

Zur Bestimmung der Aromadurchlässigkeit von Folien und mit Kunststoff beschichteten Papieren

Autor(en): **Hadorn, H. / Zürcher, K.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **55 (1964)**

Heft 3

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982391>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zusammenfassung

Es wird eine polarographische Methode zur Bestimmung der Rückstände von 2,6-Dichlor-4-nitroaniline (Dichloran) in Früchten, besonders in Erdbeeren, beschrieben.

Diese Methode besteht zuerst in einer Extraktion des Dichlorans mit Acetonitril, gefolgt von einer Reinigung des Extraktes, nach Verdampfen des Acetonitrils, durch erneute Extraktion mit Toluol. Nach Abdampfen des Toluols wird der Rückstand in 1 N Natronlauge aufgenommen; die Lösung unterwirft man der polarographischen Bestimmung zwischen $-0,3$ und $-0,8$ Volt. Reduktionspotential $E^{1/2}$ beträgt $-0,55$ Volt, bezogen auf die Oberfläche Quecksilber/Lösung.

Für Dichlorangehalte von 2—7 ppm beträgt die Genauigkeit der Methode ungefähr $\pm 3\%$.

Summary

Description of a procedure for the determination of 2,6-dichloro-4-nitroaniline (Dichloran) in fruits, for example in strawberries, by means of polarography.

For a Dichloran content of 2 to 7 p. p. m. the precision of the method is equal to about $\pm 3\%$.

Zur Bestimmung der Aromadurchlässigkeit von Folien und mit Kunststoff beschichteten Papieren

Von *H. Hadorn* und *K. Zürcher*

Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

I. Einleitung

Kunststoff-Folien und mit Kunststoff beschichtete Papiere werden in immer größerem Ausmaß zur Verpackung von Lebensmitteln verwendet. Viele Kunststoffe lassen sich heiß verschweißen oder «versiegeln». Es gelingt daher auf einfache und rationelle Art, aus Papieren, die mit geeigneten Kunststoffen beschichtet sind, verschweißte Beutel herzustellen und dieselben nach dem Einfüllen luftdicht zu verschließen. Die Kunststoffbeschichtung hat in diesem Falle in erster Linie die Aufgabe, das Heißverschweißen zu ermöglichen. Daneben soll die Beschichtung das verpackte Lebensmittel auch vor Feuchtigkeit, Luft und anderen ungünstigen Einflüssen, wie fremden Gerüchen, in vielen Fällen auch vor Aromaverlusten schützen.

Zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Feuchtigkeit (1) und Gasen (2), (3), wie Sauerstoff, Wasserstoff und Edelgase durch Packmaterialien liegen gute Methoden vor. Für die Bestimmung der Aromadurchlässigkeit dagegen findet man in der Literatur nur spärliche Angaben. Die Aromaundurchlässigkeit eines Packmaterials ist jedoch von großer Bedeutung. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden. Ent-

weder soll das verpackte Gut (etwa Puddingpulver oder Suppenpräparate) durch die Packung geschützt werden, so daß keine Fremdgerüche aus der Umgebung durch die Packung hindurch in das Gut gelangen, oder aber das verpackte Gut (etwa Gewürze oder Kaffee) soll durch eine möglichst aromadichte Verpackung vor Aromaverlusten bewahrt werden.

Kaess (4) beschreibt eine Methode zur Prüfung der Durchlässigkeit von Verpackungsfolien für organische Dämpfe, die auf einem Geruchstest beruht. Die Folien werden in einer geeigneten zylinderförmigen Apparatur eingespannt. Unter der Folie befindet sich der Riechstoff (Gewürzpulver, etc.). Im oberen, während der Lagerung mittels Deckel verschlossenen Raum reichern sich die Dämpfe des Riechstoffes an und werden nach einer bestimmten Zeit durch ihren Geruch nachgewiesen.

Muldoon, Couch und Barnes (5) benützen für ihre Versuche als Modellsubstanz den Methylester der Brenzschleimsäure. Die Dämpfe diffundieren durch die zu prüfende Membran, werden in einer Petrischale in Kalilauge absorbiert und durch spektrophotometrische Messung die Brenzschleimsäure bestimmt.

Karel, Proctor und Cornell (6) beschreiben eine Apparatur zur quantitativen Bestimmung der Aromadurchlässigkeit von Lebensmittelpackungen. Die durch die Packung hindurch diffundierten organischen Stoffe werden durch einen Luftstrom in die mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung beschickten Absorptionsgefäße befördert, wo sie oxydiert werden. Aus dem Permanganatverbrauch, der titrimetrisch bestimmt wird, läßt sich die Menge an oxydierbaren Stoffen berechnen. Als Modellsubstanz benutzten die Autoren Aethylalkohol, Aceton und Trimethylamin.

II. Orientierende Vorversuche

Die ersten quantitativen Vorversuche zur Bestimmung der Aromadurchlässigkeit haben wir im Diffusions-Apparätchen zur Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen nach *Hadorn, Jungkunz und Biefer* (7) vorgenommen. In ein Glas-Becherchen brachte man eine Spatelspitze voll Gewürzpulver. Mit dem zu prüfenden Papier (beschichtete Seite nach innen) wurde die Öffnung des Becherchens verschlossen und die Ränder mit Klebestreifen luftdicht verklebt. Das Becherchen haben wir (mit dem Papier nach unten) mittels Bindfaden in das mit Bichromat-Schwefelsäure beschickte Absorptionsgefäß eingehängt und das verschlossene Apparätchen im Trockenschrank bei 30 ° C während 48—72 Stunden aufbewahrt. Die durch das Papier hindurch diffundierten ätherischen Öle wurden von der Bichromat-Schwefelsäure absorbiert und oxydiert. Der Bichromat-Überschuß ließ sich nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Kaliumjodid mit Natriumthiosulfat zurücktitrieren. Aus dem Bichromat-Verbrauch kann man die Menge der ätherischen Öle berechnen. Diese sehr einfache Methode lieferte gut reproduzierbare Resultate, es ließen sich «aromadichte», «aromadurchlässige» und «stark aromadurchlässige» Papiere zahlenmäßig voneinander unterscheiden. Die Methode hatte jedoch noch zahlreiche Mängel.

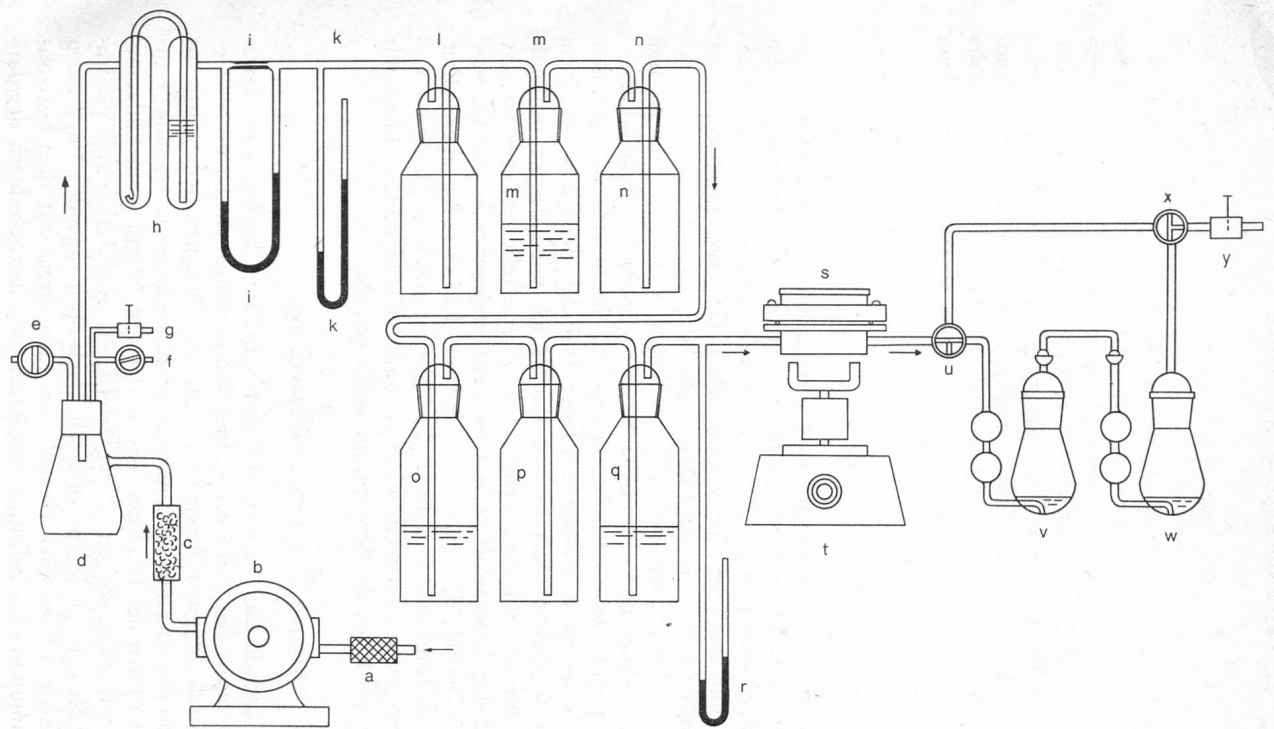
Die geprüfte Papierfläche (ca. 6 cm²) war verhältnismäßig klein und ließ sich nicht vergrößern, weil die Größe des Bechers durch die Öffnung des Kölbchens (NS-30 mm) begrenzt war. Bei den meisten Papieren war die während 24 Stunden durch das Papier diffundierte Menge ätherischer Öle sehr gering. Es ergaben sich entweder sehr kleine Titrationswerte und entsprechend ungenaue Resultate, oder die Diffusionszeit mußte stark verlängert werden (mehrere Tage), was nicht erwünscht war. Außerdem ließ sich bei dieser Methode der Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Aromadurchlässigkeit des Papiers nicht untersuchen, weil im Absorptionsgefäß über der Bichromat-Schwefelsäure die Luft stets sehr trocken war, was in der Praxis nie vorkommt.

Das einfache Apparätchen von *Hadorn* und Mitarbeiter zur Bestimmung der ätherischen Öle genügte nicht, um das gesteckte Ziel zu erreichen. Im nächsten Abschnitt wird über Versuche mit einer komplizierten, verfeinerten Apparatur berichtet.

III. Ausarbeitung einer neuen Methode zur Bestimmung der Aromadurchlässigkeit

Damit die Versuchsbedingungen variiert und einigermaßen den praktischen Verhältnissen angepaßt werden können, haben wir eine Apparatur aufgebaut, die im Prinzip auf die Methode von *Karel* und Mitarbeiter (6) zurückgeht. Als Absorptionsmittel für die Aromastoffe benützten wir Bichromat-Schwefelsäure-Reagens der gleichen Zusammensetzung wie es sich bei der Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen (7) seit Jahren bewährt hat. Das von *Karel* und Mitarbeitern benutzte Absorptionsmittel, bestehend aus alkalischer Permanganat-Lösung hat mehrere Nachteile. Bei Zimmertemperatur wird alkalische Permanganat-Lösung durch organische Stoffe aus der 7-wertigen zur 6-wertigen Stufe zu Manganat reduziert. In einer weiteren Reaktion, die jedoch langsam und nur unter ganz bestimmten Bedingungen verläuft, wird das Manganat (6-wertig) zu 4 wertigem Manganhydroxid reduziert. Damit die Oxydation der organischen Stoffe quantitativ verläuft, muß stets ein Überschuß an Permanganat vorhanden sein. Von dem im Permanganat vorhandenen Sauerstoff, welcher in saurer Lösung titrierbar ist, müssen somit mehr als 80 % unverbraucht zurückbleiben. Die Bestimmung wird dadurch recht ungenau. *Karel* und Mitarbeiter erhielten bei ihren Oxydationsversuchen mit reinem Aceton und Aethylalkohol (ohne Diffusion) bereits recht große Streuungen. Mit Bichromat-Schwefelsäure, die ein ideales Absorptionsmittel darstellt, erhält man genauere und viel besser reproduzierbare Werte.

Im folgenden soll die von uns benutzte Apparatur, wie sie sich nach zahlreichen Mißerfolgen und mehrfachen Überprüfungen und Abänderungen schließlich ergab, kurz beschrieben werden. Anschließend soll an einigen ausgewählten Beispielen die Leistungsfähigkeit der Methode demonstriert werden. Die Aromadurchlässigkeit einer Folie ist von zahlreichen Faktoren abhängig, was an einigen Versuchsserien und Kurven gezeigt wird. Um vergleichbare Werte zu erhalten, müssen die Versuchsbedingungen genau beschrieben und eingehalten werden. Die endgültige Arbeitsvorschrift folgt am Schluß dieser Arbeit.



Figur 1 Apparatur zur Bestimmung der Aromadurchlässigkeit

a) Gazefilter, b) Rotationspumpe, c) Wattefilter, d) Druckausgleichsgefäß (Saugflasche), e) Entlüftungshahn (Glashahn mit weiter Bohrung), f) Glashahn für Grobregulierung, g) Nadelventil für Feinregulierung, h) Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, i) Strömungsmesser, k) Manometer mit Wasser beschickt, l) Sicherheitsflasche (leer), o) Gaswaschflasche mit alkalischer Permanganat-Lösung, p) Sicherheitsflasche (leer), q) Gaswaschflasche mit verd. Schwefelsäure zur Konditionierung der Luft, r) Manometer mit Wasser beschickt für Überdruckmessung im Diffusionsgefäß, s) Diffusionsgefäß, t) Magnetrührwerk, u) Dreiweghahn, v), w) Absorptionsgefäße, x) Dreiweghahn, y) Nadelventil.

Beschreibung der Apparatur

Prinzip

Die Apparatur ist in Figur 1 schematisch dargestellt. Sie besteht aus dem eigentlichen Diffusionsgefäß, einer Pumpe, die einen Luftstrom durch die Apparatur befördert, einer Serie von Waschflaschen, um die Luft vor dem Eintritt ins Diffusionsgefäß zu reinigen und auf die gewünschte relative Feuchtigkeit einzustellen. Schließlich kommen die Absorptionsgefäße, in denen die ätherischen Öle absorbiert und durch Bichromat-Schwefelsäure oxydiert werden. Strömungsmesser und Manometer dienen zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit und des Druckes des Luftstromes. Die ganze Apparatur befindet sich in einem thermostatierten Raum bei der gewünschten Temperatur.

Diffusionsgefäß

Das Diffusionsgefäß (s), in welches die zu prüfende Folie eingespannt wird, ist aus Messing, vollständig verchromt und poliert. Es besteht aus drei miteinander verschraubbaren Teilen (siehe Figur 2). Der Unterteil (a) stellt ein niedriges zylinderförmiges Gefäß mit zwei seitlich angebrachten Gaseinleitungsrohren dar. Oben ist das Gefäß offen und mit einem Flansch versehen.

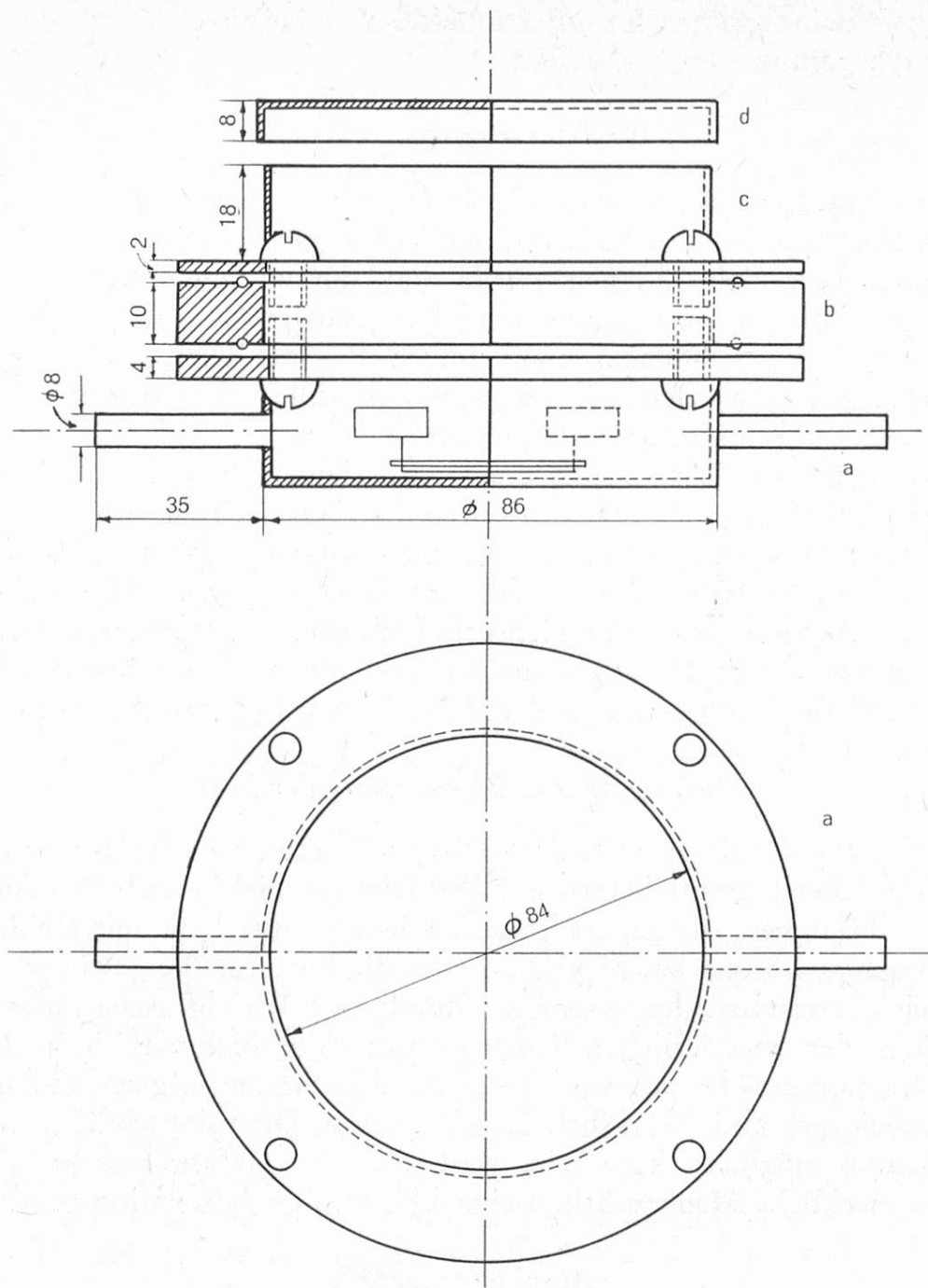
Das Mittelstück (b) besteht aus einem 10 mm hohen Messingring mit 84 mm lichter Weite. Auf der obern und untern Fläche ist ringsherum je eine halbkreisförmige Rille von 2 mm Breite angebracht, um einen Dichtungsring aufzunehmen.

Der Oberteil (c) ist ein oben und unten offener Zylinder, der unten mit einem Flansch versehen ist. Zwischen Oberteil und Mittelstück wird das zu prüfende Papier eingespannt, hierauf alle drei Teile aufeinandergestellt und verschraubt. Auf das Papier wird der Aromastoff (z. B. Gewürzpulver) gebracht, der Oberteil mit einem passenden Deckel (d) verschlossen und mit Klebestreifen abgedichtet.

Die Aromastoffe diffundieren nun durch die Folie hindurch in das untere Gefäß. Durch einen konstanten Luftstrom wird das untere Gefäß ständig ausgespült und die Aromastoffe werden in die Absorptionsgefäße geleitet.

Luftumwälzung durch Winderzeuger

Um die durchströmende Luft im untern Gefäß ständig zu bewegen und laminare Strömungen zu vermeiden, wird ein kleiner Winderzeuger in das untere Gefäß gestellt und mittels Magnetrührwerk bewegt. Der Winderzeuger wird aus einem 10—15 mm breiten und 80 cm langen Stück dünnem Aluminiumblech angefertigt. Die beiden Enden des Blechstreifens werden ca. 20 mm vom Ende entfernt rechtwinklig nach oben gebogen. Durch zwei kleine Einschnitte und Verdrehung des Bleches erhält man an jedem senkrecht nach oben ragenden Ende einen kleinen Flügel. Ein kleines Eisenstück (Nagel), das man direkt auf dem horizontalen Teil des Aluminiumbleches befestigt, ermöglicht den Antrieb durch das darunter befindliche Magnetrührwerk. Ohne den Winderzeuger würde bei geringen



Figur 2 Diffusionsgefäß

- a) Unterteil mit Flansch und seitlichen Gasableitungsrohren. Im Innern ist der mittels Magnetührwerk betriebene Winderzeuger aus Aluminium sichtbar.
- b) Mittelstück (Messingring) lichte Weite = 84 mm, mit Dichtungsringen aus Gummi-
saite von 2 mm Durchmesser.
- c) Oberteil für Aroma oder Gewürzpulver.
- d) Deckel.

Strömungsgeschwindigkeiten im untern Gefäß eine laminare Strömung herrschen, und die Durchspülung wäre mangelhaft.

Luftstrom

Die Luft (Transportgas) wird durch die Apparatur gepreßt und nicht hindurchgesaugt. In den zu prüfenden Papieren und Folien können dünne und poröse Stellen vorhanden sein. Beim Saugen würde man durch diese Poren Luft aus dem Raum über der Folie, die mit ätherischen Ölen gesättigt ist, ansaugen. Beim Durchpressen von Luft herrscht dagegen im untern Teil des Diffusionsgefäßes ein geringer Überdruck, es werden also nur ätherische Öle oder Aroma-Stoffe erfaßt, die durch die Membran hindurch diffundiert sind.

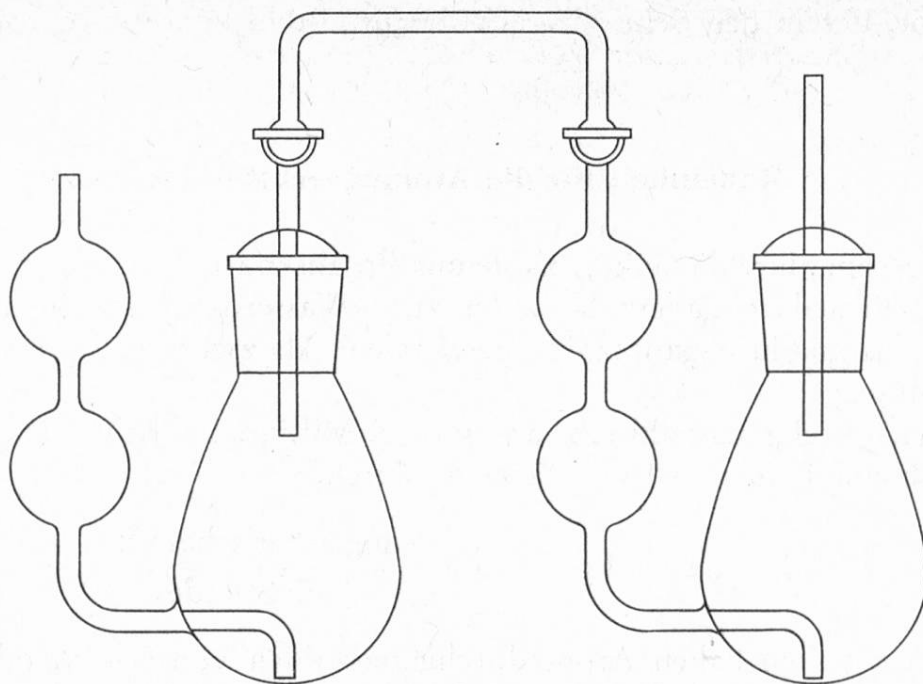
Zur Erzeugung des Luftstromes dient eine kleine Ölpumpe (b). Gut bewährt hat sich die Mini-Pumpe, zu beziehen durch die Firma Kirchner & Co., Bern. Um das Öl in der Pumpe vor Verschmutzung zu schützen, wird die eingesaugte Luft durch ein Gaze- oder Wattefilter (a) filtriert. Die Strömungsgeschwindigkeit wird durch drei Hahnen am Druckausgleichsgefäß (d) geregelt. Der Entlüftungshahn (e) wird nur zur raschen Entlüftung beim An- und Abstellen der Apparatur benützt. Hahn (f) dient zur Grobregulierung, das Nadelventil (g) zur Feinregulierung des Luftstromes.

Reinigung und Befeuchtung der Luft

Die Luft muß vor dem Eintritt ins Diffusionsgefäß von Staub und sämtlichen Spuren organischer Dämpfe befreit werden. Dies geschieht durch verschiedene Filter und Waschflaschen, die mit Bichromat-Schwefelsäure bzw. mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung beschickt sind. Um die Luft auf die gewünschte relative Feuchtigkeit einzustellen, leitet man sie durch eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure der erforderlichen Konzentration. Von hier tritt sie in den Unterteil des Diffusionsgefäßes (s), wo sie die Aromastoffe mitnimmt und in die Absorptionsgefäße (v) und (w) führt. Der Weg vom Diffusionsgefäß zum Absorptionsgefäß muß möglichst kurz sein, weil sonst die Gefahr besteht, daß in den Glasrohren merkliche Mengen ätherischer Öle infolge Adsorption zurückgehalten werden.

Absorptionsgefäße

Die Absorptionsgefäße (v) und (w) sind birnenförmige Kolben von 150—200 ml Inhalt und haben die in der Figur 3 angegebene Form. Es sind Schliffverbindungen (Kugelschliffe) erforderlich. Gummiverbindungen sind unbrauchbar, weil Gummi einerseits stets geringe Mengen flüchtiger organischer Stoffe abgibt und andererseits ätherische Öle löst. Die Absorptionsgefäße werden mit einer genau abgemessenen Menge 0,25-n Bichromat-Schwefelsäure beschickt. Die Hauptmenge der ätherischen Öle wird im ersten Absorptionsgefäß zurückgehalten. Im zweiten sind meistens nur noch Spuren nachweisbar. Die beiden Dreiweghahnen (u) und (x) werden benützt, um den Luftstrom mit den ätherischen Ölen entweder in die Absorptionsgefäße oder ins Freie zu leiten, wenn die Absorptionsgefäße ausgewechselt oder die Apparatur gespült werden soll.



Figur 3

Absorptionsgefäße mit Kugelschliff-Verbindungen

Meßinstrumente

Um die Strömungsgeschwindigkeit und die Druckverhältnisse in der Apparatur zu kontrollieren, werden ein Strömungsmesser (i) und zwei mit Wasser beschickte Manometer (k, r) an den in der Figur 1 angegebenen Stellen in die Apparatur eingebaut. Mit Hilfe des Strömungsmessers (i) wird die Strömungsgeschwindigkeit des Luftstromes kontrolliert. Mittels des Hahns (f) wird der Luftstrom grob und mittels des Nadelventils (g) fein einreguliert. Das Manometer (k) zeigt den Druck an, welcher auf der gesamten Apparatur lastet. Am Manometer (r) wird der Druck in der Diffusionskammer abgelesen. Mittels des Nadelventils (y) am Schluß der Apparatur läßt sich dieser Druck regulieren.

Thermostatieren

Die ganze Apparatur, d. h. Waschflaschen, Diffusionsgefäß und Absorptionsgefäße müssen sich in einem thermostatierten Raum befinden, weil schon Temperaturschwankungen von 1 ° C beträchtliche Versuchsstreuungen verursachen.

Wir haben die ganze Apparatur in einem zweitürigen Holzschrank aufgebaut. Innen wurde an der Rückwand des Kastens eine Lochplatte montiert, an der sich die verschiedenen Klammern und Haltevorrichtungen für die Waschflaschen, Absorptionsgefäße und übrigen Teile anbringen ließen. Die Heizung des Raumes erfolgte durch eine 200 Watt-Lampe, die über ein Kontaktthermometer und ein Relais ein- und ausgeschaltet wurde. Die Luftumwälzung besorgte ein kleiner Zim-

merventilator, der in den Schrank gestellt wurde und ununterbrochen im Betrieb war.

Maßeinheit für die Aromadurchlässigkeit

Um die Aromadurchlässigkeit zahlenmäßig auszudrücken, haben wir in Analogie zur «Wärmedurchgangszahl» oder zur «Wasserdampfdurchgangszahl» den Begriff der «Aromadurchgangszahl» geschaffen. Als zweckmäßig erwies sich folgende Definition:

Die Aromadurchgangszahl gibt an, wieviel Milligramm ätherisches Öl in einer Stunde durch eine Folie von 1 m² Fläche hindurchdiffundiert.

$$\text{Aromadurchgangszahl} = \frac{\text{mg ätherisches Öl}}{\text{m}^2 \cdot \text{Stunde}}$$

Brauchbare Folien haben Aromadurchgangszahlen von 5—10, oder darunter. Bei aromadurchlässigen Folien steigt die Aromadurchgangszahl auf 100 oder darüber.

Oxydationsfaktor

Die durch die Folie hindurchdiffundierte Aroma-Menge wird jeweils aus der zur Oxydation verbrauchten Menge Kaliumbichromat berechnet. Für die wichtigsten ätherischen Öle sind die Oxydationsfaktoren bereits früher (7) experimentell bestimmt worden.

Überprüfung der Apparatur

Bevor die eigentlichen Messungen ausgeführt wurden, mußte die Apparatur überprüft werden.

Blindwerte

Zur Kontrolle der Apparatur und zur Prüfung auf Reinhaltung des durchgeleiteten Luftstromes wurde das Diffusionsgefäß herausgenommen und durch ein passendes Stück Glasrohr ersetzt. Es wurde während mehreren Stunden gereinigte und konditionierte Luft durchgesaugt und schließlich die in den Absorptionsgefäßen absorbierten organischen Stoffe titrimetrisch bestimmt. Dabei ergaben sich in allen Fällen minime Blindwerte, die auf Spuren organischer Verunreinigungen aus der Luft oder aus flüchtigen Stoffen aus den Gummiverbindungen der Apparatur zurückzuführen sind. Die Blindwerte, ausgedrückt als Aromadurchgangszahl (Faktor für Nelkenöl $f = 0,308$) bewegen sich zwischen 1,4 und 2 (siehe Tabelle 1).

In einer weiteren Kontrolle haben wir die Apparatur vollständig zusammengebaut. An Stelle des zu prüfenden Papiers oder der Kunststoff-Folie spannten wir eine Aluminiumfolie (Gewicht pro m² = 188 g, Dicke = 0,07 mm) ins Diffusionsgefäß ein. Auf die Aluminiumfolie wurde, wie bei den Versuchen mit Pa-

pieren, eine dünne Schicht von Nelkenpulver gebracht und während vier Tagen ein Luftstrom (15 Liter pro Stunde) durch die Apparatur getrieben.

Von Zeit zu Zeit wurden die Vorlagen gewechselt und titriert. Die gefundenen Blindwerte waren niedrig und unterschieden sich nicht vom Blindwert ohne Diffusionsgefäß, wie aus den Zahlen der Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1 Blindwert der Apparatur

Versuchs-Bedingungen	Reaktionszeit	Bichromat-Verbrauch ml 0,1-n	Scheinbare Aromadurchgangszahl (Blindwert) (f = 0,308)
Diffusionsgefäß durch Glasrohr ersetzt	8 ½ Stunden	0,29	2,0
Diffusionsgefäß durch Glasrohr ersetzt	9 Stunden	0,22	1,4
Aluminiumfolie mit Nelkenpulver beschichtet	22 Stunden	0,80	2,0

Die Aluminiumfolie ist sicher undurchlässig für Nelkenöl. Die Blindwerte sind, wie oben erwähnt, auf Spuren von Verunreinigungen in der Luft zurückzuführen.

Aus diesen Blindversuchen folgt, daß man von der gefundenen Aromadurchgangszahl einen Blindwert von ca. 2 subtrahieren sollte. Wir haben dies bei allen späteren Versuchen jedoch nicht getan. Folien mit Aromadurchgangszahlen von 2 sind demnach als «aromaundurchlässig» zu beurteilen.

Abgabe von flüchtigen, oxydierbaren Stoffen der Folien

Es war noch die Frage zu prüfen, ob die Papiere und Folien oxydierbare, flüchtige Stoffe abgeben. Wir haben zu diesem Zweck das Apparätchen von *Hadorn* und *Jungkunz* (7), das zur Bestimmung der ätherischen Öle von Gewürzen dient, benutzt. Papier- und Folienstücke von genau der gleichen Fläche (55,5 cm²) wie die wirksame Fläche im Diffusionsgefäß wurden in den Becher des mit Bichromat-Schwefelsäure beschickten Apparätchens gebracht. Das verschlossene Apparätchen wurde während 3¾ Stunden in einem Trockenschrank bei 103—105 ° C erhitzt.

Schließlich wurde der Bichromat-Verbrauch titrimetrisch ermittelt. Alle drei geprüften Folien und Papiere gaben geringe Mengen oxydierbarer Stoffe ab, wie aus den Werten der Tabelle 2 hervorgeht.

Je nach Folienqualität variiert die Abgabe von flüchtigen Stoffen. Bei beschichteten Papieren kann die Beschichtung flüchtige Stoffe, wie Lösungsmittel, Weichmacher, etc. enthalten. Als Beispiel sei das Walkomet-Papier Nr. 2 in Tabelle 2 erwähnt. Bei der Bestimmung der Aromadurchlässigkeit sind daher unter den gleichen Versuchsbedingungen Blindwerte mit der zu prüfenden Folie allein ohne Füllung mit Gewürzpulver auszuführen und zu berücksichtigen.

Tabelle 2 Abgabe von flüchtigen Stoffen aus der Folie

Nr.	Folie von 55,5 cm ²	Gewicht g/m ²	Bichromat- Verbrauch ml 0,1-n	ber. als mg Nelken- öl pro m ² Fläche
1	Pergamentersatz	48	0,42	2,34
2	Walkomet	96	1,00	5,55
3	Thermoglia opak. 860 H 110	115	0,65	3,60

IV. Abhängigkeit der Aromadurchgangszahl von den Versuchsbedingungen

Die Aromadurchgangszahl einer Folie ist von zahlreichen Faktoren abhängig (Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, relative Feuchtigkeit, etc.). Die Versuchsbedingungen müssen daher peinlich genau eingehalten werden. Während einer Versuchsserie darf jeweils nur eine Bedingung variiert werden, weil sonst unübersichtliche Resultate erhalten werden. In den folgenden Abschnitten beschreiben wir daher kurz die wichtigsten Einflüsse, welche auf die Aromadurchgangszahl einer Folie von wesentlicher Bedeutung sind.

Kontaktzeit des Gewürzpulvers mit dem Papier

Bringt man Gewürzpulver, etwa Nelkenpulver, auf die beschichtete Seite eines Papiers, so tritt am Anfang, während der ersten Stunden, praktisch kein Aroma durch das Papier hindurch. Die Kunststoffbeschichtung, die oft als Lösungsmittel für die Aromastoffe wirkt, muß zuerst mit ätherischem Öl annähernd gesättigt sein, bevor dieses hindurchdiffundiert und auf der andern Seite des Papiers an die Luft abgegeben wird. Unter Umständen dauert es mehrere Tage, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat und ein konstanter Endwert für die Aromadurchlässigkeit einer Folie erreicht wird. Dieses Phänomen wird in einem späteren Abschnitt (siehe Figur 8) ausführlich beschrieben.

Bei allen Versuchen in diesem Abschnitt haben wir das im Diffusionsgefäß eingespannte und mit Nelkenpulver bestreute Papier während mindestens einer Woche liegen lassen, bevor mit einer Versuchsserie begonnen wurde. Nachdem das Diffusionsgefäß in die Apparatur eingebaut war, haben wir zunächst bei konstanter Temperatur während mindestens 20 Stunden konditionierte Luft durch die Apparatur getrieben. Auf diese Weise waren wir sicher, daß sich zwischen Folie, Aromastoff und dem Feuchtigkeitsgehalt des Luftstromes ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte und die Aromadurchlässigkeit einen konstanten, gut reproduzierbaren Endwert erreicht hatte.

Einfluß des Winderzeugers

Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten erfolgt im untern Teil des Diffusionsgefäßes eine laminare Strömung und als Folge davon werden die in diesen Raum hineindiffundierten ätherischen Öle nur mangelhaft herausgespült, was zu stark streuenden Resultaten führt. Wir haben daher, wie erwähnt, einen kleinen, mit Magnetrührwerk betriebenen Winderzeuger in das Diffusionsgefäß eingebaut, der wie ein Ventilator die Luft umwälzt. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten von 15—20 Liter pro Stunde bilden sich im untern Gefäß Luftwirbel und der Winderzeuger dürfte überflüssig werden.

Zur Kontrolle haben wir in einem Versuch, nachdem sich ein konstanter Endwert eingestellt hatte, die Aromadurchgangszahl mit und ohne Luftumwälzung bestimmt. Wir fanden unter sonst genau gleichen Versuchsbedingungen (35 ° C, 60 % relat. Feuchtigkeit, Strömungsgeschwindigkeit 15 Liter pro Stunde) folgende Werte:

Aromadurchgangszahl mit Luftumwälzung:	151
	142
	151
Aromadurchgangszahl ohne Luftumwälzung:	147

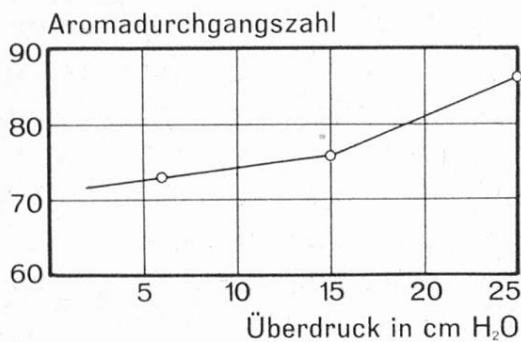
Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten ist die Luftumwälzung mittels Winderzeuger nicht erforderlich. Bei allen in dieser Arbeit angegebenen Versuchen war der Winderzeuger jedoch im Betrieb.

Überdruck im Diffusionsgefäß

Um den Luftstrom durch die Apparatur zu befördern, ist ein gewisser Überdruck erforderlich. Dieser hängt ab von der Strömungsgeschwindigkeit und vom Widerstand in der Apparatur. Einen merkbaren Einfluß auf die Aromadurchlässigkeit hat der Überdruck im untern Teil des Diffusionsgefäßes, gegenüber dem mit der Atmosphäre in Verbindung stehenden Druck im Oberteil. Der Überdruck im Diffusionsgefäß (s) ist vom Strömungswiderstand in den Absorptionsgefäßen abhängig. Er wird am Manometer (r) abgelesen und nimmt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zu. Er läßt sich mit Hilfe des am Schluß der Apparatur eingebauten Nadelventils (y) regulieren.

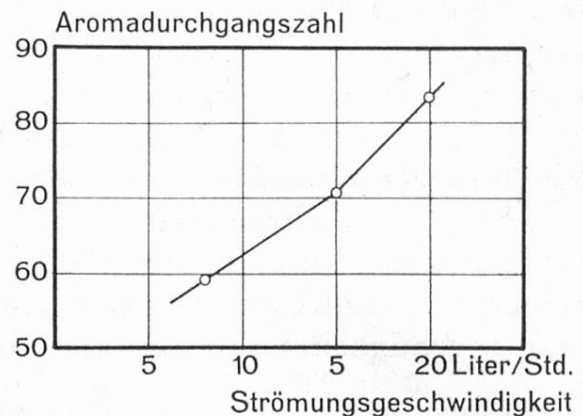
Bei Erhöhung des Überdruckes steigt die Aromadurchgangszahl der Folie zunächst nur minim, bei höherem Überdruck (25 cm Wassersäule) ziemlich stark an (siehe Figur 4). Bei hohem Überdruck wölbt sich die Folie nach oben und wird prall gespannt wie ein aufgeblasener Ballon. Durch die Dehnung der Oberfläche werden die Poren erweitert und die Aromastoffe können leichter durchtreten. Bei einzelnen beschichteten Papieren war unter dem Einfluß des Überdruckes nach längerer Versuchsdauer eine deutliche makroskopische Strukturänderung, wie die Bildung feiner Äderchen und Risse, oder stellenweise Ablösung der Beschichtung zu beobachten. In derartigen Papieren mit defekt gewordener Beschichtung stieg die Aromadurchlässigkeit stetig weiter an. Um die Folie nicht unnötig mechanisch zu beanspruchen, soll der Überdruck im Diffusionsgefäß möglichst gering sein.

Wir haben ihn bei allen späteren Versuchen konstant auf 4 cm Wassersäule eingestellt. Die Zahlen in der Tabelle 3 zeigen die gute Reproduzierbarkeit der Resultate unter konstanten Versuchsbedingungen.



Figur 4

Einfluß des Überdruckes im Diffusionsgefäß.



Figur 5

Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit

Tabelle 3 Einfluß des Überdruckes im Diffusionsgefäß

Walkometpapier mit Nelkenpulver bestreut, Temp. 30 ° C, relat. Luftfeuchtigkeit = 61 %, Strömungsgeschwindigkeit = 15 l/Std., Überdruck variabel.

Überdruck in cm Wassersäule	Aromadurchgangszahl			
6,0	71,1	73,8	74,2	73,1
15,0	75,5	76,5	75,0	75,8
25,0	83,9	83,9	86,4	84,6

Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit

Die Aromadurchlässigkeit nimmt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Luftstromes, der durch die Apparatur streicht, zu. Dieser Einfluß wird am Beispiel der Figur 5 veranschaulicht. Die Einzelheiten der Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 4 aufgeführt. Die dort angegebenen Parallelbestimmungen beweisen wiederum die gute Reproduzierbarkeit der Resultate unter konstanten Versuchsbedingungen. Bei größerer Strömungsgeschwindigkeit, d. h. bei rascherer Entfernung der bereits durch die Folie hindurchdiffundierten Aromastoffe aus dem unteren Teil des Diffusionsgefäßes wird der weitere Durchtritt von Aromastoffen durch die Membran beschleunigt, die Aromadurchgangszahl steigt ziemlich stark an.

Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, muß daher die Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten werden. Wir haben sie willkürlich auf 15 l pro Stunde

(bei 20 ° C und 730 mm Hg) festgelegt, da sich diese Geschwindigkeit als optimal erwies. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten würde man etwas höhere Werte finden. Der Gasdurchtritt durch die Absorptionsgefäße verläuft bei 20 l/Std. etwas zu stürmisch und es besteht Gefahr, daß Flüssigkeit verspritzt wird.

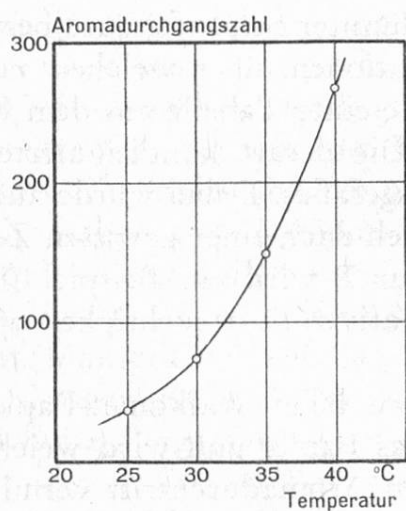
Tabelle 4 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit

Walkometpapier mit Nelkenpulver bestreut, Temp. 30 ° C (Kontaktzeit des Nelkenpulvers mit dem Papier 28 bis 32 Tage), relative Luftfeuchtigkeit = 60 %, Überdruck im Diffusionsgefäß 6 cm Wassersäule, Strömungsgeschwindigkeit variabel.

Strömungsgeschwindigkeit	Aromadurchgangszahl			
8 Liter pro Stunde	58,8	59,4	59,2	59,1
15 Liter pro Stunde	71,1	70,6		70,8
20 Liter pro Stunde	84,2	83,0		83,6

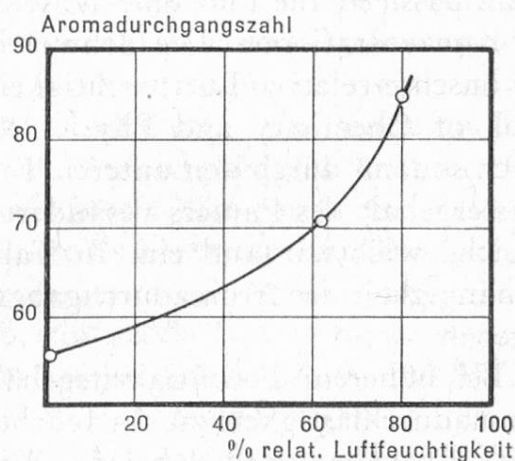
Einfluß der Temperatur

Die Aromadurchlässigkeit von Folien und beschichteten Papieren ist stark von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur nimmt in der Regel die Durchlässigkeit stark zu. In der Tabelle 5 ist ein Beispiel wiedergegeben. Die Resultate sind für jede Temperatur gut reproduzierbar. Nach jeder Temperaturänderung mußte allerdings die Apparatur während 24—48 Stunden gespült werden, damit sich das Gleichgewicht wieder einstellen konnte. In Figur 6 ist der Temperatur-Einfluß graphisch dargestellt. Bei einer Erhöhung der Temperatur um 5 ° C wird die Aromadurchgangszahl jeweils nahezu verdoppelt.



Figur 6

Einfluß der Temperatur



Figur 7

Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit

Tabelle 5 Einfluß der Temperatur

Walkomet-Papier, bestreut mit Nelkenpulver, Strömungsgeschwindigkeit 15 Liter pro Stunde, relative Luftfeuchtigkeit 60 %. Überdruck in Diffusionsgefäß 6 cm Wassersäule. Temperatur variabel.

Temperatur in ° C	Aromadurchgangszahl	
25	37,1	38,6
30	72,9	73,5
35	148,0	149,0
40	265,0	268,9

Die Erklärung für diesen Temperatureffekt liegt zum Teil in der größeren Beweglichkeit der Gas- oder Dampfmolekeln bei höherer Temperatur, zum Teil auch im geringeren Widerstand der Folie oder der Papiermasse. Bei den mit Kunststoff beschichteten Papieren kommt noch die thermische Veränderung der Beschichtung hinzu. In der Wärme wird die Kunststoffbeschichtung plastischer, beweglicher und die Aromastoff-Molekeln können sich rascher in der Beschichtung verteilen und hindurchdiffundieren. Möglicherweise verändert sich auch die Löslichkeit der Aromastoffe in der Kunststoffbeschichtung. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, muß die Temperatur möglichst konstant gehalten werden. Bevor wir unsere Apparatur in einen thermostatierten Raum einbauten, war es überhaupt nicht möglich, konstante und einigermaßen reproduzierbare Resultate zu erhalten. Die Temperaturschwankungen von wenigen Graden Celsius im Laboratorium wirkten sich viel zu stark aus.

Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit

Um den Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Aromadurchlässigkeit zu studieren, wurde der Luftstrom konditioniert. Unmittelbar vor dem Diffusionsgefäß passierte die Luft eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure bestimmter Konzentrationen. Die Schwefelsäure-Konzentrationen, über welchen sich die gewünschte relative Luftfeuchtigkeit einstellt, wurde einer Tabelle aus dem Handbook of Chemistry and Physics (8) entnommen. Die derart konditionierte Luft strich sodann durch den unteren Teil des Diffusionsgefäßes. Dabei wurde auch der Wassergehalt des Papiers verändert und es stellte sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtszustand ein. In Tabelle 6 und Figur 7 wird ein Beispiel für die Abhängigkeit der Aromadurchgangszahl von der relativen Luftfeuchtigkeit wiedergegeben.

Bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Luft nahm beim Walkomet-Papier die Aromadurchlässigkeit zu. In feuchter Luft quillt das Papier und wird weicher im Griff. Offenbar wird dabei der Widerstand für den Aromadurchtritt vermindert. Möglicherweise wirkt das vom Papier kapillar aufgenommene Wasser als Überträger, indem es Aromastoffe löst und auf der andern Seite der Folie wiederum verdampfen läßt.

Tabelle 6 Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit

Walkomet-Papier mit Nelkenpulver bestreut. Temperatur 30 ° C, Strömungsgeschwindigkeit 15 Liter pro Stunde, Überdruck im Diffusionsgefäß 6,0 cm Wassersäule, Luftfeuchtigkeit variabel.

relative Luftfeuchtigkeit	Schwefelsäure-Konz. Gew. %	Aromadurchgangszahl	
ca. 1 %	87	54,6	56,5
62 %	38	71,1	70,6
80 %	28	84,3	85,5

V. Untersuchungen an verschiedenen Folien

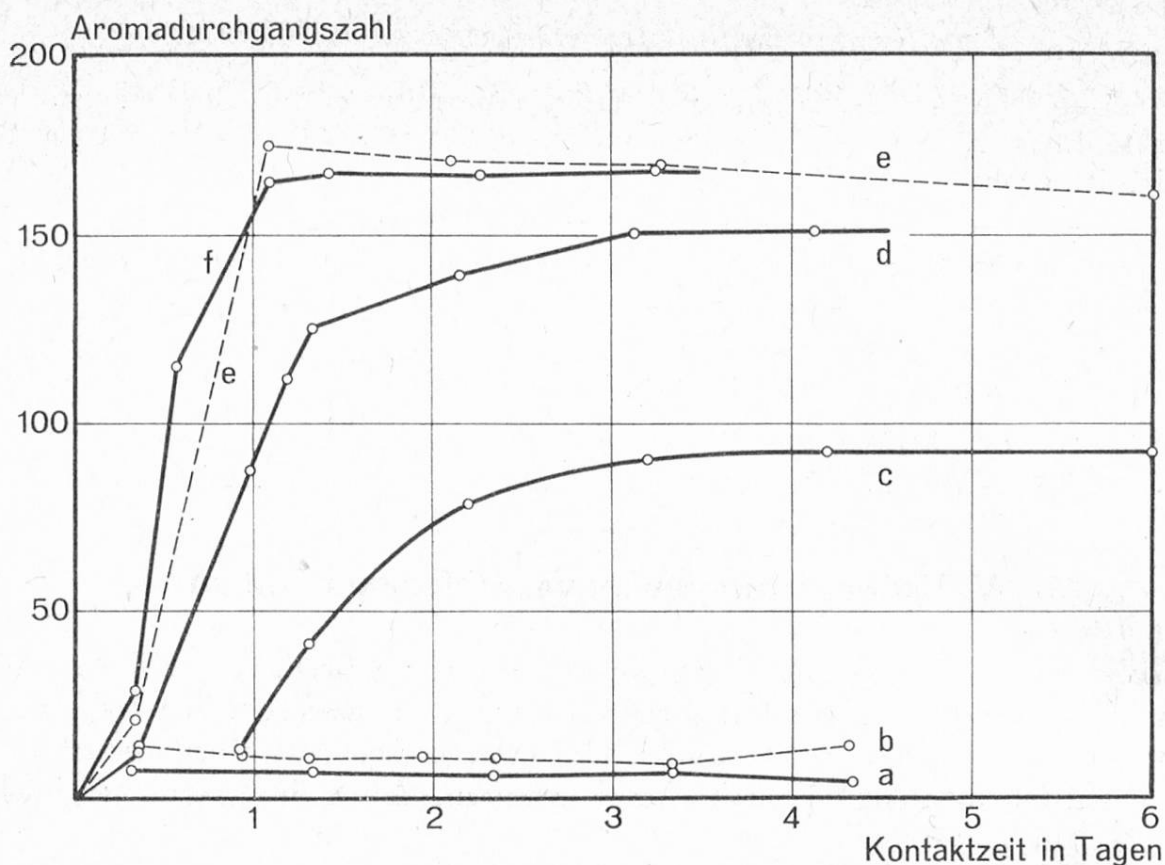
Nachdem die Methode zur Bestimmung der Aromadurchgangszahl ausgearbeitet und die günstigsten Versuchsbedingungen festgelegt waren, haben wir eine Anzahl Folien und mit Kunststoff beschichteter Papiere geprüft. Die Versuchsbedingungen wurden in allen Fällen konstant gehalten, damit die Werte vergleichbar sind.

Temperatur 35 ° C, relative Luftfeuchtigkeit 60 %, Strömungsgeschwindigkeit 15 l/Std., Überdruck im Diffusionsgefäß 4 cm H₂O.

Einfluß der Kontaktzeit des Gewürzpulvers mit dem Papier auf die Aromadurchlässigkeit

Die zu prüfenden Papiere wurden in das Diffusionsgefäß eingespannt, die obere Seite mit einer ca. 5—10 mm dicken Schicht Nelkenpulver bestreut. Hierauf wurde das Diffusionsgefäß sofort in die Apparatur eingebaut und ein konditionierter Luftstrom durch die Apparatur und die Absorptionsgefäße getrieben. Von Zeit zu Zeit wurden die Absorptionsgefäße ausgewechselt und die absorbierte Aromamenge bestimmt. Je nach Aromadurchgangszahl blieben die Absorptionsgefäße während 2—8 Stunden eingeschaltet. Wie bereits erwähnt, tritt während der ersten Stunden meistens nur sehr wenig Aroma durch die Folie hindurch. Erst nachdem sich Papier und vor allem die Kunststoff-Beschichtung mit Aromastoffen gesättigt haben, treten größere Mengen Aroma hindurch. Wir haben alle Versuche so lange weitergeführt, bis schließlich ein konstanter Endwert erreicht war.

Die Ergebnisse sind für 6 verschiedene Papiere in der Figur 8 graphisch dargestellt. Man erkennt auf den ersten Blick, daß sehr große Unterschiede vorkommen. Als sehr gut, d. h. für Nelkenöl praktisch undurchlässig ist das mit PVDC beschichtete Pergamynpapier (Thermoglia opak) zu bezeichnen (PVDC ist ein Mischpolymerisat von Polyvinylidenchlorid und Polyvinylchlorid). Die Aromadurchgangszahl von Thermoglia opak beträgt ca. 6 und bleibt während 4 Tagen praktisch konstant (vgl. Kurve a). Der Blindwert der Apparatur, ausgedrückt als Aromadurchgangszahl, variiert zwischen 0,5 und 2. Die Undurchlässigkeit für



Figur 8

Aromadurchlässigkeit verschiedener Folien in Abhängigkeit der Kontaktzeit. Papiere mit Nelkenpulver bestreut. Temperatur 35°C , relative Luftfeuchtigkeit 60 %. Strömungsgeschwindigkeit 15 l/Std, Überdruck im Diffusionsgefäß 4 cm H_2O .

- Pergaminpapier beschichtet mit PVDC (Thermoglia opak 860 H),
- Pergamentersatzpapier ohne Beschichtung,
- Perlarom 5040, Papier mit Saran beschichtet,
- Walkomet-Papier mit PVDC-Beschichtung und Aluminium-Pigment in der Kunststoff-Beschichtung,
- Perlarom 5030, Papier mit Saran beschichtet,
- Perlarom 5020, Papier mit Saran beschichtet.

Nelkenöl ist zur Hauptsache auf die sehr dichte Struktur des Pergamyn-Papiers und weniger auf die Kunststoff-Beschichtung zurückzuführen.

Ähnlich verhält sich gewöhnliches Pergamentersatzpapier (Kurve b). Dieses nicht beschichtete Papier ist für Nelkenöl ebenfalls nahezu undurchlässig (Aromadurchgangszahl 10—14), was auf die dichte Struktur dieses Papiers zurückzuführen ist. Bei längerer Kontaktzeit mit dem Nelkenpulver bleibt die Aromadurchgangszahl dieser beiden Papiere konstant.

Völlig anders verhalten sich die in Figur 8 eingezeichneten anderen, mit Kunststoff beschichteten Papiere (Kurven c—f).

Besonders typisch ist das Verhalten des mit Saran beschichteten Perlarom-Papiers 5040 (Kurve c). Während der ersten Stunden des Versuches treten nur sehr geringe Mengen Nelkenöl durch dieses Papier hindurch. Nach $22\frac{1}{2}$ Stunden ergab

sich eine Aromadurchgangszahl von 13,0. Das Papier ist somit bis etwa 24 Stunden nach dem Bestreuen mit Nelkenpulver (auf die beschichtete Seite) nahezu aromadurchlässig. Während dieser Zeit lösen sich die Aromastoffe in der Beschichtung auf. Die Aromadurchgangszahl steigt aber nach einem Tag ziemlich rasch an und erreicht nach etwa drei Tagen einen konstanten Endwert von 91—92.

Die beiden anderen, nahe verwandten Walkometpapiere (Kurven e und f) verhalten sich ähnlich, nur sind die Aromadurchgangszahlen viel höher. Wie aus den Angaben in Tabelle 7 hervorgeht, ist bei allen drei Perlarom-Papieren die gleiche Papierqualität verwendet worden. Lediglich die Saran-Beschichtung ist mengenmäßig verschieden. Sie beträgt 20, 30 bzw. 40 g/m². Das am stärksten beschichtete Papier Perlarom 5040 zeigt, wie zu erwarten war, die geringste Aromadurchlässigkeit (Kurve e). Bei den beiden dünner beschichteten Papieren steigen die Kurven (e und f) sehr steil an. Die Aromadurchgangszahl nach acht Stunden beträgt bereits 21 bzw. 29. Nach ca. einem Tag ist der konstante, sehr hohe Endwert von 166 bzw. 174 nahezu erreicht. Bei dünnerer Beschichtung treten die Aromastoffe nach kürzerer Zeit durch die Folie hindurch und die in der Zeiteinheit pro m² hindurchdiffundierte Aromamenge (Aromadurchgangszahl) ist viel größer, was durchaus logisch ist. Beim Perlarom-Papier 5020 (Kurve e) sinkt die Aromadurchgangszahl nach 25 Stunden langsam wieder ab; dies ist vermutlich auf eine Verharzung von ätherischem Öl in der Kunststoff-Beschichtung zurückzuführen.

Ein speziell zur Herstellung von Gewürzbeuteln empfohlenes, angeblich «aromadichtes» Papier ist das Walkometpapier. Es ist einseitig mit PVDC beschichtet und mit Aluminium pigmentiert. Das Papier sah sehr schön aus, die beschichtete Seite war glänzend, metallisch, wie mit Silberbronze behandelt. Die Pigmentierung (Aluminiumpulver) war gleichmäßig in der Kunststoffschicht verteilt. Das Pigment wirkt hauptsächlich als Lichtschutz. Dieses Papier erwies sich für Nelkenöl als stark durchlässig (siehe Figur 8, Kurve d). Die Aromadurchgangszahl steigt sehr rasch an, nach drei Tagen wird bereits ein hoher Endwert (151) erreicht. Die Aluminiumpigmentierung scheint demnach keine nennenswerte Wirkung auf die Aromadurchlässigkeit auszuüben. Die Aromamolekeln diffundieren zwischen den Pigmentteilchen durch die Kunststoff-Beschichtung hindurch. Aromaundurchlässigkeit läßt sich demnach nicht durch ein Pigment, sondern nur durch ein dichtes Papier oder eine dichte Folie, wie beispielsweise eine Kaschierung mit Aluminium erreichen.

In der Tabelle 7 sind die Aromadurchgangszahlen (Endwerte) für verschiedene Folien und Papiere zusammengestellt. Die Angaben über Papierqualität und Beschichtung sind, soweit sie uns bekannt waren, ebenfalls aufgeführt. Die Aromadurchgangszahlen variieren innerhalb weiter Grenzen. Bei Papieren, die als ziemlich «aromadicht» zu bezeichnen sind, liegt die Aromadurchgangszahl unter 10. Bei den übrigen Papieren wurden Werte zwischen 92 und 174 gefunden.

Interessant ist der Versuch mit Filtrierpapier. Dieses poröse Papier bietet den Aromastoffen kaum Widerstand. Die gefundene Aromadurchgangszahl von 404 dürfte annähernd der gesamten unter den Versuchsbedingungen aus Nelkenpulver verdunsteten Aromastoffen entsprechen.

Tabelle 7 Aromadurchgangszahlen verschiedener Folien und Papiere

Folie bestreut mit Nelkenpulver, Temp. 35 ° C, relat. Luftfeuchtigkeit 60 %, Überdruck im Diffusionsgefäß 4 cm H₂O, Strömungsgeschwindigkeit 15 l/Std.

Bezeichnung	Aussehen, Beschichtung	Gewicht pro m ²	Aromadurchgangszahl (konstanter Endwert)
Aluminium-Folie	blank, schön glatt 0,7 mm Dicke	188 g	0,5—2
Pergamentersatzpapier	matt, unbeschichtet	48 g	13,8
Thermoglia opak 860 H 110	Pergaminpapier, einseitig mit PVDC beschichtet unbeschichtete Seite schwach glänzend, beschichtete Seite stark glänzend	115 g	7,1
Perlarom 5020	Papier einseitig mit PVDC beschichtet Papierstärke 50 g/m ² Beschichtung 20 g/m ² unbeschichtete Seite matt beschichtete Seite glänzend	73 g	167,5
Perlarom 5030	Papier einseitig mit PVDC beschichtet Papierstärke 50 g/m ² Beschichtung 30 g/m ² unbeschichtete Seite matt beschichtete Seite glänzend	85 g	174
Perlarom 5040	Papier einseitig mit PVDC beschichtet Papierstärke 50 g/m ² Beschichtung 40 g/m ² unbeschichtete Seite matt beschichtete Seite glänzend	99 g	92,5
Walkometpapier	einseitig mit PVDC beschichtet und Al-Pigment in der Kunststoffbeschichtung, glänzend silbergrau	96 g	151
Filtrierpapier (Schleicher und Schuell Nr. 595)	mattes, poröses Filtrierpapier	68 g	404

Veränderung der Kunststoff-Beschichtung unter dem Einfluß der ätherischen Öle

Wir haben beobachtet, daß sich gewisse Kunststoffbeschichtungen nach längerem Kontakt mit dem Gewürzpulver verändern. Es bildeten sich feine Äderchen in der Kunststoffschicht, bei einzelnen Folien löste sich die Beschichtung stellenweise vom Papier ab. Dabei stieg die Aromadurchlässigkeit deutlich an, wie das Beispiel in Tabelle 8 zeigt. In diesem Fall hatte das Nelkenöl nach längerem Kontakt die Beschichtung geschädigt.

Tabelle 8 Aromadurchgangszahl von *Thermoglia opak 860 H 110*, bestreut mit Nelkenpulver

Bedingungen	Aromadurchgangszahl
Blindversuch ohne Nelkenpulver	0,5
nach 51 Tagen Kontakt mit Nelkenpulver	3,8
nach 59 Tagen Kontakt mit Nelkenpulver	4,4
nach 71 Tagen Kontakt mit Nelkenpulver	6,9

Auf anderen Papieren haben sich die Kunststoff-Beschichtungen unter dem Einfluß von Macis oder Nelkenpulver braun verfärbt, was auf chemische Reaktionen (Verharzung) der ätherischen Öle in der Kunststoffbeschichtung oder auf eine Reaktion zwischen ätherischem Öl und Kunststoff hindeutet. Dabei wurde die Aromadurchlässigkeit in der Regel geringer. Papiere und Folien, die sich unter dem Einfluß des verpackten Gutes sichtbar verändern, sind natürlich als Packmaterial ungeeignet.

Diese Versuche zeigen, daß zur Prüfung der Aromadurchlässigkeit von Papieren und Folien sogenannte Kurzzeitversuche ganz ungeeignet sind. Packungen sollen das verpackte Gut während Wochen oder Monaten vor unerwünschten Veränderungen schützen. Packmaterialien, die sich während der ersten Tage als aromadicht erweisen, nach Wochen aber aromadurchlässig werden, erfüllen die nötigen Anforderungen nicht.

Um Resultate zu erhalten, die einigermaßen der Praxis entsprechen, haben wir die zu prüfenden Papiere im Diffusionsgefäß eingespannt, mit dem Gewürzpulver in Kontakt gebracht und die Gefäße ohne Unterteil während 1—3 Wochen an der Luft bei Zimmertemperatur oder bei 35 ° C stehen gelassen. Erst nach einer längeren Kontaktzeit wurde der Unterteil angeschraubt, das Diffusionsgefäß im thermostatierten Raum an die Apparatur angeschlossen und zunächst während 10—24 Stunden mit konditionierter Luft durchgespült, um das Papier mit der gewünschten relativen Luftfeuchtigkeit ins Gleichgewicht zu bringen. Erst nach dieser Vorbehandlung, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde der Luftstrom vom Diffusionsgefäß in die Absorptionsgefäße geleitet und die Aromamenge bestimmt.

Abhängigkeit der Aromadurchgangszahl von der Art des Aromas

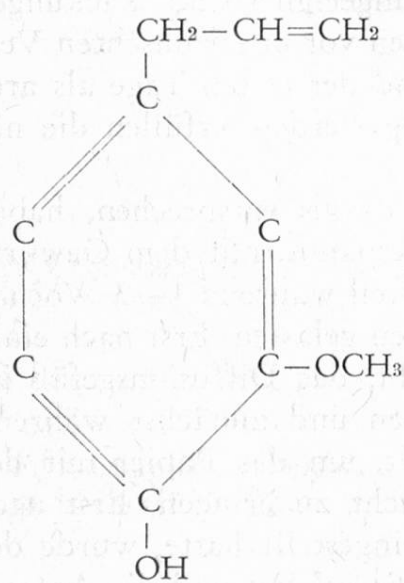
Die verschiedenen Aromastoffe diffundieren unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ganz unterschiedlich durch Folien oder beschichtete Papiere. Dies wird durch die Zahlen in der Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9 Aromadurchgangszahl für verschiedene Aromen

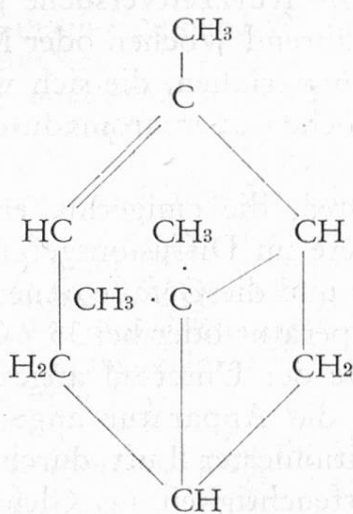
Walkomet-Papier, Temp. 30 ° C, relative Luftfeuchtigkeit 60 %, Strömungsgeschwindigkeit 15 Liter pro Stunde.

Material (Aroma)	Aromadurchgangszahl nach Einstellung des Gleichgewichtes			
Nelkenpulver	67,7	69,0	66,6	72,5
Macispulver	4,2			
Pfefferpulver, weiß	5,1			
Pfefferminze, fein geschnitten	5,3			

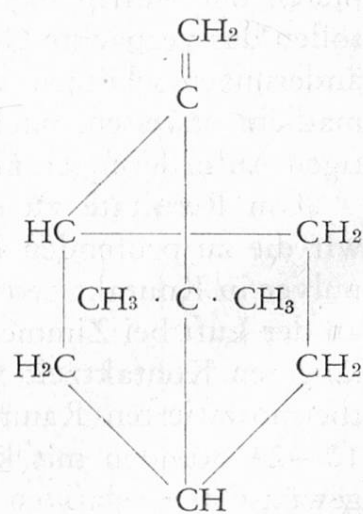
Das oben geprüfte Walkomet-Papier ist für Macis-, Pfeffer- und Pfefferminz-Aroma relativ wenig durchlässig. Nelkenaroma dagegen diffundiert viel rascher durch die Folie hindurch. Die Aromadurchgangszahl für Nelkenöl beträgt rund das 15fache der Aromadurchgangszahlen der übrigen Aromen. Diese großen Unterschiede sind vermutlich auf die chemische Zusammensetzung der Kunststoff-Beschichtung sowie auf die chemische Konstitution der Aromastoffe zurückzuführen. Nelkenöl enthält als Hauptbestandteil (bis zu 95 %) Eugenol. Macisöl dagegen enthält vorwiegend sauerstofffreie Terpene (ca. 80 %) α - und β -Pinen und 4 % Camphen.



Eugenol



α -Pinen



Camphen

Sauerstoffhaltige Verbindungen scheinen sich in der Kunststoffbeschichtung des Walkomet-Papiers viel besser zu lösen und hindurchzudiffundieren als Terpene. Daß die chemische Zusammensetzung der Beschichtung von ausschlaggebender Bedeutung für die Aromadurchlässigkeit ist, beweist nachstehende Versuchsreihe mit einem Papier mit anderer Beschichtung: Hier ist es gerade umgekehrt. Macisöl diffundiert rascher durch die Folie hindurch als Nelkenöl.

Blindversuch ohne Aroma	0,5
Aromadurchgangszahl für Nelkenpulver	3,8 4,4
Aromadurchgangszahl für Macispulver	8,0

Es wäre nun eine interessante und reizvolle Aufgabe für Folienhersteller und Verpackungsinstitute, durch systematische Versuche die Abhängigkeit der Aromadurchlässigkeit von der Kunststoff-Zusammensetzung einerseits und der Konstitution des Aromastoffes andererseits abzuklären.

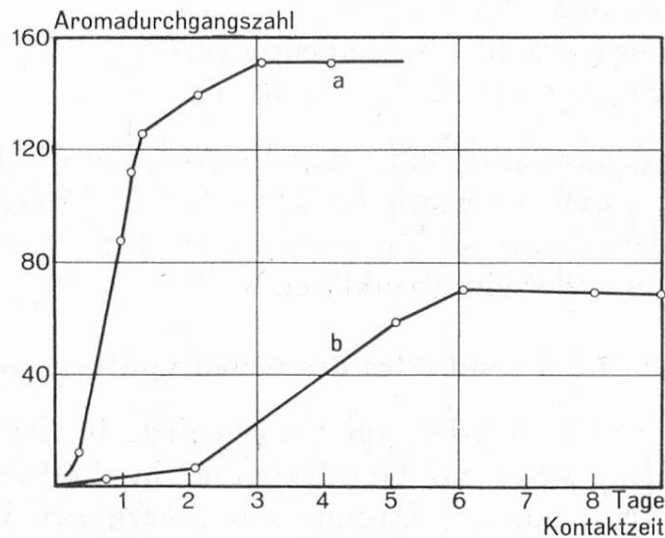
Einfluß des direkten Kontaktes des Gewürzpulvers mit der Folie

Es sollte noch abgeklärt werden, ob Unterschiede in der Aromadurchgangszahl beobachtet werden, wenn das Gewürzpulver in direkten Kontakt mit der Folie kommt, oder wenn nur die Dämpfe des ätherischen Öles über die Folie streichen.

Diese Frage ist von gewissem Interesse, je nach Art des zu verpackenden Materials. Bei Gewürzpackungen kommt das Gewürzpulver stets in direkten Kontakt mit der Folie. Die Folie soll das verpackte Gut vor Aromaverlusten schützen. In diesem Fall kommt noch eine gewisse Komplikation hinzu, weil viele Gewürze neben ätherischem Öl auch fette Öle (Triglyceride) enthalten. Diese fetten Öle können in die Kunststoff-Beschichtung eindringen und die Aromadurchlässigkeit erhöhen.

Andere zu verpackende Lebensmittel, etwa Crème- und Puddingpulver oder kochfertige Suppen in Trockenform, enthalten relativ geringe Mengen von Aromastoffen. Hier soll die Packung das Gut hauptsächlich vor dem Eindringen von Feuchtigkeit und Fremdgerüchen aus der Umgebung schützen. Zur experimentellen Überprüfung haben wir in einer Versuchsreihe, wie bei den meisten bisherigen Versuchen, eine Schicht Nelkenpulver auf die Folie gestreut, in einer anderen Serie nur die Dämpfe von reinem Nelkenöl auf die Folie einwirken gelassen. Zu diesem Zweck wurde im Diffusionsgefäß über der eingespannten Folie eine kleine Petrischale mit Nelkenöl aufgehängt. Auf diese wurde ein Rundfilter gebracht, das mit Nelkenöl durchtränkt war. Durch einen Docht aus Filtrierpapier, der in das Zentrum des Rundfilters führte, wurde das verdampfte Nelkenöl immer nachgeliefert, ähnlich wie bei der Rundfilterchromatographie. Hierauf bestimmten wir die Aromadurchgangszahl. Die Folie kam nirgends mit dem flüssigen Nelkenöl in direkten Kontakt. Die Aromadämpfe mußten also zunächst durch die Luft und anschließend durch die Folie hindurch diffundieren. Während mehreren Tagen wurde von Zeit zu Zeit die Aromadurchgangszahl bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Figur 9 dargestellt. Wenn das Nelkenpulver direkt auf das beschich-

tete Papier gestreut wird, findet man viel höhere Aromadurchgangszahlen (obere Kurve a) als beim Diffundieren von Nelkenöl-Dämpfen durch die Folie (Kurve b). Bei direktem Kontakt ist das Maximum der Aromadurchgangszahl (150) nach drei Tagen erreicht. Beim Diffusionsversuch von Nelkenöldämpfen durch die Luft dauert es sechs Tage bis ein konstanter, allerdings viel niedrigerer Endwert (70) für die Aromadurchgangszahl erreicht wird.



Figur 9

Einfluß des Kontaktes des Gewürzpulvers auf die Aromadurchgangszahl

Mit PVDC beschichtetes Papier (Perlarom 5020); Temperatur 35 ° C; relative Luftfeuchtigkeit 60 %; Strömungsgeschwindigkeit 15 l/Std.

a) Folie mit Nelkenpulver bestreut.

b) Nelkenöl-Dämpfe über der Folie (Verdunstung durch Rundfilter).

Richtlinien für die Untersuchung und Beurteilung von Folien

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß zur gründlichen Prüfung einer Folie meistens mehrere Versuchsreihen unter verschiedenen Bedingungen angesetzt werden müssen. Die Versuchsbedingungen haben sich nach dem späteren Verwendungszweck der Packung und den Lagerbedingungen zu richten (Kühlagerung oder tropfenfeste Verpackung).

Um ein beschichtetes Papier oder eine Folie einigermaßen zu charakterisieren, muß die Aromadurchgangszahl für verschiedene Aromastoffe bestimmt werden, da je nach Kunststoff-Beschichtung und der Konstitution der Aromastoffe große Unterschiede auftreten. Ferner sind der Einfluß der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit zu studieren. Mit steigender Temperatur und zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit steigt die Aromadurchgangszahl meistens stark an.

Um verschiedene Folien oder beschichtete Papiere miteinander vergleichen zu können, muß die Aromadurchgangszahl unter genau gleichen Bedingungen ermittelt werden.

Gut vergleichbare Resultate erzielen wir bei 35 ° C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 l/Std. Auf jeden Fall sollten auch längere Zeit dauernde Lagerungsversuche mit dem vorgesehenen Füllgut angesetzt werden, da gewisse Kunststoff-Beschichtungen unter dem Einfluß von Gewürzen (z. B. Nelken- oder Macispulver) verändert und die Packungen unbrauchbar werden.

VI. Methodik

Prinzip

1. Die durch die zu prüfende Folie hindurchdiffundierten ätherischen Öle werden durch einen konditionierten Luftstrom in die Absorptionsgefäße geleitet. Hier werden die Aromastoffe durch Bichromat-Schwefelsäure oxydiert und aus dem jodometrisch ermittelten Bichromatverbrauch die Menge an ätherischem Öl berechnet.

Definition

2. Unter Aromadurchgangszahl versteht man die Anzahl Milligramm ätherisches Öl, die in einer Stunde durch eine Fläche von 1 m² hindurchdiffundiert.

Reagenzien

3. a) *Bichromat-Schwefelsäure* ca. 0,25-n für die Absorptionsgefäße und die Waschflasche (m). 2,45 g Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$ werden in 65 ml Wasser gelöst, unter Kühlung mit ca. 100 ml konz. Schwefelsäure versetzt und nach dem Abkühlen im Meßkolben mit konz. Schwefelsäure auf 200 ml aufgefüllt.

b) *Alkalische Permanganat-Lösung* für Waschflasche (o). 2,0 g Kaliumpermanganat werden in 200 ml Wasser gelöst, anschließend gibt man 20 g Kaliumhydroxid zu und schwenkt um, bis alles aufgelöst ist.

c) *Schwefelsäure* 38—39 %ig, zum Einstellen der relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % in Waschflasche (g). Bei der Titration soll 1 ml dieser Säure 10,0 bis 10,4 ml n-Lauge verbrauchen.

d) *Kaliumjodid-Lösung* 10 %ig, frisch bereitet.

e) *Natriumthiosulfat-Lösung* 0,1-n eingestellt.

f) *Stärkelösung* ca. 1 %ig.

Bereitstellen der Apparatur

4. Die Apparatur wird nach dem in der Figur 1 angegebenen Schema zusammengebaut. Die Waschflaschen werden wie folgt beschickt: In Waschflasche (h) wird nur im rechten Schenkel bis zu $\frac{1}{3}$ konz. Schwefelsäure eingefüllt. Die drei

Waschflaschen (l), (n), (p) sind Sicherheitsflaschen, sie bleiben leer und trocken. In die Flasche (m) wird bis ca. zur Hälfte Dichromat-Schwefelsäure (Reagens a) eingefüllt. In der Flasche (o) füllt man etwa bis zur Hälfte alkalische Permanganatlösung (Reagens b) und in die Waschflasche (q) die zur Befeuchtung der Luft erforderliche Schwefelsäure (für 60 % relative Luftfeuchtigkeit 38—39 %ige Schwefelsäure).

Alle Hahnen und Nadelventile werden ganz geöffnet. Der Dreiweghahn (u) ist so zu drehen, daß die Luft nicht in die Absorptionsgefäße, sondern direkt über Hahn (x) ins Freie gelangt.

Die Luftpumpe (b) wird eingeschaltet. Die gesamte Luft entweicht zunächst durch die Hahnen (e) und (f). Der Entlüftungshahn (e) wird nun langsam vollständig geschlossen. Nun wird auch der Hahn (f) langsam soweit zuge dreht, bis ein mäßiger Luftstrom durch die Apparatur streicht. Die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit wird mit Hahn (f) grob und mittels des Nadelventils (g) fein einreguliert und am Strömungsmesser (k) abgelesen.

Bestimmung der Aromadurchgangszahl

5. a) *Einspannen der Folie*

Das zu prüfende Papier oder die Folie wird im Diffusionsgefäß (siehe Figur 2) zwischen Mittelstück (b) und Oberteil (c) eingespannt. Als Dichtungsring dient eine Kunststoff-Saite mit rundem Querschnitt von 2 mm Durchmesser, die in die Rille des Mittelstückes eingelegt wird. Der Oberteil wird angeschraubt. Auf die Folie bringt man den Aromastoff, in der Regel ein Gewürzpulver in einer Schicht von $\frac{1}{2}$ bis 1 cm Dicke. Der Deckel (d) wird aufgesetzt und mit Klebstreifen abgedichtet. In der Regel läßt man die so vorbereitete Probe mehrere Tage an der Luft liegen, damit sich die Folie mit Aromastoffen sättigen kann.

b) *Einbau des Diffusionsgefäßes*

Der Winderzeuger (Aluminiumflügel) wird in den Unterteil (a) des Diffusionsgefäßes gestellt und dasselbe ebenfalls am Mittelstück (b) festgeschraubt. In die Rille kommt ebenfalls, wie oben, ein Dichtungsring aus einer Kunststoff-Saite. Das Zusammenschrauben des Diffusionsgefäßes muß sorgfältig erfolgen, damit der Winderzeuger im unteren Gefäß nicht umfällt. Das Diffusionsgefäß wird nun auf ein Magnetrührwerk (t) gestellt und mittels Schlauchstücken mit der übrigen Apparatur verbunden. Die Ansatzstücke des Diffusionsgefäßes und der Glasrohre der Apparatur sollen möglichst den gleichen Durchmesser haben und müssen unmittelbar zusammenstoßen.

c) *Thermostatieren und Spülen*

Die ganze Apparatur, d. h. Waschflaschen, Diffusionsgefäß und Absorptionsgefäße befinden sich in einem thermostatierten Raum. Bevor eine Messung ausgeführt wird, soll das ganze Absorptionsgefäß die konstante Temperatur des Raumes (meistens 35 ° C) annehmen und die Folie muß ins Gleichgewicht mit der relativen Feuchtigkeit der zum Spülen benutzten Luft kommen. Zu diesem Zweck wird die

ganze Apparatur samt Diffusionsgefäß während mehreren Stunden gespült, wobei die Luft nicht in die Absorptionsgefäße, sondern über den Hahn (x) ins Freie geleitet wird. Während des Spülens soll der Luftstrom mit der gleichen Geschwindigkeit durch die Apparatur streichen wie nachher im Hauptversuch (in der Regel 15 Liter pro Stunde). Die Geschwindigkeit wird mit Hahn (f) und Nadelventil (g) einreguliert. Auch der Überdruck im Unterteil des Diffusionsgefäßes (s), der am Manometer (r) abgelesen wird, soll mittels des Nadelventils (y) auf die vorgeschriebene Größe (normal 4 cm Wassersäule) einreguliert werden.

d) *Beschicken der Absorptionsgefäße*

In die mit Chrom-Schwefelsäure gereinigten und getrockneten Absorptionsgefäße (v) und (w) mißt man mittels Präzisionsbürette oder Stabpipette 4,0 bis maximal 8,0 ml (in der Regel 6 ml) 0,25n-Bichromat-Schwefelsäure ab. Die gleiche Menge wird für den Blindversuch in einen gut gereinigten Erlenmeyerkolben abgemessen. Die mit Bichromat-Schwefelsäure beschickten Absorptionsgefäße werden gewogen und das Gewicht notiert, damit später die Wasseraufnahme aus dem feuchten Luftstrom festgestellt werden kann. Die beiden Absorptionsgefäße werden in die Apparatur eingebaut. Die Schiffe werden nicht eingefettet.

e) *Diffusionsversuch*

Nach genügender Vorspülung wird der Dreiweghahn (u) gedreht, so daß die Luft aus dem Diffusionsgefäß in die Absorptionsgefäße gelangt. Gleichzeitig ist auch Hahn (x) zu drehen. Weil nun der Widerstand der Absorptionsgefäße überwunden werden muß, sinkt die Strömungsgeschwindigkeit etwas und der Überdruck im Diffusionsgefäß (q) steigt etwas an. Nun wird am Nadelventil (y) reguliert, bis am Manometer (r) wieder der gewünschte Überdruck (in der Regel 4 cm) abgelesen wird. Der Strömungsmesser (i) zeigt nun meistens wieder den richtigen Wert, andernfalls wird er am Nadelventil (g) korrigiert. Im Moment des Umschaltens des Luftstromes in die Absorptionsgefäße wird die genaue Zeit notiert. Die Zeitdauer, während welcher der Luftstrom durch die Absorptionsgefäße geleitet wird, richtet sich nach der Aromadurchgangszahl und variiert zwischen 2 und 24 Stunden. Der Versuch wird abgebrochen, wenn die Absorptionsflüssigkeit im ersten Absorptionsgefäß (v) olivgrün erscheint. Die Hahnen (u) und (x) werden so gedreht, daß der Luftstrom wieder direkt ins Freie gelangt.

f) *Titration*

Die Absorptionsgefäße werden herausgenommen und gewogen. Das erste Gefäß (v) hat meistens merklich an Gewicht zugenommen infolge der Wasseraufnahme aus dem feuchten Luftstrom. Damit die Schwefelsäure-Konzentration bei der Oxydation immer konstant ist, setzt man für je 1 Volumteil aufgenommenes Wasser 2 Volumteile konz. Schwefelsäure zu (auf je 1 g Wasser 2 ml konz. Schwefelsäure).

Die Absorptionsgefäße werden hierauf über freier Flamme unter ständigem Umschwenken erhitzt bis Wasserdämpfe entweichen. Man läßt erkalten, verdünnt mit 40 ml Wasser und kühlt auf ca. 20 ° ab. Nun setzt man 10 ml frisch herge-

stellte 10%ige Kaliumjodidlösung zu und läßt das verschlossene Gefäß drei Minuten im Dunkeln stehen. Anschließend titriert man mit 0,1-n Thiosulfat-Lösung und Stärke als Indikator auf grün. Der Umschlag ist scharf, kurz vor dem Umschlag muß jedoch sehr langsam titriert werden. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit der gleichen Menge Bichromat-Schwefelsäure wie im Hauptversuch titriert.

Berechnung

6. Die bei der Oxydation verbrauchte Menge Bichromat ist dem ätherischen Öl direkt proportional. Der Bichromatverbrauch der beiden Absorptionsgefäße wird addiert. Mittels des entsprechenden Oxydationsfaktors (7) werden zunächst die Milligramme ätherisches Öl berechnet. Aus der Versuchszeit und der Fläche der Folie läßt sich die Aromadurchgangszahl berechnen. Es gilt folgende Formel:

$$\text{Aromadurchgangszahl} = \frac{a \cdot f}{F \cdot t} \cdot 100 \text{ wobei}$$

- a = zur Oxydation verbrauchte Menge Kaliumbichromat, ausgedrückt in ml
0,1-n (Summe aus den beiden Absorptionsgefäßen)
f = Oxydationsfaktor für den betr. Aromastoff
F = Fläche der Folie im Diffusionsgefäß in dm²
t = Versuchszeit in Stunden

Die Oxydationsfaktoren einiger ätherischer Öle betragen:

Nelkenöl	= 0,308
Macisöl	= 0,307
Pfefferöl	= 0,273
Pfefferminzöl	= 0,300

Zusammenfassung

1. Es wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Aromadurchlässigkeit von Folien und kunststoffbeschichteten Papieren ausgearbeitet und die erforderliche Apparatur ausführlich beschrieben.
2. Die Aromadurchlässigkeit wird als «Aromadurchgangszahl» berechnet. Die Aromadurchgangszahl gibt an, wieviele mg ätherisches Öl pro Stunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter des Papiers oder der Folie hindurchdiffundieren.
3. Die Aromadurchgangszahl ist stark von den gewählten Versuchsbedingungen abhängig. Sie steigt mit zunehmender Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und dem Überdruck im Diffusionsgefäß an. Auch die Strömungsgeschwindigkeit des Transportgases beeinflußt die Aromadurchgangszahl.
4. Die Aromadurchgangszahl ist einerseits von der Zusammensetzung der Kunststoff-Folie und der Struktur des Papiers, andererseits von der Konstitution des ätherischen Oles abhängig. Ein und dieselbe Folie kann für gewisse ätherische Öle wenig, für andere stark durchlässig sein.

Résumé

Description d'une méthode de détermination quantitative de la perméabilité aux arômes des feuilles en matières plastiques et des papiers recouverts de ces dernières et description de l'appareillage nécessaire.

La perméabilité est calculée comme «indice de perméabilité aux arômes». Cet indice exprime le nombre de mg d'huile essentielle qui diffuse en 1 heure à travers 1 m² du papier examiné; il dépend fortement des conditions expérimentales et augmente avec la température, l'humidité relative de l'air et la surpression dans le récipient de diffusion. La vitesse du courant gazeux utilisé influe également sur cet indice. L'indice de perméabilité aux arômes dépend de la composition de la feuille de matière plastique et de la nature de l'huile essentielle.

Summary

Description of a quantitative method for the determination of the permeability of plastic sheets- and papers covered with plastic sheets to aromas, as well as description of the apparatus used for this determination.

The permeability is expressed as a number which gives the mg of fragrant oil going in 1 hour through 1 m² of the paper examined.

Literatur

1. Heiss R.: «Verpackung feuchtigkeitsempfindlicher Güter», Springer Verlag (1956).
2. Buchner N.: «Die Messung der Gasdurchlässigkeit von Packungen aus Kunststoffen und Kunststoffkombinationen». *Verpackungsrundschau* **12**, 25 (1961).
3. Becker K.: Über die Gasdurchlässigkeit, «das Papier», Heft 9, S. 407 (1961).
4. Kaess G.: *ZUL* **90**, 101 (1950).
5. Muldoon T. J., Couch R. de S. und Barnes H. M.: *Mod. Packaging* **24**, 123 (1951), Referat in *ZUL* **94**, 73 (1952).
6. Karel M., Proctor B. E. und Cornell A.: *Food Technology* **11**, 141 (1957).
7. Hadorn H., Jungkuntz R. und Bieffer K. W.: *diese Mitt.* **45**, 200 (1945).
8. *Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubbers Publishing Co., Cleveland, Ohio, 35th Edition.