwendet. Aus ausgewählten Virginia-, Burley- und Orienttabaken wurden ebenfalls Cigaretten ohne alle Zusätze hergestellt. Diese vier Versuchscigaretten werden im weiteren Text als Blend, Virginia, Burley und Orient bezeichnet. Das Abrauchen der Cigaretten erfolgte auf einer 30er BAT-Maschine unter CORESTA-Standardbedingungen mit Abscheidung des Rauches bei −80° C in Kältefallen (1). Die Aufarbeitung des Rauches ist in Schema 1 beschrieben. Die Kennzahlen der Versuchscigaretten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### 2.2 *GC-Bedingungen*

Für die Auftrennung der methylierten Säurefraktion wurde eine OV 101-Glaskapillare 40 m × 0,35 mm verwendet. Gaschromatograph Carlo Erba GI mit FID, 5 min. isotherm, Temperaturprogramm 60 — 280° C, 8°/min.; Split 1:30, Trägergas Stickstoff 0,3 atü, Einspritzblock 200° C.

### 2.3 *MS-Bedingungen*

Für die Identifizierung der einzelnen GC-Peaks wurde ein Massenspektrometer CH 5, Varian-MAT, gekoppelt mit einem Gaschromatographen Carlo Erba, ohne Separator, verwendet.

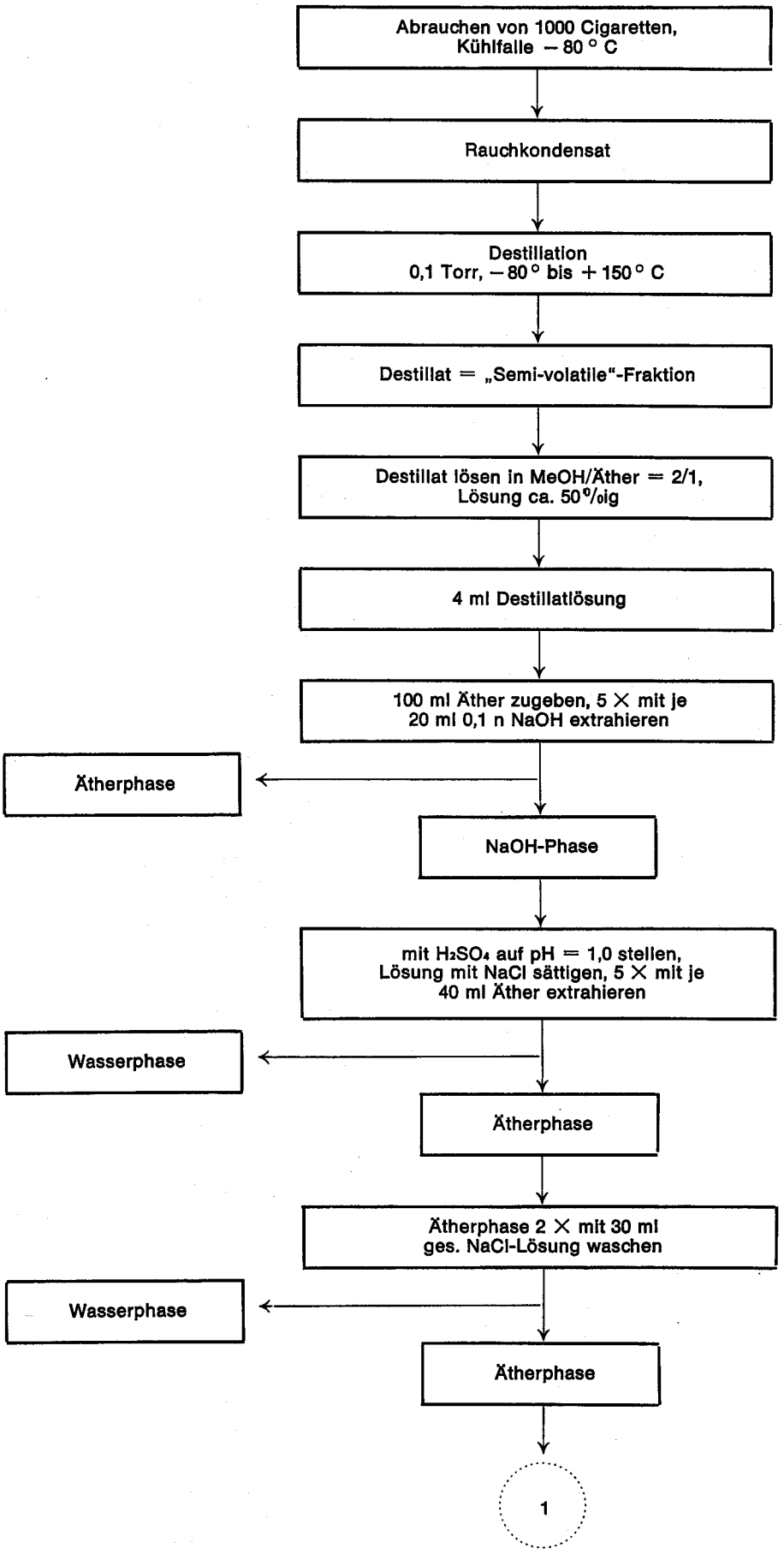
**Tabelle 1. Kennzahlen der Versuchscigaretten.**

| Kennzahl | | Cigarette | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Blend | Virginia | Burley | Orient |
| Kaliber | mm | 8,01 | 8,06 | 7,99 | 8,01 |
| Länge | mm | 77 | 77 | 77 | 77 |
| Gewicht | mg | 1150 | 1200 | 1035 | 1160 |
| Zugwiderstand | mm WS | 46 | 49 | 64 | 57 |
| Tabaknikotin | % | 1,64 | 2,79 | 3,43 | 0,77 |
| Nitrat | % | 0,34 | 0,06 | 4,02 | 0,10 |
| Zucker | % | 15,1 | 14,4 | < 1,00 | 15,3 |
| Zugzahl/Cig. | | 9,7 | 10,3 | 7,0 | 10,6 |
| VTS** | mg/Cig. | 678 | 711 | 611 | 697 |
| Trockenkondensat | mg/Cig. | 30,1 | 36,6 | 17,7 | 26,8 |
| Trockenkondensat | mg/g VTS** | 44,3 | 51,5 | 29,0 | 38,5 |
| Rauchnikotin | mg/Cig. | 1,92 | 3,26 | 2,37 | 0,94 |

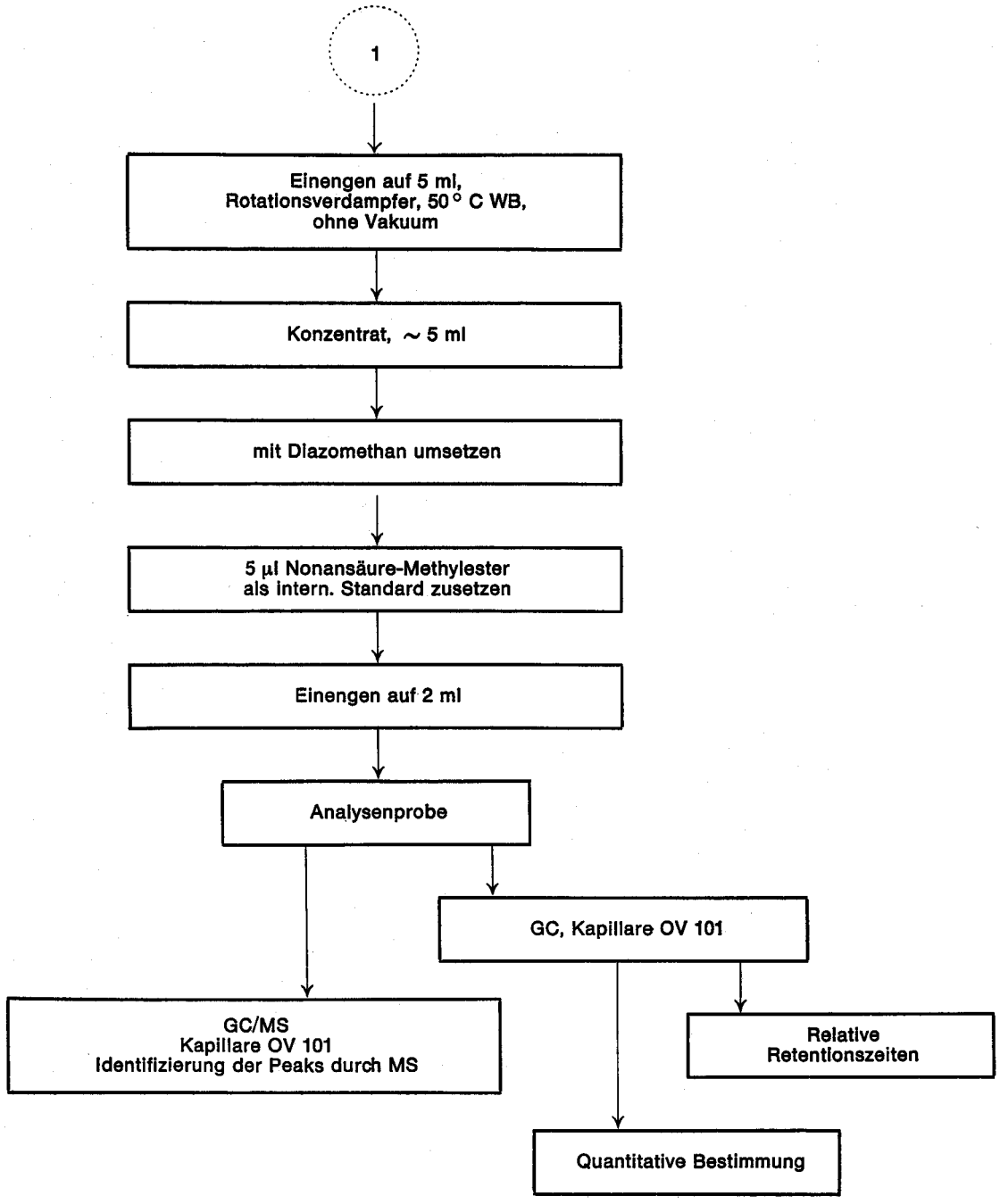
* Vortrag anläßlich der Sitzung der CORESTA-Rauchgruppe in Rom, Oktober 1971.

** Verbrannte Tabaktrockensubstanz.

**Schema 1. Analyse von Säuren und Phenolen in der „Semi-volatile"-Fraktion des Cigarettenrauches.**



**Schema 1** (Forts.),




Kapillarsäule OV 101; 40 m × 0,35 mm; Temperaturprogramm 50 — 250° C, 5°/min., Split 1:20, Trägergas Helium 1 ml/min., 0,3 atü Vordruck. Ionenquelle 230° C, 20 eV, 80 µA; Scan 17, Übergangsstück GC/MS 230° C.

*2.4 Quantitative Auswertung der Gaschromatogramme*

Die Peakflächen im Gaschromatogramm wurden nach der Methode Halbwertbreite × Höhe berechnet und die Flächenwerte auf den als internen Standard zugegebenen Nonansäuremethylester bezogen. Die standardisierten Flächen wurden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausbeute an „Semi-volatile"-Fraktion bei den 4 verschiedenen Cigaretten korrigiert.

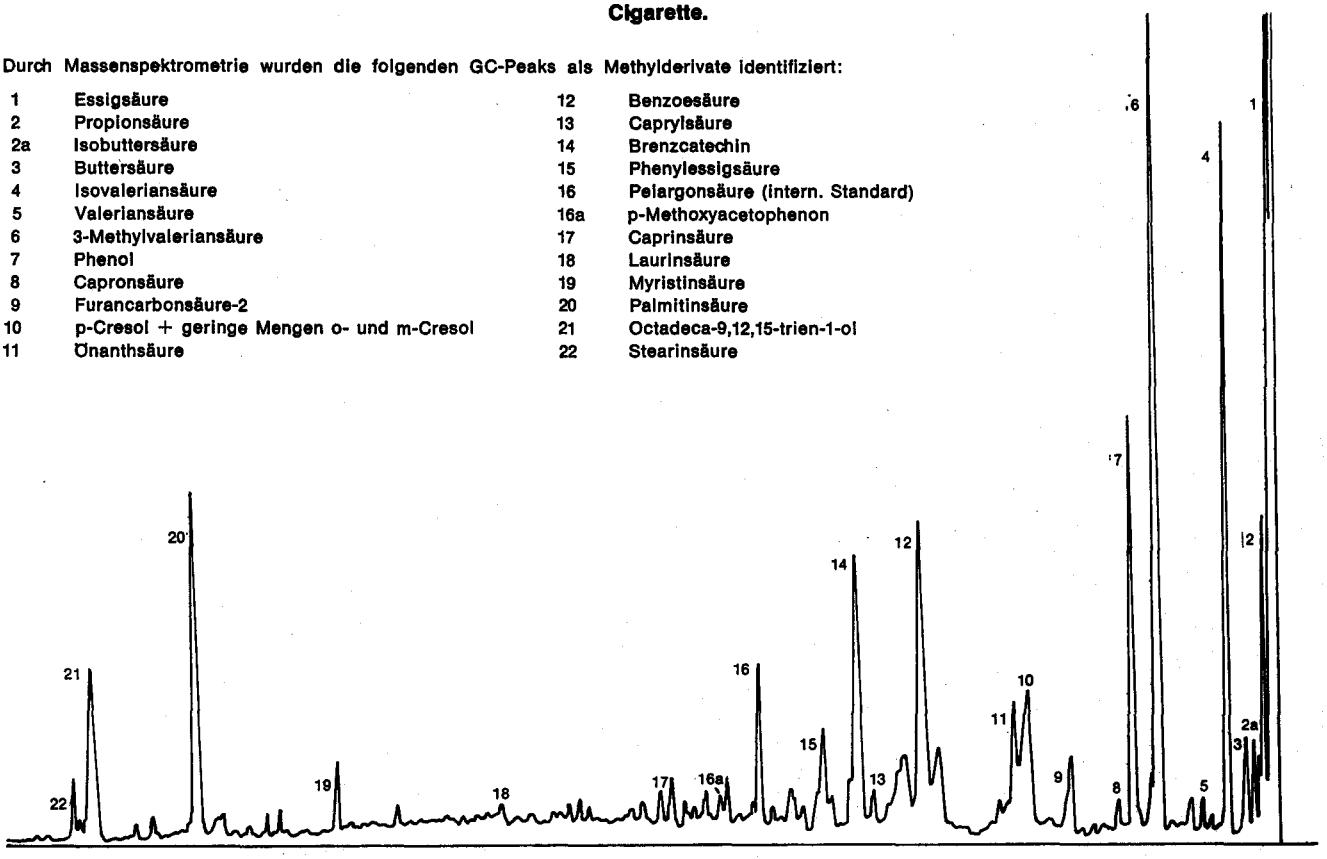
## 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die nach Schema 1 gewonnene, mit Diazomethan methylierte, saure Fraktion der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches enthielt die aliphatischen Carbonsäuren von Essigsäure bis Stearinsäure. Neben den aliphatischen Carbonsäuren wurden zwei aromatische Carbonsäuren, nämlich Benzoesäure und Phenylessigsäure, sowie Furan-2-carbonsäure gefunden. Auf Grund des gewählten Aufarbeitungsschemas war zu erwarten, daß neben den Carbonsäuren auch Phenole in der sauren Fraktion vorhanden sein sollten. Außer Phenol wurden tatsächlich Cresole und Brenzcatechin (Catechol) sowie p-Hydroxy-acetophenon gefunden. Ein typisches Gaschromatogramm der methylierten sauren Fraktion ist in Abbildung 1 dargestellt. In der Legende zu Abb. 1 sind die einzelnen mit Nummern versehenen GC-Peaks den entsprechenden Verbindungen zugeordnet. Die Identifizierung der Substanzen in dem Gaschromatogramm erfolgte durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit denen der authentischen Verbindungen und durch Massenspektrometrie. Durch Aufnahme von Massenspektren

**Abbildung 1. Gaschromatogramm der methylierten Säurefraktion der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches der Orient-Cigarette.**

Durch Massenspektrometrie wurden die folgenden GC-Peaks als Methylderivate identifiziert:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | Essigsäure | 12 | Benzoesäure |
| 2 | Propionsäure | 13 | Caprylsäure |
| 2a | Isobuttersäure | 14 | Brenzcatechin |
| 3 | Buttersäure | 15 | Phenylessigsäure |
| 4 | Isovaleriansäure | 16 | Pelargonsäure (intern. Standard) |
| 5 | Valeriansäure | 16a | p-Methoxyacetophenon |
| 6 | 3-Methylvaleriansäure | 17 | Caprinsäure |
| 7 | Phenol | 18 | Laurinsäure |
| 8 | Capronsäure | 19 | Myristinsäure |
| 9 | Furancarbonsäure-2 | 20 | Palmitinsäure |
| 10 | p-Cresol + geringe Mengen o- und m-Cresol | 21 | Octadeca-9,12,15-trien-1-ol |
| 11 | Önanthsäure | 22 | Stearinsäure |




an der aufsteigenden Flanke, der Spitze und der absteigenden Flanke jedes einzelnen Peaks wurde geprüft, inwieweit die GC-Peaks einheitlich waren oder mehr als eine Substanz enthielten. Der größte Teil der Peaks erwies sich als einheitlich. Nur diese GC-Peaks wurden für die Darstellung der Ergebnisse in Abb. 2 und 3 berücksichtigt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Mengen der einzelnen Stoffe sind in Mikrogramm freie Säure bzw. freies Phenol, bezogen auf 1 g verbrannte Tabaktrockensubstanz, angegeben (µg/g VTS). Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die Werte noch einmal graphisch in Abb. 2 und 3 dargestellt.

Generell kann man sagen, daß der Burley einen gerin-

**Tabelle 2. Säuren und Phenole in der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches von Blend-, Virginia-, Burley- und Orient-Cigaretten.**

| Peak Nr. in GC | Substanz | Menge in „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches (µg/g VTS*) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Blend | Virginia | Burley | Orient |
| 1 | Essigsäure | ++ | + | ++ | ++ |
| 2 | Propionsäure | + | 92 | 26 | 77 |
| 3 | n-Buttersäure | 33 | 46 | 15 | 36 |
| 4 | Isovaleriansäure | 79 | 52 | 27 | 150 |
| 6 | 3-Methylvaleriansäure | 113 | 0 | 0 | 340 |
| 7 | Phenol | 79 | 105 | 40 | 79 |
| 8 | Capronsäure | 12 | 11 | 13 | 11 |
| 9 | Furancarbonsäure-2 | 51 | 53 | 0 | 49 |
| 10 | o-, m-, p-Cresol | 122 | 172 | 36 | 106 |
| 11 | Önanthsäure | 69 | 84 | 29 | 61 |
| 12 | Benzoesäure | 153 | 258 | 25 | 164 |
| 14 | Brenzcatechin | 195 | 283 | 12 | 177 |
| 15 | Phenylessigsäure | 59 | 58 | 17 | 56 |
| 17 | Caprinsäure | 26 | 44 | 0 | 27 |
| 18 | Laurinsäure | 33 | 34 | Sp | Sp |
| 19 | Myristinsäure | 38 | 34 | 4 | 18 |
| 20 | Palmitinsäure | 306 | 190 | 13 | 116 |
| 22 | Stearinsäure | 34 | 19 | Sp | 13 |

* Verbrannte Tabaktrockensubstanz  Sp = Spuren  + = Nicht quantitativ auswertbar wegen ungenügender GC-Trennung

**Abbildung 2. Aliphatische Säuren in der „Semi-volatile"-Fraktion des Cigarettenrauches.**

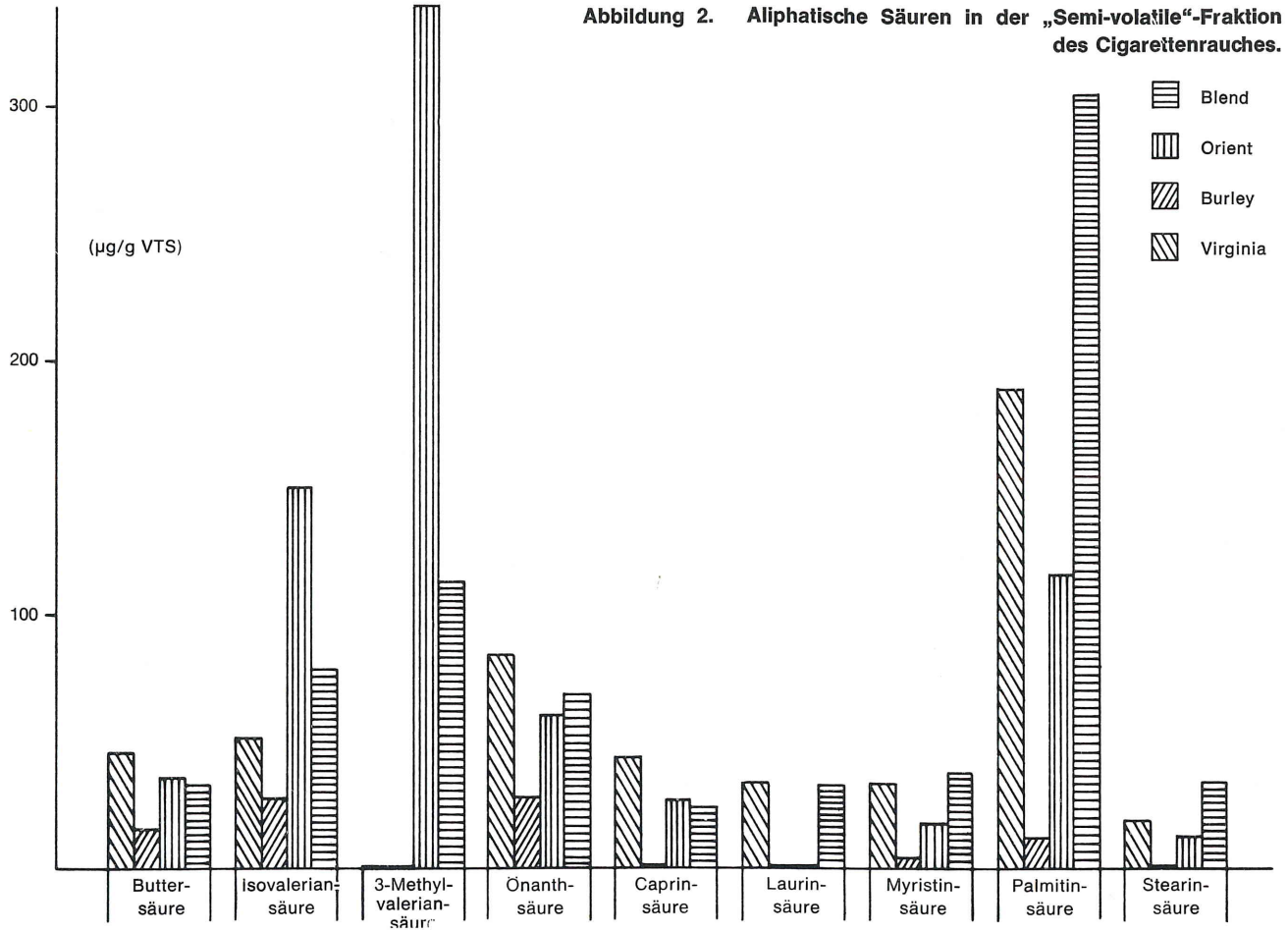
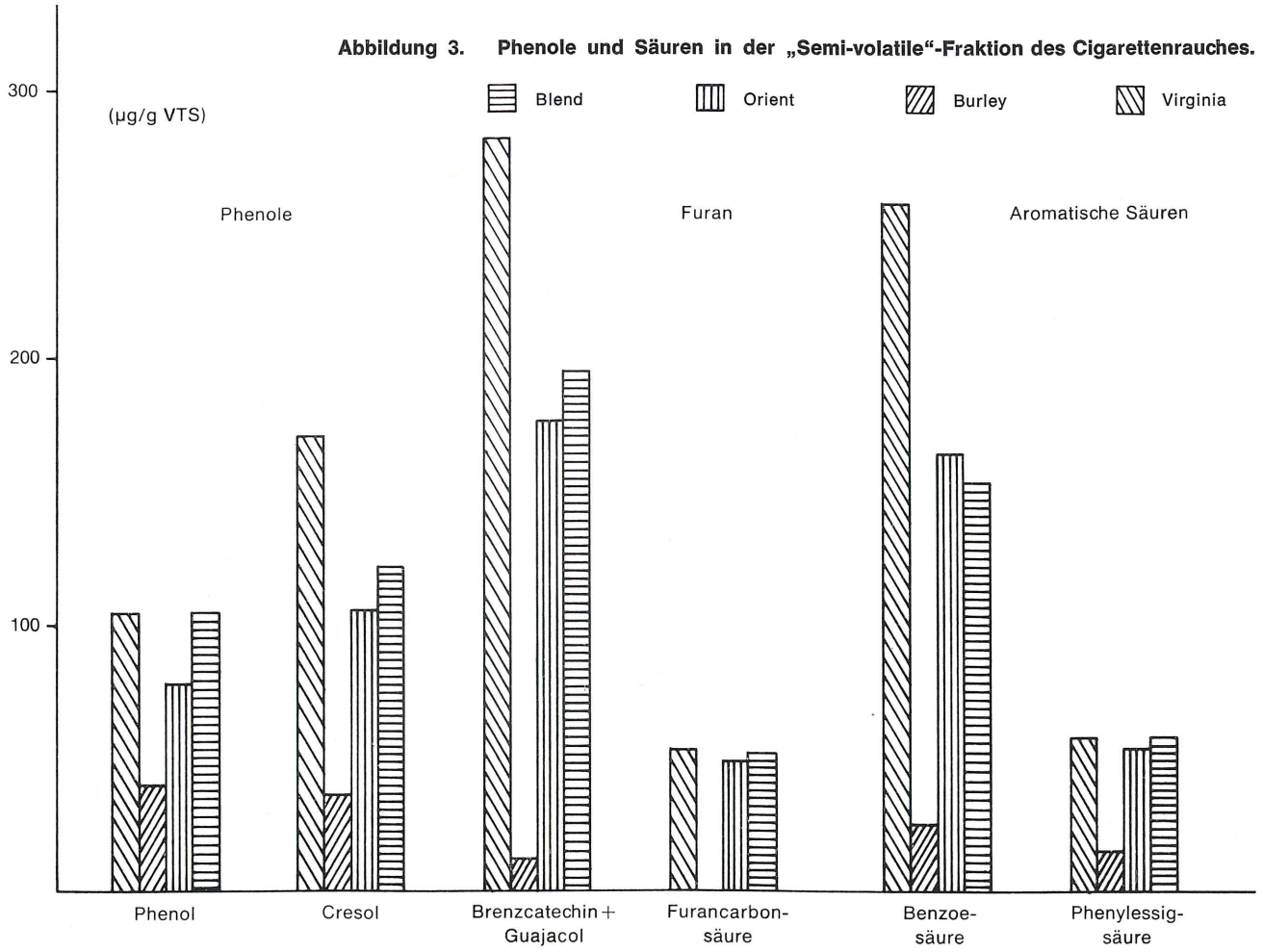



**Abbildung 3. Phenole und Säuren in der „Semi-volatile"-Fraktion des Cigarettenrauches.**



geren Gehalt an Säuren und Phenolen in der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches aufweist als die drei anderen Cigarettensorten. Die Größenordnung der Konzentration in µg/g VTS für die einzelnen Substanzen in der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches der verschiedenen Cigaretten entspricht etwa der Größenordnung, wie sie von *Kaburaki* (3) gefunden wurde. Dieses bedeutet, daß die im Rauch vorhandenen Säuren, bis hin zur Nonansäure, überwiegend im „Semi-volatile"-Anteil des Rauches vorhanden sind.

### 3.1 *Aliphatische Säuren*

Beim Vergleich der einzelnen Tabaksorten untereinander fällt besonders die Differenz im Gehalt an 3-Methylvaleriansäure und Isovaleriansäure ins Auge. Virginia und Burley enthalten praktisch keine 3-Methylvaleriansäure. Dagegen zeigt der Orient eine extrem hohe Konzentration von 340 µg/g VTS. Der Gehalt an 3-Methylvaleriansäure im Rauch der Blendcigarette stammt offensichtlich nur aus dem Orientanteil. Damit werden die Ergebnisse von *Stedman* und Mitarbeitern (2) bestätigt. Bei den restlichen untersuchten aliphatischen Säuren zeigt der Virginia gegenüber den anderen drei Proben erhöhte Konzentrationen. Auffällig ist der hohe Gehalt an Palmitinsäure in den „Semi-volatiles" der Virginiaprobe. Parallelen zu diesem Befund konnten wir in der Literatur bisher nicht entdecken.

### 3.2 *Aromatische Säuren*

Bei den aromatischen Säuren zeigt sich ein höherer Gehalt an Benzoesäure in den „Semi-volatiles" der Virginiaprobe. Die Unterschiede im Gehalt an Phenylessigsäure sind unerheblich. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch *Kaburaki* (3).

Die Menge an Furancarbonsäure ist bei Virginia, Orient und Blend etwa gleich groß und nur bei Burley sehr niedrig. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Zuckergehalt im Burley (s. Tab. 1) gering ist. Die Furanderivate im Rauch entstehen vorwiegend durch die Pyrolyse von Zuckern.

### 3.3 *Phenole*

Beim Virginia ist der Gehalt an Phenol, gegenüber Orient und Burley, erhöht. Die Cresole treten in den „Semi-volatiles" des Virginia ebenfalls in erhöhter Menge auf. Diese Ergebnisse gehen parallel mit den Befunden von *Graham* (8) und *Rayburn* (7). Zu den Werten für Cresol ist folgendes zu sagen. Unter den angewendeten gaschromatographischen Bedingungen werden die Methyläther des o-, m- und p-Cresols nicht getrennt. Die Retentionszeiten für die entsprechenden Reinsubstanzen sind praktisch gleich. Das Massenspektrum des Cresolpeaks Nr. 10 zeigt, daß neben Cresol keine anderen Substanzen im Peak enthalten sind. Die Ausdeutung des Massenspektrums läßt ferner den Schluß zu, daß das p-Cresol neben o- und m-Cresol die Hauptmenge ausmacht. Die für Cresol angegebenen Zahlen müssen demnach als Summe für o-, m- und p-Cresol betrachtet werden.

Das Brenzcatechin (Catechol) ist mit 202 µg/Cig. bei der Virginiaprobe ebenfalls in größerer Menge vorhanden als bei Orient und Burley. *Waltz* und Mitarbeiter (4) fanden für den Gehalt an Brenzcatechin im Rauch Mengen von 210 bis 500 µg/Cig. Der von uns gefundene Wert liegt damit an der unteren Grenze der von *Waltz* angegebenen Extremwerte. Ob es sich bei dem von uns bestimmten Brenzcatechin ursprünglich nur um Brenzcatechin, um Guajakol oder um eine Mischung aus beiden handelte, kann nicht entschieden werden, da beide bei der Methylierung zum Dimethoxybenzol das gleiche Endprodukt liefern. Die angegebenen Zahlen sind daher als Summe von Brenzcatechin und Guajakol zu betrachten.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die saure Fraktion aus der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches einer Blend-Cigarette und von Cigaretten aus Burley-, Virginia- und Orienttabaken wurde untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß Unterschiede in der Zusammensetzung der „Semi-volatile"-Fraktion der verschiedenen Cigaretten vorhanden sind. In der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches der Orient-Cigarette ist der Gehalt an Isovaleriansäure und 3-Methylvaleriansäure stark erhöht. In der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches der Virginia-Cigarette ist die Konzentration der übrigen untersuchten aliphatischen Carbonsäuren erhöht. Besonders auffällig ist die erhöhte Menge an Palmitinsäure. Weiter sind Phenol, Cresol, Brenzcatechin und Guajakol sowie Benzoesäure in der „Semi-volatile"-Fraktion des Rauches der Virginia-Cigarette erhöht. In der „Semi-volatile"-Fraktion des Burley-Rauches sind generell alle untersuchten Substanzen vermindert.

## SUMMARY

The purpose of this work was to compare the composition of the semi-volatile fraction of the smoke of different tobacco types. A German blend cigarette without any additive and further three cigarettes made from Virginia, Burley and Oriental tobaccos were compared. The composition of the acidic fraction of the "semi-volatiles" of the smoke was analyzed. 22 substances including the newly identified octadeca-9,12,15-trien-1-ol were identified by GC and mass spectrometry and quantitatively determined by GC-methods. Although in general all the smoke samples were qualitatively similar in volatile acid and phenol composition, there were, quantitatively, remarkable differences between the different tobacco types. In the semi-volatile fraction of the smoke of the Oriental cigarette, the level of 3-methylvaleric acid and isovaleric acid was highly increased. The semi-volatile fraction of the smoke of the Virginia cigarette showed an overall increased level for the rest of the aliphatic acids which we analyzed. Especially the

amount of palmitic acid is increased. Phenol, cresol, catechol, guajacol and benzoic acid were also increased compared with the Burley and Oriental cigarettes. In the semi-volatile fraction of Burley smoke all analyzed substances were diminished.


## RESUME

On a examiné la fraction acide de la fraction "semi-volatile" de la fumée provenant d'une cigarette à base de mélanges de tabacs et de cigarettes à base de tabacs de Burley, de Virginie et d'Orient. Les résultats démontrent une variation dans la composition de la fraction volatile de ces différentes cigarettes. La quantité d'acide valérique et celle de l'acide 3-méthyl-valérique augmentent sensiblement dans la fraction semi-volatile de la fumée des cigarettes à base de tabacs d'Orient. Par contre pour la fumée de cigarettes provenant de tabacs de Virginie, on note une augmentation de la concentration des autres acides aliphatiques analysés. Ce qui frappe le plus, c'est l'augmentation considérable de l'acide palmitique. On note aussi une augmentation du phénol, du crésol, du pyrocatéchine et du guajacol, ainsi que des acides benzoïques dans la fraction semi-volatile de la fumée de cigarettes provenant de tabacs de Virginie. Par contre, pour les substances analysées de la fraction semi-volatile de la fumée à base de tabacs Burley, on note une diminution généralisée.


## LITERATUR


1. Elmenhorst, H.: Beitr. Tabakforsch. 3 (1965) 101 bis 107.
2. Stedman, R. L., Burdick, D., Schmeltz, I.: Tob. Science VII (1963) 166.
3. Kaburaki, Y., Mikami, Y., Nakamura, M.: Scientific paper (Japan Monopoly) No. 111 (1969) 159–68.
4. Waltz, P., Häusermann, M., Krull, A.: Beitr. Tabakforsch. 3 (1965) 263–277.
5. Wynder, E. L., Hoffmann, D.: Tobacco and Tobacco Smoke, Academic Press, 1967, p. 387.
6. ibd., p. 406.
7. Rayburn, C. H., Harlan, W. R., Hanmer, H. R.: Anal. Chem. 25 (1953) 1419.
8. Graham, J. F.: Beitr. Tabakforsch. 5 (1970) 220 bis 228.



*Anschrift des Verfassers:*

*Martin Brinkmann AG, Forschung und Entwicklung, 28 Bremen 1, Hermann-Ritter-Straße.*