



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

249125
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 22 C 13/00

(22) Přihlášeno 15 10 82

(21) [PV 7358-82]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 10 81
(312364) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 03 88

(72)

Autor vynálezu

SHIN-GEE CHIU HERMAN, CHICAGO (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

VISKASE CORPORATION, CHICAGO (Sp. st. a.)

(54) **Trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuceným
o dehet a způsob výroby tohoto obalu**

1

2

Trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuceným o dehet spočívá podle navrženého řešení v tom, že tento obal je vytvořen z celulózy, s výhodou prosté vláknitého vyztužení nebo s vláknitým vyztužením, přičemž obal je opatřen povlakem kapalného kouře ochuceného o dehet, který poskytuje obalu absorpční index alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm a extrakt kapalného kouře o 60% absorbanci při vlnové délce 210 nm, vzaženo na absorbanci povlaku shodného kapalného kouře obsahujícího dehet o shodném absorpčním indexu, jako má trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuceným o dehet.

Popisuje se také způsob výroby tohoto obalu.

Trubicový potravinový obal je určen pro zpracování masných výrobků.

Vynález se týká trubicového potravinového obalu upraveného kapalným kouřem ochuzeným o dehet a způsobu výroby tohoto obalu.

Trubicové potravinové obaly na bázi celulózy se široce používají pro zpracování velkého počtu masných výrobků a jiných potravinových výrobků. Potravinové obaly jsou obvykle tenkostěnné trubice různých průměrů připravené z rekonstituovaných materiálů, jako je regenerovaná celulóza. Celulózové potravinové obaly mohou být také vyrobeny s vláknitými vrstvami uloženými v jejich stěně, přičemž takovéto obaly se obecně označují jako „vláknité potravinové obaly“.

Mnoho různých předpisů a postupů zpracování, které jsou využívány zpracovatelským potravinářským průmyslem pro vyhovění rozdílných chutí a dokonce oblastním zálibám, obvykle vyžaduje použití potravinových obalů s rozdílnými vlastnostmi. V mnoha případech například se vyžaduje, aby potravinové obaly měly vícefunkční použití, přičemž slouží jako obaly během zpracování potravinového výrobku, který je v nich uložen a pak také slouží jako ochranný obal pro konečný výrobek. Ve zpracovatelském masném průmyslu však potravinové obaly použité při přípravě mnoha druhů masných výrobků jako jsou různé druhy salámů, párků, talíánů, hovězích závitků, šunky a podobně, se často odstraňují z obvodu zpracovaného masného produktu před jeho krájením a/nebo konečným balením.

Povrchový vzhled a vůně jsou důležitými faktory při nabídce obchodu spotřebiteli v případě zpracovaných masných produktů a obecným rysem většiny druhů těchto produktů je použití „zauzení“ pro vyvolání charakteristické vůně a barvy těmto výrobkům. „Zauzení“ potravinových výrobků se obvykle provádí u výrobců potravin skutečným stykem potravinového výrobku s kouřem v plyné nebo dýmovité formě. Takovéto „zauzovací“ postupy se však nepovažují zcela uspokojivé z různých důvodů včetně neúčinnosti a nerovnoměrnosti „zauzovací“ operace.

Vzhledem k zjištěným nedostatkům mnoho výrobců masných výrobků nyní využívá různých druhů kapalných vodných roztoků ze dřeva pocházejících kouřových složek, které se obecně nazývají „kapalné kouřové roztoky“, které byly vyvinuty a komerčně se používají zpracovateli masa při zpracování mnoha druhů masa a jiných potravinových výrobků. Pro účely tohoto popisu takto získaný „kapalný udicí roztok“ bude často označován jako „as-is“ kapalný kouř.

Aplikace „kapalných udicích roztoků“ na masné výrobky se obvykle provádí různými způsoby. Včetně nástřiku nebo ponoření obaleného potravinového výrobku během jeho zpracování nebo začleněním „kapalného udicího roztoku“ do samotného předpí-

su. Skutečná operace „zauzení“ postřikem nebo ponořením není plně uspokojivá vlivem neschopnosti upravit obalený výrobek rovnoměrně, a začlenění „kapalných udicích roztoků“ do masného předpisu nevytváří vždy požadovaný povrchový vzhled vzhledem k zředování udicích složek. Začlenění do předpisu také snižuje stabilitu uzenářského díla a nepříznivě ovlivňuje chuť, když se použije vysokých koncentrací.

Aplikace kapalného kouře do obalených potravinových výrobků zpracovateli potravin, jako je postřik nebo ponoření také vyvolává nežádoucí znečištění a korozi zařízení při zpracování potravin. Navíc obalené uzeniny upravené aplikací kapalného kouře během komerčního zpracování mají ten výsledek, že po sloupnutí obalu z upraveného obaleného potravinového výrobku, mají uzeniny nestejnou uzeninovou barvu od výrobku k výrobku a od várky uzenin k várce uzenin. Co je ještě méně žádoucí, to je ztráta rovnoměrnosti zabarvení, které se často ukazuje na povrchu téže uzeniny, což zahrnuje světlé a tmavé pruhy, světlé a tmavé skvrny a dokonce nezbarvené skvrny, které se zvláště objevují na koncích uzenin.

Bylo také navrženo, jak je například uvedeno v US patentu č. 3 330 669, který byl udělen Hollenbeckovi, že aplikace viskózního kapalného udicího roztoku na vnitřní povrch nezřaseného trubicovitého potravinového obalu při zpracování potravin bezprostředně před naražením obalu uzenářským dílem, má za následek přípravu zpracovaných potravinových výrobků, které vykazují přijatelnou barvu a uzeninovou vůni po uvaření a odstranění obalu. Hollenbeckův roztok však není praktický a komerčně se nepoužívá. Viskózní kapalný udicí roztok vynalezený Hollenbeckem není praktický pro navlékání obalu na vysokorychlostní výrobní lince pro výrobu povlečených obalů, které pak mohou být zřasený konvenčními způsoby a použity jako zřasené obaly na automatickém narážecím stroji.

Vysoká viskozita Hollenbeckova povlékacího roztoku omezuje povlékací rychlost a jestliže se použije konvenční způsob jako je „nabíjení“, také nazývaný „bublinové povlékání“ k povlečení vnitřku obalu, pak viskózní Hollenbeckův povlak nutně požaduje časté vyříznutí otvoru v obalu k opětovnému naplnění náboje povlakového materiálu uvnitř povlaku, což má za následek krátké délky obalu a tak způsobuje, že je kontinuální zřasování nepraktické.

Dosud však bylo zjištěno, že zajištění obalů, které umožňují speciální zpracování nebo strukturální vlastnosti potravinového výrobku může být rovnoměrně a ekonomicky uskutečněno výrobcem obalů. To je zejména pravdivé s příchodem širokého ko-

merčního použití automatického narážecího a zpracovatelského zařízení ve zpracovatelském potravinářském průmyslu.

Několik způsobů vytváření potravinových obalů s povlaky nanesenými na jejich povrch je známo a popsáno v patentové literatuře. Například v patentu USA č. 3 451 827 je zveřejněna postřikovací metoda pro nanášení různých povlakových materiálů na vnitřní povrch obalů o malém průměru. V patentu USA č. 3 378 379, který byl udělen Shinerovi a kol. je použita „nabíjecí“ metoda pro nanášení povlakových materiálů na vnitřní povrch obalů o velkém průměru. I když tyto technologie a jiné technologie byly použity při přípravě komerčních množství různých povlečených potravinových obalů včetně obalů, kde se používá kapalný kouř jako složka v povlakové směsi, tyto obaly, které byly takto vyrobeny, jsou určeny aby dosáhly zvláštních komerčních požadavků a podle svých nejlepších znalostí žádný z těchto známých povlečených udicích roztoků v množství speciálně sáhl uspokojivé úrovně (uzeninové vůně) a barvy masného výrobku, který v něm byl zpracován.

Například v patentu USA č. 3 360 383, který byl udělen Rosemu a kol. a v patentu USA č. 3 383 223 a v patentu USA č. 3 617 312, které byly uděleny Rosemu, jsou uvedeny povlakové směsi různých proteinových materiálů, jako je želatina, které využívají kapalných udicích roztoků v množství speciálně požadovaných pro znerozpuštění proteinových materiálů. Takovéto povlečené obaly jsou uváděny jako takové, a vykazují speciální adhesní vlastnosti požadované pro zpracování suchých uzenin, kteréžto vlastnosti by tudíž omezily jejich vhodnost pro mnoho jiných obalových aplikací.

Známe patenty uvádějí aplikaci kapalného kouře na vnitřní povrch obalu, ale pokusy vnitřně povléknout obal během jeho výroby jsou požadovány za nákladné a omezující rychlost kontinuální vysokorychlostní výrobní linky.

Jedním řešením tohoto problému, navržené již dříve autorem tohoto vynálezu je řešení, které zahrnuje úpravu vnějšího povrchu potravinového obalu vodnou kapalnou udicí směsí, odvozenou z přírodního dřeva. Autor také objevil, že když je potravinový obal celulózový a vytvořený buď z nevláknité gelové složky nebo vláknité gelové složky, pak použití vysoce kyselého (pH 2,0 až 2,5) vodného kapalného kouře vede k tvorbě dehtových usazenin akumulujících se na nosných a ždímacích válcích udicí úpravné jednotky, čímž se eventuálně zesílí možnost zastavení úpravného systému.

V US patentu č. 4 359 481 firmy International Octrool Maatsehappij „Octrops“ B. V. (Nizozemsko) o názvu „Koncentrát kapalného kouře“ uvádí autor Johannes W. Smith a kol., že koncentrát kapalného kouře má obsah 3,4-benzpyrenu a 1,2,5,6-dibenzantra-

cenu menší než 0,2 nanogramy, obsah dehtu, počítáno jako polycyklické aromatické uhlovodíky, menší než 1 mikrogram na kilogram a obsah fenolických sloučenin, počítáno jako fenol, 0,90 až 1,60 g/l, přičemž poměr obsahu fenolických sloučenin k obsahu karbonylových sloučenin, počítáno jako aceton a k celkovému obsahu titrovatelných kyselin, počítáno jako kyselina octová, je 1 : (17,0 až 47,0) : (13,0 až 40,0). Pro navržené řešení je výhodný obsah fenolických sloučenin, počítáno jako fenol, 1,0 až 1,4 g/l. S výhodou poměr obsahu fenolických sloučenin k obsahu karbonylových sloučenin, počítáno jako aceton a k celkovému obsahu titrovatelných kyselin, počítáno jako kyselina octová, je 1 : (20,0 až 37,0) : (14,0 až 34,0).

US patent č. 4 359 481 však neobsahuje popis ani nenavrhuje prostředek na bázi kapalného kouře ochuzeného o dehet se schopností zbarvovat a ochucovat kouřem, který má absorpční při vlnové délce asi 0,15 až 34,0 nm a propustnost světla alespoň asi 50 %.

Tento patent však také nepopisuje ani nenavrhuje trubcový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet, který je opatřen povlakem kapalného kouře ochuzeného o dehet, který je odvozen od kouře ochuzeného o dehet poskytujícího povlaku absorpční index alespoň zhruba 0,2 při vlnové délce 340 nm, a který také poskytuje povlak s extraktem kapalného kouře, který není větší než asi 60 % absorbance při vlnové délce 210 nm, vztaženo na absorpční povlaku shodného kapalného kouře obsahujícího dehet o shodném absorpčním indexu, jako má trubcový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet.

Tento US patent č. 4 359 481 nepopisuje ani nenavrhuje trubcový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet bez vláknité výztuže, který má povlak opatřený kapalným kouřem ochuzeným o dehet, který je odvozen od kapalného kouře s obsahem dehtu a má celkový obsah kyselin alespoň asi 10 % hmotnostních a který se aplikuje na povrch povlaku v dostatečném množství k dosažení absorpčního indexu alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm, přičemž povlak kapalného kouře ochuzeného o dehet má hodnotu zákalu, která není větší než hodnota zákalu pro stejný obal bez povlaku tohoto kapalného kouře.

Kromě toho tento patent neuvádí ani nenavrhuje způsob výroby kouřem zbarveného produkovaného potravinového obalu, který zahrnuje stupně získání trubcového potravinářského obalu obsahujícího obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet, který pochází z kapalného kouře obsahujícího dehet, a který se používá na povrchu obalu v dostačujícím množství pro získání absorpčního indexu alespoň při 0,2 při vlnové

délce 340 nm, přičemž tento povlak opatřený kapalným kouřem ochuzeným o dehet poskytuje extrakt obalu o absorbanci při vlnové délce 210 nm, která není větší než asi 60 % absorbance pro podobný extrakt za stejného obalu opatřeného porovnatelným povlakem s kapalným kouřem obsahujícím dehet dostačujícím k dosažení v podstatě stejného absorpčního indexu jako má trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet. Rovněž tento patent neuvádí ani nenavrhuje nabíjení obalu upraveného kapalným kouřem potravinami a zpracování vložené potraviny s obalem upraveným kapalným kouřem za podmínek postačujících k převedení této potraviny na jedlý potravinářský produkt za vzniku povrchu potravinářského produktu, který je výsledkem zbarvení kouřem.

Podle US patentu č. 4 359 481 se v tomto patentu popsany koncentrát kapalného kouře získává destruktivní destilací celulózy a/nebo ligninového materiálu odstraněním popílku a oddělením dvou frakcí dehtu ochlazením na teplotu 150 až 200 °C a 80 až 120 °C, přičemž nekondenzovatelné plyny se oddělují po ochlazení na teplotu místnosti. Vzniklý koncentrát se pak používá v různých fyzikálních formách. Tento US patent tedy nepopisuje ani nenavrhuje metodu přípravy potravinových produktů zbarvených kouřem, která spočívá v přípravě z trubicového potravinového obalu z celulózy bez vláknitého vyztužení, který má povlak z kapalného kouře ochuzeného o dehet, který má celkový obsah kyseliny alespoň asi 10 % hmotnostních, a který se aplikuje na povrch obalu v množství dostačujícím k dosažení absorpčního indexu alespoň zhruba 0,2 při vlnové délce 340 nm, přičemž tento povlak opatřený kapalným kouřem ochuzeným o dehet poskytuje hodnotu zákalu, která není větší než hodnota zákalu pro stejný obal s povlakem kapalného kouře. Dále pak neuvádí ani nenavrhuje nabíjení obalu upraveného kapalným kouřem potravinami a zpracování vložené potraviny s obalem upraveným kapalným kouřem za podmínek postačujících k převedení této potraviny na jedlý potravinářský produkt za vzniku povrchu potravinářského produktu, který je výsledkem zbarvení kouřem.

Zevrubně popsané vlastnosti, které není možné dosáhnout podle dosavadního stavu techniky, se v praxi ukazují jako zvláště důležité. Úkolem tohoto vynálezu je vyjmenované nedostatky odstranit.

Jedním cílem tohoto vynálezu je vytvořit vodnou kapalnou udicí směs, která má vysokou schopnost vytvořit uzeninovou barvu, chuť a vůni na potravinových materiálech a která nevede k tvorbě dehtu během úpravy gelové složky potravinových pouzder.

Dalším cílem je vytvořit trubicový potravinový obal zpracovaný kapalným kouřem bez výše uvedeného dehtového problému.

Trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet podle tohoto vynálezu se vyznačuje tím, že tento obal je vytvořen z celulózy, s výhodou prosté vláknitého vyztužení nebo s vláknitým vyztužením, přičemž obal je opatřen povlakem kapalného kouře ochuzeného o dehet, který poskytuje obalu absorpční index alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm a extrakt kapalného kouře o 60% absorbanci při vlnové délce 210 nm, vztaženo na absorbanci povlaku shodného kapalného kouře obsahujícího dehet o shodném absorpčním indexu, jako má trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet.

Podle vhodného provedení obal obsahuje celulóзовou složku, která je zvlhčena vodou nebo je suchá, kapalný kouř obsahující dehet s celkovým obsahem kyselin alespoň 10 procent hmot. a povlak kapalného kouře ochuzeného o dehet s hodnotou zákalu do 80 procent hodnoty zákalu pro stejný obal s povlakem kapalného kouře obsahujícího dehet, který je účelně nanesen na vnějším povrchu obalu.

Podle dalšího výhodného provedení na vnitřním povrchu obalu je nanesen povlak usnadňující loupitelnost.

Podle jiného výhodného znaku obal je opatřen povlakem kapalného kouře ochuzeného o dehet, který obsahuje nejvýše 50 % fenolů, vztaženo na srovnatelný kapalný kouř obsahující dehet.

Dalším výhodným znakem navrženého řešení je že obal je opatřen povlakem kapalného kouře ochuzeného o dehet, který poskytuje extraktu obalu alespoň čtyřnásobnou propustnost ultrafialového světla při vlnové délce 210 nm, vztaženo na propustnost světla v podobném extraktu stejného obalu opatřeného povlakem kapalného kouře obsahujícího dehet při shodném absorpčním indexu, jako má trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet.

Při vhodném provedení povlak kapalného kouře ochuzeného o dehet má hodnotu zákalu menší nebo rovnou hodnotě zákalu pro stejný obal bez povlaku tohoto kapalného kouře.

Způsob výroby trubicového potravinového obalu podle vynálezu spočívá v tom, že se na obal vytvořený z celulózy nanese kapalný kouř ochuzený o dehet v množství vytvářejícím obal opatřený povlakem kapalného kouře ochuzeného o dehet, který poskytuje obalu absorpční index alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm a extrakt kapalného kouře o 60% absorbanci při vlnové délce 210 nm, vztaženo na absorbanci povlaku shodného kapalného kouře obsahujícího dehet o shodném absorpčním indexu, jako má trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet, přičemž kapalný kouř ochuzený o dehet se s výhodou nanese na vnější povrch obalu a popří-

padě se na vnitřní povrch obalu nanese povlak usnadňující loupateľnost.

Výhodného provedení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se na obal tvořený celulóзовou složkou, která je zvlhčena vodou nebo je suchá, bez vláknitého vyztužení nanese kapalný kouř ochuzený o dehet s celkovým obsahem kyselin alespoň 10 % hmot. v množství vytvářejícím obal poskytující absorpční index alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm, přičemž povlak kapalného kouře ochuzeného o dehet má hodnotu zákalu do 80 % hodnoty zákalu pro stejný obal s povlakem kapalného kouře obsahujícího dehet.

Další cíle a výhody tohoto vynálezu jsou podrobněji rozvedeny v následujícím popisu a připojených příkladech provedení.

Podle vynálezu se používá vodné kapalně udicí směsi ochuzené o dehet se schopností uzéninového zbarvení, vůně a příchuti, která má absorpční mohutnost, jak dále definována, alespoň přibližně 0,15 a výhodně alespoň 0,25 při vlnové délce 340 nm a která má propustnost světla alespoň asi 50 %.

„Absorpční mohutnost“ je mírou barvicí schopnosti kapalného kouře a „světelná propustnost“ je mírou obsahu dehtu kapalného kouře. Zde používaný výraz „propustnost světla“ vodného kapalného kouře se vztahuje k posledně zmíněné vlastní světelné propustnosti bez přísadků materiálů, které mohou význačně ovlivnit procento propustnosti světla.

Povlak se nanáší na stěnu obalu v dostatečném množství, aby se zajistil absorpční index, jak dále bude definován, alespoň asi 0,2 při 340 nm vlnové délky vlivem kouřových barvicích a ochucovacích složek. Tento povlak také vytváří obal s extraktem, který má ultrafialovou absorpční sílu při 210 nm vlnové délky, která není větší než asi 60 % absorpční síly zísané z extraktu ze stejného obalu, který má povlak z původního komerčního kapalného kouře obsahujícího dehet a v podstatě stejný absorpční index jako potravinový obal upravený kouřem ochuzeným o dehet.

„Absorpční index“ je mírou schopnosti obalu vpravit barvu kouře do vložené potraviny a „ultrafialová absorpční síla“ je mírou obsahu dehtu v obalu.

U výhodného potravinového obalu upraveného kapalným kouřem ochuzeným o dehet podle tohoto vynálezu obsahuje obal zvlhčený vodou nebo je obal suchý, jak bude dále detailně vysvětleno a je také vytvořen z celulózy bez vláknité vyztuhy. Tento obal má povlak z kapalného kouře ochuzeného o dehet, který je ovozen z kapalného kouře obsahujícího dehet, který má celkový obsah kyselin alespoň asi 10 % hmotnostních a který se nanese na povrch obalu v dostatečném množství, aby se vytvořil absorpční index alespoň asi 0,2 při vlnové délce 340 nm a taková hodnota zákalu, která není vyšší, než

hodnota zákalu pro stejný obal bez povlaku kapalného kouře.

„Celkový obsah kyselin“ je kvalitativní měrou barvicí mohutnosti jak kapalných kouřů obsahujících dehet, tak kapalných kouřů ochuzených o dehet, které jsou z nich připraveny. „Hodnota zákalu“ je mírou obsahu dehtu v gelové složce nevláknitých obalů, které mají povlak z kapalného kouře ochuzeného o dehet odvozeného z kapalného kouře obsahujícího dehet, který má celkový obsah kyselin alespoň 10 % hmotnostních.

Kapalný vodný kouř ochuzený o dehet může být připraven kteroukoli z několika metod, které nejsou dosud známy a které netvoří část tohoto vynálezu.

Jeden vhodný, již dříve autorem tohoto vynálezu nalezený a popsáný způsob zahrnuje alespoň částečnou neutralizaci komerčního kapalného kouře smícháním složky o vysokém pH s tímto kapalným kouřem v dostatečném množství, aby se zvýšilo pH kapalného kouře nad hodnotu přibližně 4. Dehtem obohacená frakce a kapalný kouř ochuzený o dehet, které se vytvoří, se pak separují a již zmíněný kouř zahrnuje vodný kapalný kouř ochuzený o dehet. Tento způsob přípravy zde bude dále označován jako „neutralizační způsob“.

Dalším vhodným způsobem pro přípravu vodného kapalného kouře ochuzeného o dehet je popsán M. D. Nicholsonem. Tento způsob, zde označovaný jako „řízený teplotní neutralizační způsob“, je založen na objevu, se během neutralizace smísením složky o vysokém pH s kapalným kouřem obsahujícím dehet zvýší neutralizační teplo teplotu kapaliny z teploty místnosti (řádově 20 °C) na teplotu 55 a 60 °C a dále, že barvicí mohutnost a/nebo absorpční mohutnost zbývajícího alespoň částečně neutralizovaného kapalného kouře se poněkud sníží vzhledem k zvýšené teplotě. Tomuto snížení se může zčásti udržováním teploty pod asi 40 °C během neutralizace a s tímto řízeným teplotním neutralizačním způsobem absorpční mohutnosti a barvicí mohutnost v tomto rozsahu téměř neklesne.

Ještě další vhodný způsob pro přípravu vodného kapalného kouře ochuzeného o dehet popsal N. D. Nicholson. Tímto způsobem se kapalný kouř obsahující dehet, který má absorpční mohutnost alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm uvede do styku s organickým rozpouštědlem, které je buď nereaktivní s tímto roztokem kapalného kouře, nebo je s ním reaktivní, čímž se vytvoří odvozené kapalně rozpouštědlo. Toto kapalně rozpouštědlo je míšitelné ve vodném kapalně udicím roztoku. Toto kapalně rozpouštědlo má rozpouštěcí parametr vodíkové vazby v prostředí kapalného kouře alespoň 2,7. Výhodným rozpouštědlem je methylen dichlorid.

Kapalný udicí roztok a kapalně rozpouštědlo se uvedou do styku v objemovém po-

měru mezi asi 1 : 1 až 65 : 1 kapalného udicího roztoku k kapalnému rozpouštědлу, v závislosti na jednotlivých složkách, za extrakčních podmínek, čímž se vytvoří kapalná rozpouštědlová frakce obohacená o dehet a frakce kapalného kouře ochuzeného o dehet. Tyto frakce se oddělí a posledně zmíněná frakce se získá jako vodný kapalný kouř ochuzený o dehet tohoto vynálezu, přičemž výše uvedený způsob přípravy zde bude dále označován jako „rozpouštědlový extrakční způsob“.

O dehet ochuzený a o dehet obohacený frakce vytvořené těmito způsoby mohou být odděleny kterýmkoli z několika způsobů, které jsou dobře známy odborníkům v oboru. Tyto způsoby zahrnují filtraci, gravitační dekantaci, cyklování kapaliny a odstředivou dekantaci, stejně jako použití různých typů extrakčních systémů pro rozpouštědlový extrakční způsob.

Ještě další aspekt tohoto vynálezu zahrnuje způsob přípravy uzeninově zbarveného potravinového produktu, při němž se vytvoří trubcový potravinový obal, který má povlak kouře ochuzeného o dehet odvozený z kapalného kouře obsahujícího dehet. Posledně zmíněný kapalný kouř se nanese na povrch obalu v dostatečném množství, aby se zajistil absorpční index alespoň asi 0,2 při 340 nm vlnové délky. Povlak kouře ochuzeného o dehet vytváří obalový extrakt s ultrafialovou absorpční při vlnové délce 210 nm, která není vyšší než asi 60 % absorbance pro extrakt ze stejného obalu, který má povlak z kapalného kouře obsahujícího dehet a v podstatě stejný absorpční index, jako potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet.

Tento obal upravený kapalným kouřem se naráží nezpracovanou potravinou. Pak se obal, který je narážen a upraven kapalným kouřem, zpracuje, aby se potravinu převedla na jedlý potravinový produkt a vytvořila se uzeninová barva na výsledném povrchu potravinového produktu.

Vynález bude dále popsán s odkazem na připojené výkresy, v nichž na

obr. 1 je schématické znázornění zařízení vhodného pro zpracování vnějšího povrchu potravinového obalu kapalným kouřem ochuzeným o dehet podle jednoho provedení tohoto vynálezu, na

obr. 2 je schématické znázornění zařízení podobného, jako je zařízení na obr. 1 a provádějícího stejné funkce jako zařízení na obr. 1, ale s komorou pro částečné sušení obalu upraveného kapalným kouřem ochuzeným o dehet na požadovaný obsah vlhkosti, když je v nafouklém stavu,

na obr. 3 je schématické znázornění zařízení podobného jako v obr. 2 a provádějícího stejnou funkci jako v obr. 2, ale s prostředkem pro částečné vysoušení obalu upraveného kapalným kouřem ochuzeným o dehet, když je ve splasklém stavu, na

obr. 4 je graf znázorňující barvicí mohut-

nost kapalného kouře ochuzeného o dehet jako funkci teploty částečné neutralizace, na

obr. 5 je graf znázorňující ultrafialovou absorpční a ultrafialovou propustnost při různých vlnových délkách, jak pro komerční „Carsol C-12“ kapalný kouř a vynalezený kapalný kouř ochuzený o dehet, který je z něj odvozený, na

obr. 6 je graf znázorňující ultrafialovou absorpční a ultrafialovou propustnost při různých vlnových délkách pro komerční „Royal Smoke AA“ kapalný kouř a vynalezený kapalný kouř ochuzený o dehet, který je z něj odvozený,

na obr. 7 je graf znázorňující ultrafialovou absorpční a ultrafialovou propustnost při různých vlnových délkách jak pro komerční „Royal Smoke BB“ kapalný kouř, tak pro vynalezený kapalný kouř ochuzený o dehet, který je z něj odvozený,

na obr. 8 je graf znázorňující ultrafialový absorpční index jako funkci množství kapalného kouře ochuzeného o dehet v potravinovém obalu, a

na obr. 9 je graf znázorňující procento netěkavých látek (včetně dehtů v kapalném kouři jako funkci procent propustnosti světla.

Potravinové obaly, které jsou vhodné pro použití v předloženém vynálezu, jsou trubcovité obaly a výhodně trubcovité celulózové obaly, které jsou připraveny kteroukoli z metod dobře známých v dosavadním stavu techniky. Takovéto obaly jsou obecně ohebné tenkostěnné bezešvé trubice vytvořené z regenerované celulózy, etherů celulózy, jako je hydroxyethylcelulóza a podobně v různých průměrech. Jsou také vhodné trubcovité celulózové obaly, které mají vláknitou výztužnou vrstvu vloženou v jejich stěně, které se obvykle nazývají „vláknité potravinové obaly“, stejně jako celulózové obaly bez vláknité výztuhy, které se zde označují jako „nevláknité“ celulózové obaly.

Obaly konvenčně známé jako „obaly“ se suchou složkou“ mohou být použity při provádění tohoto vynálezu. Takovéto obaly mají obvykle obsah vody v rozmezí od asi 5 do asi 14 % hmotnostních, jestliže jde o nevláknité obaly nebo v rozmezí od asi 3 do asi 8 % hmotnostních vody, jestliže jde o vláknité obaly, vztaženo na celkovou hmotnost obalu včetně vody.

Obaly konvenčně označované jako „obaly s gelovou složkou“ jsou zvlhčeny vodou nebo jsou suché, tedy mají proměnný a vesměs vyšší obsah vlhkosti, protože nebyly předběžně vysušeny a takovéto obaly mohou být také použity při provádění tohoto vynálezu. Obaly s gelovou složkou, ať vláknité nebo nevláknité jsou takového druhu, který vykazuje výše zmíněný dehtový problém, když jsou upraveny komerčním kapalným kouřem.

Kouřové barevné vonící a chuťové slož-

ky, vhodné pro použití podle předloženého vynálezu jsou obecně takové složky, které jsou označeny jako barvicí vonící a chuťové složky komerčního kapalného kouře.

Výraz „roztok“, jak je zde použit, je míněn tak, že zahrnuje homogenní pravé roztoky, emulze, koloidní suspenze a podobně.

Kapalný kouř je často roztokem složek přírodního dřevního kouře, který se připravuje spalováním dřeva, například bílého ořešáku nebo javoru a zachycováním složek přírodního kouře v kapalném médiu, jako je voda. V jiném případě kapalný kouř, který se má použít, může být získán z rozkladné destilace dřeva, to znamená rozrušením nebo krakováním vláken dřeva na různé sloučeniny, které se oddestilovávají ze zbylého dřevěného uhlí. Vodné kapalně kouře jsou obvykle velmi kyselé, obvykle mají pH 2,5 nebo menší a titrovatelnou kyselost alespoň 3 % hmotnostní.

Odkaz na výraz „kouřové barvicí a kouřové vonné složky, jak je zde použit v tomto popisu a v připojeném předmětu vynálezu s ohledem na složení kapalného kouře a obalů tohoto vynálezu, je určen, aby se vztahoval a tak by mu mělo být rozuměno, na barvicí a vonné složky získané z roztoků kapalného kouře v jejich komerčně dostupné formě.

Kapalný kouř ochuzený o dehet, podle tohoto vynálezu, se získá z přírodních složek dřevního kouře. Zdroj kapalného kouře je obecně vytvořen omezením spalováním tvrdých dřev a absorpcí takto vytvořeného kouře do vodného roztoku za řízených podmínek. Omezené spalování udržuje některé z nežádoucích uhlovodíkových sloučenin nebo dehtů v nerozpustné formě, čímž se umožní odstranění těchto složek z konečného kapalného kouře. Tak při tomto postupu složky dřeva dříve považované výrobci za žádoucí složky kapalného kouře se absorbují do roztoku ve vyváženém podílu a nežádoucí složky mohou být odstraněny.

Výsledný kapalný udicí roztok ještě obsa-

huje významnou koncentraci dehtů, poněvadž výrobci a uživatelé kapalného kouře považují tmavě zbarvené dehty za žádoucí z hlediska vytváření uzeninové barvy a chuti potravin. Tento výsledný kapalný udicí roztok je představitelem celého spektra ze dřeva získaných uzeninových barev a chutí, které jsou dostupné. Tabulka A uvádí několik komerčně dostupných kapalných dřevních kouřů obsahujících dehet podle několika vlastností považovaných za důležité pro účely tohoto vynálezu) jak bude dále diskutováno).

Zařízení a způsob výroby typických kapalných kouřů výhodného typu je úplněji popsán v US patentu č. 3 106 473, který byl udělen Hollenbeckovi a v US patentu číslo 3 873 741, který byl udělen Melcerovi a kol.

Výraz „alespoň částečně neutralizovaný“ jak je zde použit je určen pro odkaz na kapalně udicí směsi, které mají pH větší než asi 4, výhodně pH v rozmezí od asi 5 do asi 9 a nejvýhodněji, které mají pH v rozmezí od asi 5 do asi 6.

Bylo zjištěno, že komerčně dostupné kapalně udicí roztoky jsou obecně vysoce kyselé, jako bylo dříve diskutováno a že mohou tudíž nepříznivě ovlivnit loupatelnost obalů, jestliže se použije prostředek pro zlepšení loupání, jako je karboxymethylcelulóza. K zmírnění tohoto problému se může použít podle tohoto vynálezu alespoň zčásti neutralizovaný kapalný kouř ochuzený o dehet.

Kapalný kouř ochuzený o dehet může být nanesen na vnější povrch trubcového obalu průchodem tohoto obalu lázní kapalně udicí směsi ochuzené o dehet. Kapalný kouř se nechá nasáknout do obalu před setřením jakéhokoliv přebytku kapalného kouře průchodem obalu skrze ždímací váleček nebo stírač a pod. po dobu dostatečnou pro to, aby obal přijal požadované množství uzeninové barvicí a ochucovací složky.

Na další straně je uvedena výše zmíněná tabulka A obsahující komerčně dostupné kapalně dřevní kouře obsahující dehet.

Tabulka A

Komerčně dostupné kapalně dřevní kouře

Výrobní označení	celkový obsah ^(c) kyseliny %	sušina %
Royal Smoke AA ^(a)	11,5—12,0	10,2
Royal Smoke A ^(a)	10,5—11,0	9,0
Royal Smoke B ^(a)	8,5—9,0	8,8
Royal Smoke 16 ^(a)	10,0—10,5	17,6
Charsol C-12 ^(b)	12,0—12,5	8,3
Charsol C-10 ^(b)	11,5	neuváděn
Charsol X-11 ^(b)	10,0	5,8
Charsol C-6 ^(b)	6,7	4,8
Charsol C-3 ^(b)	3,6	1,0
Smokaroma		
Code — 12 ^(c)	12,0	10,5
Code — 10 ^(c)	10,2	5,1
Code — S ^(c)	8,0	2,4
Code — 6 ^(c)	6,2	1,9

(a) Griffith Laboratories, Inc. 12200 South Central Avenue, Alaip, IL

(b) Red Arrow Products CO., P.O. Box 507, Manitowoc, WI

(c) Meat Industry Suppliers, Inc. 770 Frontage Road, Northfield, IL

(d) měřeno při 340 nm

(e) také označováno jako „celková kyselost“

pokračování tabulky A

Výrobní označení	% propustnosti světla	barvicí mohutnost	absorpční mohutnost (d)
Royal Smoke AA ^(a)	0	0,034	0,68
Royal Smoke A ^(a)	0	0,029	0,42
Royal Smoke B ^(a)	0	0,025	0,36
Royal Smoke 16 ^(a)	0	0,026	0,62
Charsol C-12 ^(b)	0	0,031	0,54
Charsol C-10 ^(b)	0	0,028	0,40
Charsol X-11 ^(b)	0	0,022	0,36
Charsol C-6 ^(b)	73	0,016	0,22
Charsol C-3 ^(b)	98	0,007	0,12
Smokaroma			
Code — 12 ^(c)	0	0,034	—
Code — 10 ^(c)	0	0,027	—
Code — S ^(c)	26	0,017	—
Code — 6 ^(c)	75	0,014	—

Postup průchodu obalu úpravnou lázní, která je také v oboru označována jako „ponorná lázeň“ nebo „ponorná nádrž“, může být také označena jako „ponořovací stupeň“. Kapalná udicí směs ochuzená o dehet může být v jiném případě aplikována vně na obal způsoby jinými než je ponořování, a to takovými jako je postřik, kartáčování a nanášení pomocí válců a podobně.

V jiném případě kapalná udicí směs ochuzená o dehet může být nanášena na vnitřní povrch obalu, kteroukoli z dobře známých metod popsaných v US patentu č. 4 171 381, který byl udělen Chiuovi, jehož skutečnosti jsou uvedeny pomocí odkazu. Zahrnují nábojové nebo bublinové povlékání, postřik, a povlékání za řasení. Nabíjecí způsob pro povlékání vnitřku obalu zahrnuje naplnění části obalu povlakovým materiálem tak, že náboj povlakového materiálu obecně spočívá na spodku „U“ tvaru vytvořeného obalem, který je nesen přes dva rovnoběžné válce a pak se pohybuje kontinuální nekonečná délka obalu tak, že náboj povlakového materiálu zůstává uzavřen v obalu, zatímco obal se pohybuje po náboji a je povlékán na své vnitřní straně povlakovým materiálem obsaženým v tomto náboji.

Obal pak může být zřasen konvenčními způsoby nebo před narážením, může být vysušen a/nebo navlhčen na obsah vody vhodný pro řasení a/nebo další zpracování. Potřeba konvenčního sušení a/nebo vlhčení po výhodně vnější úpravě kapalným kouřem ochuzeným o dehet závisí na obsahu vody obalu po zpracování a na typu obalu.

Jestliže je obal ve formě nevláknitého obalu, je typický obsah vody v rozmezí od asi 8 % hmotnostních do asi 18 % hmotnost-

ních vody bezprostředně před zřasováním a pro vláknitý obal je obsah vody v rozmezí od asi 11 % hmotnostních do asi 35 % hmotnostních vody bezprostředně před zřasováním, přičemž procenta jsou vztažena na celkovou hmotnost obalu včetně vody.

Jedním způsobem úpravy obalů kapalným kouřem ochuzeným o dehet podle tohoto vynálezu je způsob, který je znázorněn v obr. 1. V obr. 1 se zploštělý trubcovitý celulózo-vý uzeninový obal 10 upraví na vnějším povrchu směsi kapalného kouře ochuzeného o dehet během průchodu obalu přes spodní a vrchní vodící válce 13 skrz ponornou nádrž 11, která obsahuje kapalnou udicí směs ochuzenou o dehet 12.

Obal prochází přes spodní a vrchní vodící válce 14 po opuštění ponorné nádrže a pak prochází mezi ždímacími válci 20, které minimalizují přebytek odnesené kapalné udicí směsi.

Celková doba styku obalu 10 s kapalnou udicí směsí 12 ochuzenou o dehet v ponorné nádrži 11 a s přebytkem kapalné udicí směsi na obalu procházejícím přes vodící válce 14 předtím, než obal projde ždímacími válci 20, bude určovat množství uzeninového zbarvení a uzeninových ochucovacích složek z kapalné udicí směsi ochuzené o dehet, které bude obal obsahovat. Celková doba zdržení je měřena od bodu A do bodu B v obr. 1. Potom, jak obal projde ždímacími válci 20 prochází přes vodící válec 23 a navine se na cívkou 24. Obal se pak posílá na konvenční další zpracování včetně konvenčního vlhčení, které může být požadováno, a konvenčního řešení.

Provedení znázorněné v obr. 2 se liší od

provedení znázorněného v obr. 1 v tom, že v obr. 2 obal po průchodu ždímacími válci **20** prochází do ohřívací a sušicí komory **21**, kde se vysuší na patřičný obsah vlhkosti. Obal se pak nafoukne bubínou vzduchu udržovanou v relativně ustálené poloze mezi ždímacími válci **20** a **22** těsnicím účinkem těchto válců **20** a **22**. Ohřívací komora **21** může být kteréhokoli typu ohřívacího zařízení tak jako cirkulační komory s horkým vzduchem, které budou sušit uzeninový obal na příslušný obsah vlhkosti. Po průchodu obalu ohřívací komorou **21** a ždímacími válci **22** prochází obal přes vodící válec **23** a je navinut na cívkou **24**. Obal se pak posílá do konvenčního dalšího zpracování včetně konvenčního navlhčování, které může být požadováno a konvenčního zřasování.

Provedení znázorněné na obr. 3 se liší od provedení znázorněného v obr. 2 v tom, že v obr. 3 se obal suší ve splasklém stavu, když prochází přes vodící válec **25**.

Je třeba poznamenat, že kapalným kouřem ochuzený o dehet, který je povlečen na povrchu obalu, a to buď externě nebo interně neexistuje pouze jako povrchový povlak. Barvicí vodné a chuťové složky kouře, které jsou na povrchu penetrují celulóзовou strukturou obalu, když celulóza absorbuje vlhkost roztoku kouře. Prohlídka průřezu stěny obalu ukazuje gradaci barvy napříč stěny obalu, přičemž kouřem upravený povrch má tmavší barvu než povrch na opačné straně stěny obalu. Podle toho, jak je zde použit výraz „povlak“, je třeba mu rozumět, že znamená, že stěna obalu není pouze povlečena složkami kouře, ale že stěna obalu je také těmito složkami impregnována.

Kapalné udicí směsí ochuzené o dehet podle předloženého vynálezu mohou také obsahovat jiné složky, které mohou být vhodné použity při úpravě trubcovitého potravinového obalu, na které se nanášejí složky kouře, například glycerin, a/nebo propylen-glykol, které mohou být použity jako stabilizátory vlhkosti nebo změkčovací prostředky a pod.

Další složky, které se používají ve výrobě nebo další úpravě potravinových obalů, například ethery celulózy a minerální olej, mohou být také přítomny v obalu, je-li to zapotřebí a mohou být použity stejným způsobem a v množství jako když by úprava kapalným kouřem ochuzeným o dehet nebyla použita.

Zejména prostředky pro zlepšení loupateľnosti obalů z potravinových výrobků, jako jsou uzeniny, například párky, taliány a podobně, mohou být případně povlečeny na vnitřním povrchu obalů před nebo po vnější aplikaci kapalného kouře ochuzeného o dehet na obal a před nebo během řasení.

Jestliže se použije kapalným kouřem ochuzeným o dehet na vnitřní povrch obalu, pak prostředek pro zlepšení olupovateľnosti se výhodně nanáší nejdříve. Takovýto prostředek pro zlepšení olupovateľnosti zahrnuje, ale

není pouze omezen jen na to, karboxymethylcelulózu a jiné ve vodě rozpustné ethery celulózy, jejichž použití je zveřejněno v US patentu 3 898 348, který byl vydán 5. srpna 1975 a byl udělen Chiuovi a kol. přičemž skutečnosti tam uvedené jsou zde začleněny ve formě odkazu; „Aquapel“ chráněný výrobek společnosti Hercules Inc. obsahující alkylketenové dimery, jehož použití je dále uvedeno v US patentu č. 3 905 397, který byl vydán 16. září 1975 H. S. Chiuovi, přičemž skutečnosti tam uvedené jsou zde začleněny formou odkazu; „Quilon“ chráněný výrobek společnosti E. I. DuPont de Nemours Co., Ind. obsahující chromylchloridy mastných kyselin, jehož použití je dále uvedeno v US patentu č. 2 901 358 vydaném v srpnu 1959 W. F. Underwoodovi a kol., přičemž skutečnosti tam uvedené jsou zde začleněny formou odkazu.

Prostředek usnadňující loupání může být nanesen na vnitřní povrch trubcovitých potravinových obalů pomocí jedné z početných metod. Tak například prostředek usnadňující loupání může být začleněn do trubcovitého obalu ve formě „náboje“ kapalinou způsobem podobným způsobu zveřejněnému například v US patentu č. 3 378 379, který byl udělen Shinerovi a kol. Vedení obalu přes kapalným náboj povléká vnitřní povrch obalu.

V jiném případě prostředek pro zlepšení loupání může být nanesen na vnitřní povrch obalu dutým trnem, přes který se vede obal například dutým trnem zřasovacího stroje způsobem podobným způsobu popsanému v US patentu č. 3 451 827, který byl udělen Bridgefordovi.

Způsob tohoto vynálezu je také vhodný pro výrobu potištěných obalů, například obalů, které mají znak, ochrannou známku, nápis a podobně vytištěný na obalu, který má zbarvení a ochucení kouřovými složkami začleněny k sobě. Příkladné potištěné obaly jsou zveřejněny v US patentu 3 316 189, přičemž tato zveřejnění jsou zde začleněna formou odkazu.

Obaly připravené za použití způsobu tohoto vynálezu jsou také vhodné pro zpracování těchto výrobků, které jsou konvenčně známy, jako „suché uzeniny“. Na rozdíl od typů nevláknitých a vláknitých obalů, které se výhodně snadnou loupou od potravinového výrobku buď zpracovatelem potravin před prodejem zákazníkovi nebo zákazníkem, obal „suché uzeniny“ lépe lne k potravinovému výrobku během a po zpracování.

„Kymene“, chráněný výrobek společnosti Hercules Inc., který je polyamidovou epichlorhydrinovou pryskyřicí, jehož užití je dále zveřejněno v US patentu č. 3 378 379 vydaném 16. dubna 1968 Shinerovi a kol., kteréžto zveřejnění je zde začleněno formou odkazu, může být případně vnitřně nanesen na vnitřní povrch obalu upraveného kapalným kouřem ochuzeným o dehet způsobem tohoto vynálezu pro zlepšení adheze obalu

k potravinovým produktům, které jsou v něm zpracovány.

Vynález bude nyní pro lepší srozumitelnost popsán s odkazem na následující příklady, které jsou zde uvedeny pouze ilustrativně a které v žádném případě nejsou určeny k omezení vynálezu.

Pokud není jinak uvedeno, všechny díly a procenta jsou hmotnostní a všechna procenta vztažená k obalu jsou založena na celkové hmotnosti obalu.

Příklad 1

Tento příklad znázorňuje přípravu kapalně udicí směsi ochuzené o dehet tohoto vynálezu způsobem rozpouštědlové extrakce.

K 1,8 litru methylenchloridu bylo přidáno 18 litrů komerčního roztoku kapalného kouře „A“ (Royal Smoke AA z Griffith Laboratories Inc., který má absorpční mohutnost asi 0,6 při 340 nm) a kapaliny byly pak dů-

Tabulka B

Chemické porovnání* komerčního kapalného kouře a kapalného kouře ochuzeného o dehet pomocí extrakce rozpouštědlem

vzorek číslo	popis vzorku	fenoly mg/g	karbonyly mg/g	celkový obsah kyselin %
B ₁	komerční kapalný kouř A (pH 2,4)	5,2	71	11,5
B ₂	kapalná udicí směs ochuzená o dehet A (pH 2,4)	2,3	33	8,3
B ₃	komerční kapalný kouř A po neutralizaci (pH 5,0)	3,4	93	10,5
B ₄	kapalná udicí směs ochuzená o dehet A (pH 5,0)	2,1	15	8,8

*) Čísla jsou aritmetickými průměry více určení

Tabulka B znázorňuje, že vodná kapalná udicí směs ochuzená o dehet tohoto vynálezu, připravená rozpouštědlovým extrakčním způsobem, má podstatně rozdílný chemický charakter od komerčního vodného kapalného kouře obsahujícího dehet. Vztaženo na hmotnostní základ mají směsi se sníženým obsahem dehtu z tabulky B (vzorky B₂ a B₄) méně než asi 1/2 obsahu fenolu, o který má kapalný vodný roztok kouře obsahující dehet, z kterého jsou odvozeny (vzorek B₁), a to představuje výhodné složení tohoto vynálezu.

Zatímco údaje v tabulce B ukazují, že extrakce podstatně mění celkové množství kyselin a koncentraci karbonylu, jiné zkušební práce ukazují, že žádné závěry nemohou být vytvořeny z naší práce, pokud jde o účinek extrakce na celkový obsah kyselin nebo koncentrace karbonylu. I když kapalný kouř

kladně promíchány opakovaným obrácením nádoby. Methylenchlorid, který obsahoval dehty, byl oddělen od kapalného kouře gravitačně, to znamená dehtem obohacená methylenchloridová spodní vrstva byla odpuštěna, dokud se vrchní vrstva kapalného kouře ochuzeného o dehet neobjevila vizuálnímu zjištění. Výsledná vodná kapalná udicí směs byla v podstatě prosta dehtu, jak bylo zjištěno kvalitativním testem vodní slučitelnosti, při němž byl vzorek kapalného kouře smíchán s vodou a bylo zjišťováno srážení dehtu nebo jeho nepřítomnost. Hodnota pH části vodného kapalného kouře byla pak nastavena na 5,0 přidávkou dostatečného množství 50%ního roztoku NaOH k roztoku kouře. pH vzorku komerčního kapalného kouře bylo podobně nastaveno na 5,0.

Chemická složení 4 kapalných roztoků kouře zahrnutých v příkladu 1 jsou znázorněna v tabulce B.

tohoto vynálezu ochuzený o dehet má podstatně nižší koncentraci fenolických složek, než roztok kapalného kouře obsahujícího dehet, z kterého je odvozen, barvicí mohutnost kouře ochuzeného o dehet pro proteiny (vývoj zabarvení) a jeho přirozené vonné a chuťové vlastnosti se významně nesnižují, jak je demonstrováno následujícími příklady.

Z vizuální prohlídky vzorků v tabulce B je také zřejmé, že svým složením jsou tyto vzorky zahrnuté do tohoto vynálezu a obsahují v podstatě méně vysokomolekulárních dehtů, protože jsou znatelně světlejší barvy. Navíc jsou zcela mísitelné s vodou.

Postup pro určování celkového obsahu kyselin je popsán v dalším popisu. Postup pro určování obsahu fenolů a karbonylů v kapalných kouřích je následující.

Určení obsahu fenolů a karbonylů v kapalném kouři

Pro přípravu vzorků se všechny vzorky zfiltrují přes filtrační papír Whatman č. 2 nebo ekvivalentní papír a při získávání se ochlazují nebo se ochlazují po přípravě až do doby analýzy, aby se zabránilo možné polymeraci. Pro všechna zředění se používá destilovaná voda. Vzorky se zředí vodou ve dvou stupních počínaje 10 ml množstvím. V prvním stupni zředění se zředí na celkový objem 200 ml a v druhém stupni se 10 ml prvního roztoku dále zředí na celkový objem 100 ml. Pro určení fenolů se dále zředí 5 ml druhého roztoku ve třetím stupni destilovanou vodou na celkový objem 100 ml. Pro určení karbonylů se 1 ml druhého roztoku dále zředí methanolem prostým karbonylu na celkový objem 10 ml.

Reagencie pro určení fenolů

1. ústrojný roztok kyseliny borité s chloridem draselným o pH 8,3. Zředit vyznačená množství roztoku na 1 litr vodou

0,4 M kyselina boritá — 125 ml
0,4 M chlorid draselný — 125 ml
0,2 M hydroxid sodný — 40 ml.

2. 0,6%ní NaOH.

3. Činidlo pro barevnou reakci:

N-2,6-trichlor-p-benzochinonimin.

Zásobní roztok:

rozpuštět 0,25 g tohoto činidla ve 30 ml methanolu a udržovat v chladničce.

$$\frac{\text{ppm DMF/ze standard. křivky} \times \text{x/faktor zředění} \times 0,001 \text{ mg}/\mu\text{g}}{\text{ml původního vzorku kapalného kouře}} =$$

$$= \frac{\text{mg 2,6-dimethoxyfenolu (DMF)}}{\text{ml kapalného kouře}}$$

Pro výpočet miligramů DMF/g kapalného kouře vydělit výsledek výše uvedené rovnice hmotností (v gramech) jednoho ml kapalného kouře.

Pro určení karbonylů jsou tyto reagencie:

1. Methanol prostý karbonylu. K 500 ml methanolu přidat 5 g 2,4-dinitrofenylhydrazinu a několik kapek koncentrované HCl. Vařit pod zpětným chladičem 3 hodiny, pak destilovat.

2. 2,4-dinitrofenylhydrazinový roztok. Připravit nasycený roztok v methanolu, který je prostý karbonylu za použití 2X rekrystalovaného produktu. Uskladnit v chladničce a připravovat čerstvý každé 2 týdny.

4. 2,6-dimethoxyfenolové standardy:

Připravit roztoky 1 až 7 mikrogramů na ml 2,6-dimethoxyfenolu ve vodě pro standardní křivku.

Tento postup pro určení fenolů je modifikovaný Gibbsovým způsobem založeným na postupu popsaném v Tucker, I. W. „Určování fenolů v masě a tuku“, JACAC, XXV, 779 (1942). Reagencie jsou smíchány v následujícím pořádku.

1. 5 ml ústožného roztoku o pH 8,3.

2. 5 ml zředění neznámého zředěného kapalného kouře nebo standardního 2,6-dimethoxyfenolového roztoku nebo 5 ml pro slepý pokus.

3. Nastavit pH na 9,8 za použití 1 ml 0,6%ního NaOH.

4. Zředit 1 ml činidla pro barevnou reakci v zásobním roztoku na 15 ml ve vodě. Přidat 1 ml tohoto zředěného činidla pro barevnou reakci. Připravit právě před přidáním.

5. Nechat barvu vyvíjet přesně 25 m při teplotě místnosti.

6. Určit absorbanci při vlnové délce 580 nm v jednocentimetrové kolorimetrické zkuševce se Spectronic 20 nebo ekvivalentem.

7. Připravit standardní křivku za použití absorbance jako souřadnice a standardních koncentrací jako pořadnice. Extrapolovat koncentraci 2,6-dimethoxyfenolu (DMF) v zředěných kapalném kouři z této křivky.

8. Vypočítat miligramy DMF/ml kapalného kouře za použití následující rovnice:

3. Roztok KOH. 10 g v 20 ml destilované vody zředěný na 100 ml methanolem prostým karbonylu.

4. 2-butanový standard. Připravit roztoky od 3 do 10 ml 2-butanonu ve 100 ml methanolu ve 100 ml methanolu prostého karbonylu pro standardní křivku.

Postup je modifikovanou Lappan-Clarkovou metodou založenou na postupu popsaném v jejich článku „Kolorimetrický způsob pro určování stop karbonylových sloučenin“, Anal. Chem. 23, 541-542 (1959). Postup je následující:

1. Do 25 ml odměrných baněk, obsahují-

cích 1 ml 2,4-dinitrofenylhydrazinového činidla (předehřátého pro zajištění nasycení), přidat 1 ml zředěného kapalného roztoku kouře nebo 1 ml standardního roztoku butanolu nebo 1 ml methanolu/pro slepý pokus.

2. Přidat 0,05 ml koncentrované HCl do všech 25 ml baněk, promíchat obsah každé baňky a uložit ve vodní lázni po dobu 30 minut při 50 °C.

3. Ochladit na teplotu místnosti a přidat 5 ml KOH roztoku do každé baňky.

4. Zředit obsah každé baňky na 25 ml methanolem prostým karbonylu.

5. Odečíst při 480 nm proti methanolovému

slepému nastavení při absorbanci 0 (Kyvety 1,27 . 10,1 cm/ nebo ekvivalentní kyvety). Použít spektroskopu 20 nebo ekvivalentu.

6. Vynést absorbanci proti koncentraci 2-butanonu (MEK) v mg na 100 ml pro standardní křivku.

7. Připravit standardní křivku za použití absorbance jako souřadnice a standardních koncentrací /mg methylethylketonu (MEK)/ /100 ml/ jako pořadnice. Extrapolovat koncentraci MDK ve zředěných kapalných koutech z této křivky.

8. Vypočíst mg MEK/100 ml kapalného kouře následující rovnicí.

$$\frac{\text{mg MEK (ze standard. křivky)} \times \text{faktor zředění}}{100 \text{ ml}} = \frac{\text{mg MEK/}}{100 \text{ ml kapalného kouře}}$$

Pro výpočet mg MEK/g kapalného kouře dělit výsledek výše uvedené rovnice hmotností (v gramech) 100 ml kouře.

Příklad 2

Tento příklad znázorňuje přípravu kapalně udicí směsi ochuzené o dehet tohoto vynálezu způsobem řízené teplotní neutralizace. Ke 485 l Royal Smoke AA komerčního roztoku kapalného kouře obsahujícího dehet při pH 2,5 a s absorpční mohutností (dále definované) asi 0,65 při vlnové délce 340 nm bylo přidáno 33 kg vloček NaOH rychlostí 0,9 kg/min. Obsah v nádobě byl kontinuálně míchán a chlazen pláštěm chlazeným solankou. Teplota kolísala v rozmezí 14 až 17 °C během zpracování.

Po skončení částečné neutralizace na pH 6,0 bylo zastaveno míchání a dehty byly nechány usadit přes noc. Dehtová sraženina a kapalina nad usazeninou ochuzená o dehet byly gravitačně odděleny a kapalina nad usazeninou byla dále zfiltrována přes submikronovou filtrační náplň. Výsledný vodný kapalný kouř byl v podstatě prostý dehtu, jak bylo určeno kvalitativním vodním testem slučitelnosti, v němž byl kapalný kouř smíchán s vodou a bylo zjišťováno srážení dehtu nebo nepřítomnost tohoto srážení. Nezdálo se žádné viditelné srážení dehtu.

Chemické složení komerčního kapalného kouře a kapalného kouře ochuzeného o dehet z tohoto vynálezu jsou uvedena v tabulce C.

Tabulka C

Chemické porovnání* komerčního kapalného kouře a kapalného kouře ochuzeného o dehet řízenou teplotní neutralizací

	fenoly mg/g	karbonyly mg/g	celkový obsah kyseliny %
komerční kapalný kouř (pH 2,4)	5,2	71	11,5
kapalný kouř ochuzený o dehet (pH 6,0)	3,5	120	14,5

*) Čísla jsou aritmetickými průměry více určení.

Tabulka C ukazuje, že vodná kapalná udicí směs tohoto vynálezu připravená řízenou teplotní neutralizací má chemický charakter, který je podstatně rozdílný od charakteru komerčního vodného kapalného kouře obsahujícího dehet. Je třeba poznamenat, že obsah fenolů je podstatně snížen, ale obsah karbonylů a celkový obsah kyselin kapalného kouře ochuzeného o dehet je zjevně vyšší, než jsou odpovídající hodnoty pro průvodní kapalný kouř obsahující dehet.

Jak je podobně poznamenáno v diskusi týkající se tabulky B, jiná zkušební práce ukazuje, že nelze dělat žádné závěry z pokusů týkajících se účinku řízené teplotní neutralizace na celkový obsah kyselin nebo koncentraci karbonylu. Možné vysvětlení je to, že složky, jako jsou kyseliny, které jsou vysoce těkavé ve volném stavu (pH 2), ale netěkavé ve formě solí, mohou být částečně ztraceny v analytickém postupu, kde příprava vzorku zahrnuje destilaci a opětné získávání.

Ačkoli v příkladech 1 a 2 byl kapalný kouř ochuzený o dehet oddělen od těžší dehtové frakce, v jednom stupni přírodní gravitací, mohou být použity také jiné metody. Například při způsobu rozpouštědlové extrakce může být využito více stupňového stisku dvou kapalin za teploty okolí a tlaku nebo za zvýšených teplot a tlaků.

Separace přírodní gravitací může být urychlena mechanickými prostředky, jako jsou cyklóny kapalina — kapalina nebo odstředivá kontaktní zařízení. Vícestupňové extrakce mohou být provedeny za použití více takovýchto zařízení nebo za použití vertikální protiproudé kolony zahrnující sprchové věže, náplňové kolony, patrové kolony, obsahující síťová patra nebo modifikovaná probublávací patra a kolony s vnitřním mícháním, jako jsou rotační diskové kolony.

Příklad 3

Tento příklad znázorňuje dehtový problém, když se nanese komerční kapalný kouř na potravinové pouzdro s gelovou složkou a eliminaci tohoto problému použitím roztoku kapalného kouře ochuzeného o dehet podle tohoto vynálezu.

Nevláknitý párkový celulózový obal s gelovou složkou byl odebrán z postupu výroby obalů v bodě před konvenčním sušícím stupněm. Tento vlhký obal byl veden ponornou nádrží obsahující komerční roztok kapalného kouře (Royal Smoke AA). Jak obal s gelovou složkou procházel ponornou nádrží, začal vznikat na povrchu obalu tmavý dehtovitý povlak z komerčního roztoku kouře, jak roztok migroval na stěnu obalu. Jak provoz probíhal, dehtová usazenina se začala přenášet z povrchu obalu a akumulovala se na nosných válcích a na ždímacích válcích udicí úpravné jednotky. Tato dehtová usazenina byla lepkavá a nakonec se upra-

vený obal začal lepit na válce, nabalovat se na válce a trhal se. Provoz byl přerušen.

Byl zahájen nový provoz za použití stejného obalu s gelovou složkou. Částečně neutralizovaná směs byla připravena přidávkou 8 gramů bezvodého uhličitánu sodného na 100 gramů komerčního Royal Smoke AA bez řízení teploty roztoku. Tento roztok byl zfiltrován pro odstranění sražených dehtů a zbývajícím roztok o pH 5,6 byl roztok kapalného kouře ochuzeného o dehet podle tohoto vynálezu jak se připravuje neutralizačním způsobem.

Tento roztok byl převeden do ponorné nádrže a nevláknitý obal s gelovou složkou byl veden touto nádrží pro úpravu kapalným kouřem ochuzeným o dehet na svém vnějším povrchu. Nedocházelo k význačné tvorbě dehtu ani obalu, ani na válcích.

Kouřem upravený obal pak procházel sušičkou v nafouknutém stavu za podmínek dostačujících pro výrobu nevláknitých párkových obalů, které mají plošnou šířku 3,3 centimetru. Vzorky obalů pak byly naraženy v laboratoři roztokem usnadňujícím loupání obsahujícím 0,85 % sodné soli karboxymethylcelulosity. Tento vnitřní povlak vytvořil 0,54 mg/cm² (to znamená 0,54 mg roztoku na cm² povrchu obalu), aby se zlepšily loupací vlastnosti obalu.

Obal pak byl ručně naražen v laboratoři bílkovinným obsahem. Obalený výrobek byl zpracován v laboratorní sušárně a obal pak byl oloupán, čímž se vytvořil konečný výrobek, který měl rovnoměrnou uzeninovou barvu, která se nestírala. Nebyl proveden žádný chuťový test.

Příklad 4

Tento příklad uvádí přípravu trubicovitého obalu upraveného kouřem ochuzeným o dehet podle vynálezu za použití kapalného kouře připraveného rozpouštědlovou extrakční metodou, jak je popsáno v příkladu 1. Za přídavku Royal Smoke AA jako výchozí směsi byly připraveny vzorky s „Charsolem C-10“ koupeným od Red Arrow Products Company a mající absorpční mohutnost asi 0,4 při 340 nm, přičemž jsou označeny v tabulce D jako komerční kouř „C“ a kapalná udicí směs ochuzená o dehet „C“.

Několik nevláknitých párkových obalů s gelovou složkou bylo upraveno neutralizovanými (pH 5,0) vodnými kapalnými udicemi směsmi připravenými v příkladu 1 nanesením těchto kapalných roztoků kouře na vnější povrchy obalu. Nános kapalného kouře byl asi 1,55 mg/cm² obalového povrchu.

Aplikátor byl zařízením, které rovnoměrně rozdělovalo vodný kapalný roztok kouře po obalech a obsahoval dvě hlavní části: aplikátor kapalného kouře a vyhlazovací jednotku. Aplikátor kouře sestával ze stacionárního pěnového kotouče upevněného tak, že kapalný kouř vstupoval na vnějším okraji. Ten-

ké chebné plastické trubice vedly kapalinu do středního jádra, kterým procházely nafouknuté obaly. Pěnový kotouč se prohýbal podle rozměrů obalu, čímž byl vhodný pro rozsah průřezů obalu. Poněvadž nanášení kapalného kouře není přesně rovnoměrné, aby lo použito rotační vyhlazovací zařízení bezprostředně za aplikátorem. Obsahovalo rotační pěnový kotouč s rozměrem jádra vhodným pro rozměr obalu, který se zpracovával. Kotouč byl poháněn stlačeným vzduchem při frekvenci otáček 200 až 250 min⁻¹.

Přebytek kapalného kouře z aplikátoru a z vyhlazovacího zařízení byl shromažďován v obvyklé jímce a vrácen do vstupu aplikátoru. Upravené obaly byly vedeny přes bodovou podpěrou soustavu do sušicí sekce a skrze tuto sekci.

Výše popsané povlékání obalů a pohybové zařízení pro obaly není částí tohoto vynálezu, ale je nárokováno v dříve zmíněné souběžné přihlášce poř. č. 261 457 nazvané „Způsob povlékání kapalinou a zařízení, přihlášné 7. května 1981 Chiuem a kol. a začleněné zde pro širší souvislost.

Upravené obaly byly vysušeny při 80 °C

Tabulka D

Chemické srovnání* nevláknitých celulóзовých obalů upravených podle vynálezu

číslo obalu	popis obalu	fenoly mg/100 cm ²	karbonyl mg/100 cm ²	celkový obsah kyseliny mg/100 cm ²
C ₁	upraven kouřem vzorku B ₃	0,25	2,5	13,5
C ₂	upraven kouřem vzorku B ₄	0,08	10,5	15,2
C ₃	upraven komerčním kouřem po neutralizaci (pH 5,0)	0,20	12,2	14,1
C ₄	upraven kapalnou udicí směsí C po neutralizaci (pH 5,0)	0,05	1,2	13

* Čísla jsou aritmetickými průměry vícenásobných stanovení

Podobně obal povlečený kapalnou udicí směsí B ochuzenou o dehet měl méně než asi 1/4 obsahu fenolů než roztok kapalného kouře B obsahující dehet (Charsol C-10, srovnávací obal C₃ a obal C₄). Jako v případě tabulky D žádné závěry nemohou být dělány s ohledem na účinek tohoto vynálezu na obsah karbonylů nebo celkový obsah kyselin tohoto obalu.

Vzhledem k povaze těchto experimentů není snížení fenolů v kapalném kouři (tabul-

na obsah vlhkosti 12 % hmotnostních. Obaly pak byly konvenčně navlhčeny na 14 až 18 % vlhkosti a zřasený. Úrovně udicích směsí, obsahy fenolů, karbonylů a kyselin přítomných v upravených obalech jsou uvedeny v tabulce D.

Čísla uvedená v tabulce jsou aritmetickými průměry více stanovení.

Jedno provedení obalu zbarveného a ochuzeného kouřem ochuzeným o dehet podle tohoto vynálezu může být zčásti charakterizováno jako obal, který má povlak kouře ochuzeného o dehet, který má méně než 1/2 obsahu fenolů (na základě hmotnosti na jednotku plochy povrchu upraveného obalu) než má obal, když byl povlečen vodnou kapalnou udicí směsí obsahující dehet, z které byl získán kapalný kouř ochuzený o dehet. Údaje v tabulce D jsou speciálními příklady, v nichž obal tohoto vynálezu povlečený kapalnou udicí směsí A ochuzenou o dehet měl jen asi 1/3 obsahu fenolů, než obal povlečený částečně neutralizovaným roztokem A kapalného kouře obsahujícího dehet (Royal Smoke AA, srovnávací obal C₁ s obalem C₂).

ka B) a snížení fenolů v povlečeném obalu (tabulka D) proporcionální.

Příklad 5

Tento příklad uvádí přípravu trubicového obalu upraveného kapalným kouřem ochuzeným o dehet podle tohoto vynálezu za použití kapalného kouře připraveného neutralizačním způsobem při řízené teplotě, jak je

popsáno v příkladu 2. Pro srovnání stejný typ obalu (nevláknitá celulóza) byl upraven stejným způsobem komerčním Royal Smoke AA kapalným kouřem.

Párkové obaly s gelovou složkou byly upraveny kapalnými udicemi směsí z příkladu 2 v množství asi 1,55 mg/cm² nanesením na vnější povrchy těchto obalů. Aplikátor byl stejný jak je popsáno v příkladu 4.

Upravené obaly byly vysušeny při 80 °C na obsah vody 12 % hmotnostních. Obaly pak byly konvečně zvlhčeny na 14 až 18 % vody během zřasování. Fenoly, karbonyly a celkový obsah kyselin přítomných v uprave-

ných obalech jsou uvedeny v tabulce E.

Číslo uvedená v tabulce jsou aritmetickými průměry více určení.

Vzhledem k povaze těchto zkoušek není snížení fenolů v kapalném kouři (tab. C) a snížení fenolů v povlečeném obalu (tab. E) proporcionální. Jako v případě tab. C žádné vývody nebo závěry nemohou být vyvozeny s ohledem na účinek tohoto vynálezu na obsah karbonylů nebo celkový obsah kyselin obalu. Ve vztahu k celkovému obsahu kyselin čím vyšší hodnota částečně neutralizovaného obalu ochuzeného o dehet, tím nižší těkavost kyselin ve formě soli při vyšším pH.

Tabulka E

Chemické srovnání*) obalů založené na řízené teplotní neutralizaci

číslo obalu	popis obalu	fenoly mg/100 cm ²	karbonyl mg/100 cm ²	celkový obsah kyselin mg/100 cm ²
E1	upraven komerčním kapalným kouřem (pH 2,4)	0,20	9,6	7,7
E2	upraven kapalným kouřem ochuceným o dehet (pH 6,0)	0,15	6,4	15,8

*/ Čísla jsou aritmetické průměry více stanovení.

Možné vysvětlení je, že kyselé složky, které jsou vysoce těkavé ve volném stavu (pH 2) nejsou tak těkavé ve formě solí (pH 6) a mohou být částečně ztraceny při sušení obalu upraveného komerčním kapalným kouřem.

Pro srovnání schopnosti zbarvení proteinu (vývoj zbarvení) vodné směsi kapalného kouře tohoto vynálezu s kapalným kouřem obsahujícím dehet, z kterého je odvozen, byla použita objektivní kritéria. Tato kritéria zahrnují „barvicí mohutnost“, jak je aplikována na samotné kapalně směsi a „barvicí index“ jak je aplikován na povlak na trubcovém potravinovém obalu. V každém případě zkoušená provedení tohoto vynálezu ukázala podstatnou barvicí schopnost, i když obsah dehtu byl snížen na úroveň tak, že dosud zjišťované dehtové problémy byly eliminovány.

Postup použití pro měření barvicí mohutnosti a barvicího indexu je následující.

Postup pro stanovení barvicí mohutnosti a barvicího indexu.

Tento postup má ve svém základě reakci předpokládanou při zpracování masa, při němž masné proteiny reagují se složkami kouře, čímž se vytváří žádoucí tmavá uzeninová barva v produktu. Pro kvantitativní

vyčíslení tohoto zbarvení nebo ztmavění se neznámý kouř nebo čerstvě zpracované, kouřem upravené obaly nechají reagovat s určitou aminokyselinou (glycinem) za kyselých podmínek při teplotě 70 °C po dobu 30 minut.

Absorbance roztoku se měří při 525 nm. Tento postup může být prováděn na kapalném kouři nebo na obalu upraveném kapalným kouřem s reprodukovatelnými výsledky. Detailní postup je následující:

I.

Připraví se 2,5% roztok glycinu v 95% kyselině octové.

a) Rozpustí se 12,5 g glycinu ve 25 ml vody v 500mililitrové odměrné baňce. Přidá se dostatek ledové kyseliny octové, aby se usnadnilo rozpuštění.

b) Zředí se na předepsanou hodnotu ledovou kyselinou octovou.

II.

V případě analýzy kapalného kouře se naváží do 15 ml zkušební ampule 15 až 20 mg ($\pm 0,1$ mg) kapalného kouře, který má být vyhodnocen, nebo

III.

v případě analýzy obalu, který je upraven kouřem, se vystříhnou 4 dvojité tlusté kotouče ze zkoušeného obalu, čímž se získá celková plocha obalu 12,9 cm² pro 8 kotoučů.

a) Jestliže je obal zřasen, nafoukne se řez tlakem 68 900 Pa pomocí vzduchu, aby se povrch vyhladil. Obal se zbortí tažením přes tuhý povrch, vystříhnou se kotouče a přidají se do ampule.

IV.

Do ampulí, obsahujících buď kapalný kouř nebo upravený obal, se přidá 5,0 ml 2,5% roztoku glycinu v kyselině octové.

V.

Ampule se přikryjí, ručně se protřepou pro zajištění kontaktu se vzorkem a uloží se do sušárny při teplotě 70 °C nebo do lázně při této konstantní teplotě po dobu 30 minut.

VI.

Měří se absorpance při 525 nm pro každý roztok za použití glycinového činidla jako slepého vzorku.

VII.

Absorpance se vyjádří jako barvicí mohutnost kapalného kouře, nebo jako barvicí index kouřem upraveného obalu.

Číselná hodnota pro barvicí index je absorpance nad 12,9 cm² povrchu obalu.

Barvicí mohutnost představuje schopnost kapalného kouře vvinout určitou absorpanci nebo barvu za postupu stanovení barvicího indexu, to je jednotky absorpance na mg kapaliny.

Příklad 6

Byly provedeny série zkoušek, v nichž komerční kapalný kouř obsahující dehet byl částečně neutralizován z počátečního pH 2,3 na konečné pH 6,0 za řízených teplotních podmínek (řízená teplotní neutralizační metoda) a také za neřízených teplotních podmínek (neutralizační metoda). Barvicí mohutnost (osy) byla určena při rozdílných neutralizačních teplotách vynesených na ose x ve stupních C a data jsou shrnuta v obr. 4, v grafu pro Royal Smoke AA kapalný kouř (vnitřní křivka) a Charsol C—10 kapalný kouř (spodní křivka).

Komerční kapalný kouř použitý pro každou zkoušku byl zčásti neutralizován přidav-

kem 50% NaOH za stálého míchání a chlazení pomocí ponořeného cívkového přenosného chladiče, aby se odstranilo teplo roztoku a udržovala se teplota kapalné směsi na požadované úrovni. Po přidání požadovaného množství zásady, aby se dosáhlo požadovaného pH 6,0 byla oddělena dehtová sraženina gravitačně a supernatantní kapalina ochuzená o dehet byla použita pro měření barvicí mohutnosti.

Prohlídka obr. 4 ukazuje, že barvicí síla částečně neutralizovaného Royal Smoke AA zůstává relativně konstantní přibližně 0,027 v řízeném teplotním rozsahu 5 až 30 °C, zatímco barvicí mohutnost částečně neutralizovaného Charsol C—10 kapalného kouře zůstává v podstatě konstantní při asi 0,022 ve stejném teplotním rozsahu. Při vyšších teplotách se barvicí mohutnost začíná snižovat. Pro tyto příslušné série zkoušek a za neřízené teplotní neutralizace (žádné chlazení) se maximální neřízené neutralizační teploty, které se dosáhlo směsí kapalného kouře, se dosáhlo asi 60 °C.

Tento příklad demonstruje, že vyšší barvicí mohutnosti se získají přípravou směsí kapalného kouře ochuzených o dehet tohoto vynálezu, řízenou teplotní neutralizací spíše než způsobem neřízené teplotní neutralizace.

Příklad 7

Byla provedena série ultrafialových absorpčních spektroskopických zkoušek za použití nevláknitého celulóзовého potravinového obalu upraveného kapalným kouřem ochuzeným o dehet podle tohoto vynálezu a obalů upravených komerčním kapalným kouřem obsahujícím dehet. Tyto zkoušky ukazují podstatný rozdíl mezi těmito typy obalů.

Tyto zkoušky zahrnují tři rozdílné typy kapalných kouřů odvozených ze dřeva, a to Charsol C—12, Royal Smoke BB. Tyto kapalně kouře obsahující dehet byly nanášeny na vnější povrch obalu v komerční formě při pH 2,4 a také po odstranění dehtu rozpouštědlovou extrakcí (pH 2,4), neutralizační a řízenou teplotní neutralizační metodou (pH 6,0). Obal měl průměr 21 mm a byl to nevláknitý celulóзовý obal a povlak byl nastříkán na vnitřním povrchu obalu pro zlepšenou loupatelnost. V tomto příkladu a v následujících příkladech byl roztok zlepšující loupatelnost typu, který je popsán v US patentu č. 3 898 348, který byl udělen Chiuvovi. Množství bylo 0,47 až 0,78 mg/cm² povrchu obalu a rozmezí složení, které bylo použito v tomto roztoku je uvedeno v tabulce F.

Tabulka F

Výhodné roztoky pro zlepšení loupateľnosti

	hmotnostní %
karboxymethylcelulóza (sodná sůl) (Hercules „CMC 7LF“)	0,8—1,0
voda	40,5—45,0
propylenglykol	45,0—50,0
minerální olej	5,0—10,0
polyoxyethylensorbitanester vyšších mastných kyselin (Tween 80“)	0,5—1,25

Postupy použité pro přípravu kapalných kouřů ochuzených o dehet byly stejné, jako postupy popsány v předešlých příkladech. Tyto kapalně kouře ochuzené o dehet a komerční kapalně kouře obsahující dehet byly nanášeny na vnější povrchy obalů stejným postupem, jaký je popsán v předešlých příkladech a v množství asi 1,55 mg/cm² povrchu obalu.

Ultrafialové absorpční spektrum v intervalu 350 až 210 nm bylo zjišťováno pro kapalně vzorky získané z různých obalů upravených kouřem pomocí následujícího postupu:

a) 0,0635 m² vzorku obalu upraveného kapalným kouřem bylo ponořeno do 200 ml bezvodého methanolu po dobu asi 1 hodiny a pak vyjmuto.

b) V závislosti na nánosu kapalně kouře muselo být vytvořeno další zředění pro vhodnost měření na UV snímáči zařízení. V těchto případech byl nános kapalně kouře asi 1,55 mg/cm² obalu a roztok použitý pro snímání obsahoval 4,96 ml methanolu a 0,10 ml extraktu ze stupně a).

c) Bylo zaznamenáno UV spektrum v rozmezí 350 až 210 nm s následujícími hodnotami: 2 sekundová odezva/2 mm šterbinu, 10 nm/cm grafu, 50 nm/min snímáči rychlosti a 0 až 200 %.

Aby se zaměřila absorpce primárně příslušná dehtům přítomným v kapalném kouři, byl spektrofotometr vynulován za použití extrakčního roztoku obsahujícího nejmenší možný obsah dehtu. Pro jakýkoli zvláštní typ kapalně kouře byl použit extrakt z obalu upraveného kapalným kouřem, který byl neutralizován na pH 5,0. Když byl přístroj takto vynulován, jakákoli další absor-

bance v UV spektru byla kvantitativním měřítkem přítomných dehtových složek.

Výsledky těchto ultrafialových absorpčních testů pro Charsol C—12 jsou vyneseny v obr. 5 s komerčním kapalným kouřem, znázorněným jako plná čára. Kapalně kouř ochuzený o dehet připravený neutralizačním způsobem je znázorněn jako čárkovaná čára, kapalně kouř ochuzený o dehet připravený řízeným teplotním neutralizačním způsobem je znázorněn jako čerchovaná čára a kapalně kouř, ochuzený o dehet připravený rozpouštědlovým extrakčním způsobem je znázorněn jako tečkovaná čára.

Výsledky ultrafialových absorpčních zkoušek pro komerční Royal Smoke AA a komerční Royal Smoke B a pro kapalně kouře ochuzené o dehet z nichž odvozené jsou podobně prezentovány v obr. 6 a 7. Větší než nulová propustnost znamená v grafech obr. 5 až 7 je funkcí použitého slepého vzorku v těchto příslušných experimentech.

Prohlídka křivek z obr. 5 až 7 prozrazuje, že největší rozdíl mezi vzorky ochuzenými o dehet a vzorky obsahujícími dehet se jeví při asi 210 nm, i když existuje podstatný rozdíl přes celý snímáči rozsah vlnových délek (osa x). Rozdíl je největší u kapalně kouřů nejvyšší celkové kyselosti a nejvyššího obsahu dehtu (Charsol C—12 a Royal Smoke 12). Rozdíl absorpce (osa y) je menší u Royal Smoke B, který má nižší celkovou kyselost a nižší obsah dehtu, když se upraví způsoby řízené teplotní neutralizace a neutralizace.

Hodnoty absorpce a procentní propustnosti (y₁) světla při 210 nm jsou shrnuty v tabulce G a mohou být použity v ukázce toho, že kouřové extrakty z celulóзовých obalů upravených kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu mají absorpenci při 210 nm, která není větší, než asi 60 procent a výhodně není vyšší než asi 30 % z ultrafialové absorpce kouřového extraktu z odpovídajících obalů upravených kapalným kouřem obsahujícím dehet, který má stejný absorpční index (který je dále definován).

Tabulka G také ukazuje, že propustnosti ultrafialového světla pro celulóзовé obaly upravené kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu při vlnové délce 210 nm jsou alespoň čtyřnásobné, než je propustnost ultrafialového světla stejných obalů upravených kapalným kouřem obsahujícím dehet, z kterého je odvozen kapalně kouř ochuzený o dehet.

Tabulka G

Ultrafialové srovnání při vlnové délce 210 mm pro kouřové extrakty z kouřem upravených obalů

druh kapalného kouře a odstranění dehtu	propustnost %	absorbance	absorbance % komerčního kouře
---	---------------	------------	----------------------------------

Charsol C—12

rozpouštědlová extrakce	asi 100	0	0
neutralizace	78	0,108	13
řízená teplotní neutralizace	80	0,097	11
komerční	14	0,854	—

Royal Smoke AA

rozpouštědlová extrakce	86	0,066	5
neutralizace	56	0,252	21
řízená teplotní neutralizace	62	0,208	17
komerční	6	1,222	—

Royal Smoke B

rozpouštědlová extrakce	asi 100	0	0
neutralizace	26	0,585	48
řízená teplotní neutralizace	27	0,569	47
komerční	6	1,222	—

Příklad 8

Nevláknitý celulózní obal s gelovou složkou tohoto vynálezu má výhodně povlak kapalného kouře ochuzeného o dehet, což má za následek v hodnotě zákalu obalu, která není větší, než 80 % hodnoty zákalu a výhodně není větší než 70 % hodnoty zákalu obalu, který má stejný obal s povlakem kapalného kouře obsahujícího dehet, z kterého je kapalný kouř ochuzený o dehet odvozen. Kapalný kouř obsahující dehet má celkový obsah kyselin alespoň 10 % hmotnostních.

Hodnota zákalu představuje míru obsahu dehtu v obalu a tato vlastnost obalu byla demonstrována v sérii experimentů zahrnujících určení zákalu pro nevláknité celulózní obaly s gelovou složkou, které nemají úpravu kapalným kouřem, které mají úpravu kapalným kouřem komerčním obsahujícím dehet, a které mají úpravu kapalným kouřem ochuzeným o dehet. V každém případě komerční kapalný kouř obsahující dehet byl Royal Smoke AA, který měl celkový obsah kyselin 11,5 až 12,0 % hmotnostních (tabulka A).

Celkový obvyklý postup byl ponořit vzorek obalu do vody a během této namáčecí periody jsou jakékoliv dehtové komponenty obsažené ve stěně obalu znerozpustněny vodou. V rozsahu, jak je dehet přítomný, se neslučitelnost vody kvalitativně měří ve formě mlžného zákalu obalu.

V těchto experimentech byl kapalný kouř ochuzený o dehet připraven rozpouštědlovým extrakčním způsobem a byl nejdříve uveden do styku s methylenchloridovým ka-

palným rozpouštědlem v objemovém poměru 10 : 1 roztoku kapalného kouře ke kapalnému rozpouštědлу. Po smíšení byl roztok ponechán stát po dobu 12 až 16 hodin, čímž se vytvořily dvě vrstvy a oddělená vrchní vrstva kapalného kouře ochuzeného o dehet byla částečně neutralizována na pH 5,0 a začleněna na vnějším povrchu celulózního obalu postupem z příkladu 4. Pro všechny úpravy kapalným kouřem v tomto příkladu 8 byl kapalný kouř začleněn do vnějšího povrchu v obalu v množství asi 1,55 mg/cm² povrchu obalu.

Kapalný kouř ochuzený o dehet připravený neutralizačním způsobem byl částečně neutralizován přidávkou NaOH bez teplotní kontroly do kapalného kouře komerčního, čímž se dosáhlo pH 5,5 a část ochuzená o dehet byla oddělena dekantací. Tento kapalný kouř ochuzený o dehet byl začleněn do stěny obalu nanesením vodného kapalného kouře na vnější povrch gelového obalu.

Kapalný kouř ochuzený o dehet připravený řízeným teplotním neutralizačním způsobem byl zneutralizován na pH 6,0 při teplotě 10 až 15 °C způsobem popsaným v příkladu 2. Kapalný kouř ochuzený o dehet byl oddělen od dehtové sraženiny a začleněn do vnějšího povrchu obalu postupem z příkladu 4.

Pro všechny obaly použité v tomto příkladu 8 byl nastříkán roztok z tabulky F na vnitřní povrch obalu pro zlepšení loupitelnosti. Nevláknité obaly o průměru 21 mm byly zřasený a vzorky o délce 91,4 cm byly namátkově odebrány ze zřasené tyče, na-

fouknuty vzduchem pro minimalizaci zřasených vláken a ponořeny do 200 ml deionizované vody. Doba ponoření byla alespoň 1 hodinu ale ne více než 3 hodiny, to je jen dostatečné trvání pro úplnou penetraci vody stěnou obalu. Po odsátí vzorků do su-

cha byl měřen zákal obalu za použití obvyklého postupu popsaného v ASTM metodě D 1003, svazek 35 „Zákal a propustnost světla průsvitných plastických hmot“ [1977]. Výsledky těchto zkoušek jsou shrnuty v tabulce H.

druh přípravy kouře	počet stanovení	% rozmezí zákalu	průměrný zákal %
žádný kouř	32	6,0—9,7	7,9
neutralizace	33	6,1—9,5	7,6
řízená teplotní neutralizace	32	5,9—8,5	6,7
rozpuštědlová extrakce	28	5,4—8,7	6,6
komerční	32	8,5—13,1	10,7

Tabulka H ukazuje, že obaly upravené kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu (připravené z Royal Smoke AA kapalného kouře) mají hodnoty zákalu (7,6; 6,7 a 6,6 %), které nejsou větší a ve skutečnosti jsou i menší, než je hodnota zákalu pro stejné obaly bez povlaku kapalného kouře (7,9 %).

Průměrná hodnota zákalu pro obaly od různých výrobců může poněkud kolísat, ačkoli většina obalů (bez úpravy kapalným kouřem) je v rozmezí 7,7 až 8,2 %. Ovšem průměrná hodnota zákalu pro neupravené celulózové trubcové obaly jednoho výrobce je mnohem vyšší, to je kolem 21,9 %.

Je třeba připomenout, že přiblížení hodnoty zákalu k hodnotám obalů upravených kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu je omezeno na obaly, které jsou kouřem upraveny v gelovém stavu. U tohoto typu obalu kapalný kouř skutečně penetruje do stěny obalu a jakékoli složky dehtu jsou znerozpuštěny vodou během následného namáčení. U obalů se suchou složkou upravených kapalným kouřem tento kapalný kouř zjevně nepenetruje do vnějšího povrchu pouzdra a vymyje se během vodního namáčecího stupně měření hodnoty zákalu. V souhlase s tím hodnota zákalu není užitečná při charakterizaci obalů se suchou složkou, které byly upraveny kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu. Pro znázornění neexistuje žádný rozdíl v hodnotě zákalu mezi obalem se suchou složkou, který je upraven kapalným kouřem obsahujícím dehet (Royal Smoke AA) a z něho odvozeným kapalným kouřem ochuzeným o dehet při množství kouře asi 1,55 mg/cm² povrchu obalu.

Charakterizace hodnoty zákalu obalů s gelovou složkou upravených kapalným kouřem ochuzeným o dehet také vyžaduje použití kapalných kouřů, které mají celkový obsah kyselin alespoň asi 10 % hmotnostních. Kapalně kouře o nižším obsahu kyselin zjevně neobsahují dostatečné množství dehtu pro zajištění měřitelného rozdílu v hodnotě zákalu mezi obaly povlečenými kapalným kouřem obsahujícím dehet a ochuze-

ným o dehet. To bylo znázorněno zkouškami zahrnujícími úpravu obalů komerčním dehet obsahujícím a o dehet ochuzeným kapalným kouřem Royal Smoke B, který byl nanesen v množství 2,17 mg/cm² povrchu obalu. Royal Smoke B má celkový obsah kyselin asi 8,5 až 8,0 % hmotnostních (viz tab. A) a neexistovala žádná zjistitelná difference v hodnotě zákalu pro tyto dva typy obalu.

Z tab. H je zjevné, že průměrný základ pro komerčním kapalným kouřem obsahujícím dehet upravený celulózový obal je podstatně vyšší, než průměrný zákal pro celulózový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu.

Nejvyšší průměrný základ těchto tří typů zkoušení obalů upravených kapalným kouřem ochuzeným o dehet (7,6 %) je 71 procent průměrného základu pro obaly upravené komerčním kapalným kouřem obsahujícím dehet, čímž se vytváří horní hranice méně než asi 80 % pro výhodné nevláknité obaly upravené kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu. Ostatní dva typy obalů mají průměrné zákal, které mají hodnotu 62 % průměrných zákalů obalů upravených komerčním kapalným kouřem, čímž se znázorňuje výhodná horní hranice méně než asi 70 %.

Protože se hodnota zákalu mění poněkud od vzorku ke vzorku, je potřeba mít na paměti, že zákalové požadavky pro obaly tohoto vynálezu jsou založeny na aritmetickém průměru alespoň 10 vzorků.

Průměrné hodnoty zákalu jsou také funkcí průměru obalu a rostou s rostoucím průměrem vzhledem k tlustší stěně obalu. Absolutní hodnota pro průměrný zákal dále závisí na celkovém obsahu kyselin (a absorpční mohutnosti jak bude dále diskutováno) určitého kouře a na množství kouře začleněného do obalu. Avšak, obecně průměrný zákal pro celulózové obaly tohoto vynálezu je podstatně nižší než průměrný zákal pro celulózové obaly upravené komerčním kapalným kouřem dokonce i když je jejich uzeninové zbarvení a schopnost vy-

tvoření uzeninové příchuti v obaleném potravinařském výrobku jsou stejné, když se připraví za ekvivalentních podmínek. Tento vztah demonstruje chemickou a funkční diferenciaci mezi celulóзовými obaly upravenými kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu a obaly upravené komerčním kapalným kouřem.

Zákalový test je pouze užitečný při charakterizaci celulóзовých obalů a ne vláknitých obalů tohoto vynálezu. To je proto, že vláknité obaly jsou ve své podstatě opakní a mají velmi vysoký průměrný zákal, například asi 97,5 % pro neupravené vláknité obaly o průměru asi 70 mm.

Příklad 9

Vnější povrchy o průměru 21 mm pro celulóзовé párkové obaly byly upraveny směsí kapalného kouře ochuzeného o dehet přípravou řízenou teplotní neutralizační metodou způsobem z příkladu 2 a za použití způsobu úpravy z příkladu 5.

Pro účely srovnání byly použity obaly stejného rozměru, které nebyly upraveny roztokem kapalného kouře jednak s a jednak bez výše popsaného roztoku zlepšujícího loupateľnost (tabulka F), který je nastříknut na vnitřní povrch těchto kontrolních obalů. Všechny obaly byly naraženy buď uzenářskou směsí hovězího masa z tabulky I, nebo vysoce kolagenní masnou směsí z tabulky J.

Tabulka I

Předpis pro směs z hovězího masa

složky	hmotnost kg
hovězí přední	22,68
hovězí plátek	22,68
sůl	1,13
voda	13,61
koření	0,45
dusitan sodný (pražský prášek)	0,11

Tabulka J

Vysoce kolagenní předpis

složky	hmotnost (kg)
hovězí přední	9,98
hovězí okružní	7,26
hovězí holeň	7,26
hovězí líčko	7,26
obyčejné vepřové	13,61
voda	9,98
sůl	1,13
koření	0,45
dusitan sodný	0,11

Naražené obaly byly zpracovány za normálních tepelných podmínek, které se komerčně používají a pak mechanicky oloupany komerčním zařízením. Dvě zpracovací komory byly použity pro tyto dva typy uzenářských směsí, ale byly naprogramovány stejným způsobem pro zvýšení teploty ze 60 na 100 °C po dobu 0,5 hodiny s 10% relativní vlhkostí. Masný výrobek byl vařen při vnitřní teplotě 68 °C a pak osprchován studenou vodou o teplotě 8 °C po dobu 10 minut, načež následovala 10 minutová sprcha s chlazenou vodou o teplotě 1,6 °C.

Zpracovací podmínky byly dostatečné pro vyvolání přestupu kouřových barvicích, chuťových a vonných složek z obalu do obalených párků. Ihned po tomto zpracování byly zjištěny kolorimetrické hodnoty za použití Gardnerova XL—23 kolorimetru s 1 cm aperturním otvorem standardizovaným bílou deskou, vše podle standardních pracovních postupů popsaných v instrukční příručce pro Gardnerův XL—23 tristimulační kolorimetr, který se obecně používá v průmyslu pro měření barvy a intenzity světla. 3 místa na každém z 10 párků z každé úpravy byly vybrány pro vyhodnocení.

Vyhodnocovací místa byla přibližně 2,54 centimetru od konce každého párku a ve středu. Byly zjišťovány kolorimetrické hodnoty „L“ a „a“. Výsledky jejich loupateľnosti a kolorimetrických zkoušek jsou shrnuty v tabulkách K a L.

Tabulka K

Zkoušky loupatelnosti

vzorek číslo popis číslo	počet párů loupáných	počet párů neloupáných	loupatelnost	
K1 neupravený kontrolní ¹	104	19	85	18
K2 neupravený se zvýšenou loupatelností ¹	112	112	0	100
K3 vzorek ochuzený o dehet se zvýšenou loupatelností ¹	256	253	3	99
K4 neupravený kontrolní ²	96	12	84	13
K5 neupravený se zvýšenou loupatelností ²	128	128	0	100
K6 vzorek ochuzený o dehet se zvýšenou loupatelností	128	120	8	94

¹ Předpis z hovězího masa² Předpis z vysoce kolagenního masa

Tabulka L

Kolorimetrické zkoušky

vzorky	L ^x	ΔL	Kalorimetrické hodnoty		Δa	směrodat. odchylka
			směrodat. odchylka	a ^{xx}		
K2	46,46	—	0,77	16,23	—	0,39
K3	44,51	—1,95	0,97	16,44	+0,21	0,46
K5	51,88	—	0,87	13,04	—	0,37
K6	48,94	—2,94	1,33	14,07	+1,03	0,63

^x) „L“ hodnoty představují světlost proti tmavosti: čím nižší je hodnota, tím tmavší je vzorek.^{xx}) „a“ hodnoty představují červeně: čím vyšší je hodnota, tím červenější je vzorek.

Analýza tab. K ukazuje, že loupatelnost vzorku hovězí směsi, založená na použití kapalného kouře ochuzeného o dehet a upraveného celulózového obalu tohoto vynálezu (vzorek K₃) byla výborná za použití roztoku pro zlepšení loupatelnosti. Loupatelnost vysoce kolagenní masné směsi (vzorek K₆) byla dobrá za použití vnitřně naneseného roztoku pro zvýšení loupatelnosti.

Analýza tab. L ukazuje, že párky, připravené ve vzorcích upravených kapalným kouřem ochuzeným o dehet se ukázaly tmavší a červenější než párky vyrobené v obalech, které nebyly upraveny roztokem kapalného kouře.

Příklad 10

Několik nevláknitých párkových celulózových obalů bylo upraveno jako v příkladu 4 [z Royal Smoke AA odvozené roztoky a methylenchloridová extrakce dehtů (s výjimkou toho, že roztok pro zlepšení loupatelnosti z tabulky F byl pak nastříkán na vnitřní povrch obalu během zřasování v

množství 0,54 mg/cm²) povrchu obalu pro zlepšení loupatelnosti obalů. pH vodných směsí kapalného kouře (kapalné udicí směsi B₁ a B₂ z příkladu I) použitých při těchto experimentech byla nastavena přidávkou 50 % roztoku NaOH na dosažení hodnoty pH 3,2 nebo větší, než je znázorněno v tabulce M.

Tabulka M

Nastavení pH kapalných kouřů extrahovaných rozpouštědlem

příklad číslo	pH roztoku
CMC—8	neupravený kontrolní
CMC—9	vzorek B ₂ (pH 2,4)
CMC—10	3,2
CMC—11	4,1
CMC—12	5,0
CMC—15	5,1
CMC—13	6,1
CMC—14	7,0

Obaly upravené kapalným kouřem ochuzeným o dehet z tabulky M byly naraženy směsí vysoce kolagenního masa podle předpisu z tabulky N.

Tabulka N

Předpis pro párky

Složky	hmotnost (kg)
hovězí přední	9,98
hovězí okružní	7,26
hovězí hleň	7,26
hovězí líčko	7,26
obyčejné vepřové	13,61
voda	9,98
sůl	1,13
koření	0,45
dusitan sodný (pražský prášek)	0,11

Tabulka O

Kolorimetrické hodnoty a loupateľnost

Vzorek	L	Kolorimetrické hodnoty		
		směrodatná odchylka	a	směrodatná odchylka
CMC—8	47,14	1,02	14,79	0,48
CMC—9	45,29	0,74	15,68	0,34
CMC—10	45—32	0,73	15,84	0,41
CMC—11	46,26	1,12	15,17	0,34
CMC—12	44,55	1,02	15,29	0,32
CMC—13	46,02	1,11	15,14	0,37
CMC—14	44,68	1,03	14,59	0,59
CMC—15	45,67	1,10	16,04	0,30

Pozn. 1 Kolorimetrické hodnoty představují 3 měření pro každý párek (začátek, střed a konec) a 10 párků na vzorek

Pozn. 2 „L“ hodnoty představují světlost proti tmavosti. Čím nižší hodnota, tím tmavší je vzorek.

Pozn. 3 „a“ hodnoty představují červeň. Čím vyšší hodnoty, tím je vzorek červenější.

Pokračování tabulky O

Vzorek	celkový počet párků	loupateľnost		
		počet párků loupáných	počet párků neloupáných	% loupateľ- nosti
CMC—8	64	64	0	100
CMC—9	96	0	96	0
CMC—10	112	4	108	4
CMC—11	96	96	0	100
CMC—12	104	104	0	100
CMC—13	120	120	0	100
CMC—14	112	112	0	100
CMC—15	112	112	0	100

Naražené obaly byly pak zpracovány v konvenčních stupních vaření, sprchování chladnou vodou a vychlazení, ale bez konvenčního stupně uzení.

Obaly byly sloupnuty z hotových párků na vysokorychlostní Apollo Ranger Peeling Machine a tabulka O ukazuje, že tyto obaly se stoprocentně loupaly tam, kde pH bylo alespoň 4,1.

To znamená, že všechny párky byly odděleny ze svých obalů při strojní loupací rychlosti bez mechanického zaseknutí loupacího stroje a bez vytrhání povrchu párku. Kolorimetrické hodnoty byly také zjištěny za použití zařízení popsaného v př. 9.

Tabulka O také ukazuje, že každý ze vzorků měl obecně lepší kolorimetrické hodnoty ve srovnání s kontrolním vzorkem CMC—8. Všechny vzorky měly lepší tmavost („L“ hodnota), ale vzorek CMC—14 měl nižší červeň („a“ hodnota) vlivem relativně vysoké hodnoty pH 7,0 roztoku.

Párky zpracované v obalech z příkladu 10 vykazovaly přijatelnou uzeninovou vůni a chuť.

Příklad 11

Byly měřeny barvicí mohutnosti pro různé směsi, které byly ponechány zrát při zvýšených teplotách (ve vztahu k řízené neutralizační teplotě během přípravy) po dobu až 25 dní. V první sérii zkoušek byl použit komerční Royal Smoke AA kapalný kouř a jeho odpovídající kapalný kouř ochuzený o dehet, které byly neutralizovány na hodnotu pH 6,0 při různých teplotách v rozmezí 5 až 30 °C a byly ponechány zrát při 37,8 °C po dobu až 25 dní.

V druhé zkušební sérii byl použit komerční Charsol C—10 a jeho odpovídající kapalný kouř ochuzený o dehet, které byly zneutralizovány při různých teplotách ve stejném teplotním rozmezí a byly také ponechány zrát při 37,8 °C po dobu až 25 dní. V třetí sérii zkoušek komerční Charsol C—10 a odpovídající kapalný kouř ochuzený o dehet byly také zneutralizovány při různých teplotách v rozmezí 5 až 30 °C a ponechány zrát při 70 °C po dobu až 22 dnů.

Ve čtvrté sérii zkoušek byl komerční Royal Smoke AA kapalný kouř a jeho odpovídající kapalný kouř ochuzený o dehet neutralizován při různých teplotách v rozmezí 5 až 30 °C a ponechán zrát při 70 °C po dobu až 25 dnů.

Postup (řízená teplotní neutralizace) pro přípravu kapalného kouře ochuzeného o dehet v těchto zkouškách byl stejný, jako je popsán v příkladu 2 a výsledky těchto zkoušek jsou shrnuty v tabulce P.

Tabulka P ukazuje, že barvicí mohutnosti kapalných kouřů obsahujících dehet jsou v podstatě konstantní, to znamená neovlivněné zráním při zvýšené teplotě. Na rozdíl od toho barvicí mohutnosti kapalných kouřů ochuzených o dehet tohoto vynálezu se kontinuálně snižují během stárnutí při zvýšené teplotě 21,1 °C a 37,8 °C po dobu až alespoň 25 dnů. Toto snižování je přibližně konstantní a lineární v celém rozmezí neutralizační teploty 5 až 30 °C. Ačkoli tyto zkoušky zrání využívaly vzorků připravených řízenou teplotní neutralizací, jiné zkoušky stárnutí s kapalnými kouři ochuzenými o dehet připravenými neutralizací za neřízené teploty a rozpouštědlovou extrakcí vykazují stejný jev.

Tabulka P

druh kouře	teplota zrání °C	barvicí mohutnost původní	5 dní
komerční Royal Smoke AA neutralizovaný	37,8	0,032	0,032
Royal Smoke AA při 5—30 °C	37,8	0,026	0,022
komerční Charsol C—10	37,8	0,025	0,025
Charsol C—10 neutralizovaný při 5—38 °C	37,8	0,020	0,018
komerční Royal Smoke AA	21,1	0,034	0,033
Royal Smoke AA neutralizovaný při 5—30 °C	21,1	0,027	0,024
komerční Charsol C—10	21,1	0,024	0,024
Charsol C—10 neutralizovaný při 5—30 °C ^x	21,1	0,022	0,021

^x — průměrné hodnoty pro teploty 5, 10, 20 a 30 °C.

Pokračování tabulky P

druh kouře	teplota zrání °C	barvicí mohutnost			
		10 dní	15 dní	20 dní	25 dní
komerční Royal Smoke AA neutralizovaný	37,8	0,032	0,032	0,032	0,032
Royal Smoke AA při 5—30 °C	37,8	0,019	0,015	0,012	0,009
komerční Charsol C—10	37,8	0,025	0,025	0,025	0,025
Charsol C—10 neutralizovaný při 5—38 °C	37,8	0,016	0,013	0,011	0,008
komerční Royal Smoke AA	21,1	0,034	0,034	0,030	0,034
Royal Smoke AA neutralizovaný při 5—30 °C	21,1	—	0,026	0,022	0,022
komerční Charsol C—10	21,1	0,024	0,024	0,024	0,024
Charsol C—10 neutralizovaný při 5—30 °C ^x	21,1	0,020	0,018	0,017	—

^x — průměrné hodnoty pro teploty 5, 10, 20 a 30 °C.

Tyto zkoušky vykazují chemický rozdíl mezi kapalnými kouři obsahujícími dehet a kapalnými kouři ochuzenými o dehet tohoto vynálezu.

Příklad 12

Byly provedeny série zkoušek na vyzrálých obalech tohoto vynálezu, které demonstrují, že ačkoli barvicí index obalů upravených kapalným kouřem ochuzeným o dehet se snižuje významně od indexů čerstvě připravených obalů, tak překvapivě, že naražený potravinový výrobek vyrobený za použití vyzrálých obalů má uzeninovou barvu odpovídající kolorimetrické hodnotě produktu vyrobeného s čerstvým obalem.

Tyto zkoušky zrání zahrnovaly obaly upravené komerčním kapalným kouřem obsahujícím dehet za v podstatě stejných podmínek a barvicí index neklesal u těchto obalů v takové míře, jak klesal barvicí index pro kapalným kouřem upravené obaly, když byl použit kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu. Toto srovnání demonstruje chemický rozdíl mezi těmito dvěma typy obalů.

V těchto zkouškách byl Royal Smoke AA nanesen na vnější povrch celulóze obalu o průměru 21 mm, který měl povlak na bázi CMC na vnitřním povrchu pro zlepšení loupateľnosti. Pro vzorky založené na tomto vynálezu byl komerční kapalným kouřem nejdříve uveden do styku s methylenchloridovým

kapalným rozpouštědlem v objemovém poměru 10 : 1 kapalného roztoku kouře ke kapalnému rozpouštědлу. Po smíchání byl roztok ponechán stát po dobu 12 až 14 hodin, až se vytvořily dvě vrstvy. Oddělená vrchní vrstva kapalného kouře ochuzeného o dehet byla částečně neutralizována na pH a nanesena na vnější povrch celulóze obalu postupem z příkladu 4.

Polovina obalů byla naražena vysoce kolagenní párkovou masnou směsí velmi podobnou směsí z předpisu v tabulce E a zpracována konvenčními stupni vaření, sprchování chladnou vodou a ochlazení, ale bez konvenční úpravy kouřem. Jedna polovina obalů byla ponechána zrát, jak je dále uvedeno v tabulce Q a ty pak byly použity pro výrobu párků stejným způsobem. Výsledky těchto zkoušek jsou shrnuty v tabulce Q. Kolorimetrické hodnoty byly získány se stejným zařízením, jako bylo použito v příkladu 3 a stejným postupem, který je v této spojitosti popsán.

Je třeba mít na paměti, že údaje uvedené v tabulce Q by neměly být srovnávány kvantitativně, poněvadž počáteční barvicí indexy („Čerstvý S. I.“) jsou rozdílné a byly použity rozdílné podmínky zrání. Tyto údaje však kvantitativně podporují obecný vztah, že naražený potravinový produkt, vyrobený za použití vyzrálých obalů má uzeninovou barvu, která je neovlivněna zráním obalu na rozdíl od faktu, že barvicí index těchto obalů klesá se zráním.

Tabulka Q

Účinek zrání při zvýšené teplotě na schopnost vývinu barvy

druh úpravy obalu	množství kouře mg/cm ²	barv. index S. I. čerstvého obalu	ΔL^{xx} párku z čerstvého obalu	typ zrání	barv. index vyrálého obalu	ΔL^{xx} párku z vyrálého obalu
kapalný kouř ochuzený o dehet	1,63	0,62	—2,87	urychlené ^x	0,32	—3,36
kapalný kouř obsahující dehet	1,58	0,42	—5,21	3 měsíce při 40 °C	0,36	—3,89

^x) Urychlené zrání bylo při 50 °C po dobu 72 hodin.^{xx}) Hodnoty jsou kolorimetrickými měřeními a Δ je rozdíl (tmavší barva) ve srovnání se vzorkem párku neupraveným kapalným kouřem.

Všechny dříve popsané pokusy úpravy trubkových potravinových obalů zahrnovaly celulózové nevláknité obaly, ale vynález je také výhodný při úpravě celulózových vláknitých obalů.

Při tomto pokusu byl vláknitý obal o šířce 16 cm v plochem stavu upraven kapalným kouřem ochuzeným o dehet z Royal Smoke AA komerčního kapalného kouře, který byl připraven řízenou teplotní neutralizační metodou, popsanou v příkladu 2. Neupravený celulózový vláknitý obal navinutý na cívce byl odvinut a posunován lázní roztoku kapalného kouře ochuzeného o dehet, přičemž byl vyvolán pouze jeden ponor a bezprostředně potom byl navinut na další cívku. Tento postup dovolil, aby přebytek roztoku naneseného na vnější povrch byl absorbován z vnějšího povrchu obalu a penetroval stěnou obalu, zatímco na cívce se vytvořil konečný upravený obal.

Ponorná operace byla prováděna takovým způsobem, že vnitřní povrch obalu nebyl ve styku s roztokem kapalného kouře ochuzeného o dehet. Doba držení v roztoku byla jen část sekundy a rychlost postupu obalu z cívky na cívku byla asi 107 m/min. Tah aplikovaný na navinutý obal byl asi 44 N. Odhadované množství roztoku kapalného kouře na obalu bylo asi 3,7 mg/cm² povrchu obalu. Tato příslušná metoda pro výrobu vláknitého obalu upraveného kapalným kouřem není částí tohoto vynálezu.

Takto upravený vláknitý obal byl pak konvenčně zřasen dobře známým způsobem pro odborníky v oboru a pak byly oddělené vzorky obalu naraženy šunkou a taliány a zpracovány za použití konvenčního narážení a zpracování s výjimkou toho, že nebylo aplikováno uzení v udírně. Šunka a taliány měly přijatelnou barvu, vůni a chuť, které jim byly dány kouřem upravenými obaly tohoto vynálezu.

Příklad 14

Tento experiment demonstruje přípravu vláknitých obalů upravených kapalným kouřem ochuzeným o dehet, ve kterém upravující kapalina byla připravena z kapalného kouře obsahujícího dehet způsobem rozpouštědlové extrakce. Kapalným kouřem ochuzeným o dehet byl připraven stykem komerčního Royal Smoke AA s methylenchloridem stejným způsobem jako v příkladu 1, ale bez nastavení pH. Zbytkový methylenchlorid byl odstraněn z frakce ochuzené o dehet pomocí subatmosférického tlaku v nádobě, v níž byla obsažena kapalina. Kapalným kouřem ochuzeným o dehet byl použit k přípravě upravených vláknitých obalů za použití stejných vláknitých obalů a stejného postupu, jako je popsán v příkladu 13.

Takto upravené vláknité obaly pak byly zřaseny způsobem dobře známým odborníkům v oboru a oddělené vzorky obalů byly pak naraženy šunkou a taliány a zpracovány za použití konvenčních narážecích a zpracovacích metod s výjimkou toho, že nebylo použito uzení v udírně. Vyrobené výrobky měly přijatelnou barvu, vůni a chuť.

Ve výhodném provedení se kapalná směs kouře ochuzeného o dehet připraví z vodného roztoku kapalného dřevního kouře obsahujícího dehet o celkovém obsahu kyselin alespoň 7 % hmotnostních a nejvýhodněji o celkovém obsahu kyselin alespoň 9 % hmotnostních. Celkový obsah kyselin je kvalitativním měřítkem obsahu dehtu a barvicí mohutnosti (dříve definované) kapalných dřevěných kouřů, které se komerčně používají výrobci.

Obecně řečeno, vyšší celkový obsah kyselin znamená vyšší obsah dehtu. To stejné platí pro celkový obsah tuhých látek u komerčního kapalného kouře. Postupy používané výrobci kapalných dřevních kouřů k ur-

čení celkového obsahu kyselin (celkové kyselosti) a celkového obsahu tuhých látek jsou následující:

Určení celkového obsahu kyselin pro kapalnou kouř obsahující dehet.

1. Naváží se přesně asi 1 ml kapalného kouře (který se zfiltruje, když je třeba) ve 250 mililitrové kádince.

2. Zředí se asi 100 ml destilované vody a titruje se standardním 0,1 N NaOH na pH 8,15 (pHmetr).

3. Vypočte se celkový obsah kyselin jako procento hmotnosti kyseliny octové za použití následujícího přepočtu;

1 ml 0,1000 N NaOH = 6,0 mg kyseliny octové

Jak bude dále diskutováno, tento postup zřehodování a titrace se také používá pro měření celkového obsahu kyselin směsí kapalného kouře ochuzeného o dehet, které nebyly alespoň zčásti neutralizovány.

Určení celkového obsahu tuhých látek.

1. Odpipetuje se asi 0,5 ml kapalného kouře na vytárovanou hliníkovou vlhkostní misku o průměru 6 cm, vybavenou suchým kotoučem filtračního papíru Whatman č. 40 a přesně se zváží. Kapalnou kouř by měl být čirý a použije se filtrace pro zajištění tohoto stavu.

2. Po dobu 2 hodin se suší při teplotě 105 stupňů Celsia v sušárně s nuceným tahem nebo po dobu 16 hodin při 105 °C v konvenční sušárně.

3. Ochladí se na teplotu místnosti v exsikatoru a zváží se.

4. Vypočte se celkový obsah tuhých látek jako hmotnostní procento kapalného kouře.

Tabulka A uvádí nejčastěji používané a komerčně dostupné vodné kapalnou dřevěnou kouř obsahující dehet s uvedeným celkovým obsahem kyselin podle výrobců. Celkový obsah tuhých látek, barvicí mohutnost a procentová propustnost světla při 590 nm je tam také uvedena pro srovnání.

Je třeba poznamenat z tabulky A, že komerční roztoky dřevních kouřů s hodnotou celkového obsahu menší, než asi 7 % hmotnostních mají vysoké hodnoty propustnosti světla asi 60 % a nízkou barvicí mohutnost. Jejich obsah dehtu je tak nízký, že jejich sloučitelnost s vodou je vysoká. V souhlase s tím není třeba odstranit dehet z těchto roztoků dřevního kouře podle tohoto vynálezu. Také jejich barvicí schopnosti jsou tak nízké, že nejsou schopné vytvořit stejné uzeninové zabarvení a mít stejnou ochucovací funkci, jako vodné kapalnou udici směsi ochuzené o dehet tohoto vynálezu.

Je však třeba poznamenat, že tyto nízkodehtové komerční roztoky kapalného kouře

mohou být koncentrovány např. odpařením a takto koncentrovaný roztok kapalného kouře pak může dosahovat vlastností kapalného kouře obsahujícího dehet, který může být výhodně upraven pro přípravu kapalného kouře ochuzeného o dehet tohoto vynálezu. To znamená, takto koncentrovaný kapalnou kouř obsahující dehet dosahuje vyššího celkového obsahu kyselin, celkového obsahu tuhých látek a barvicí mohutnost.

V dalším výhodném provedení vodná směs kapalného kouře ochuzeného o dehet tohoto vynálezu má celkový obsah kyselin alespoň asi 7 % hmotnostních a nejvýhodněji celkový obsah kyselin alespoň ≥ 9 % hmotnostních. Celkový obsah kyselin ve vodném kapalném kouři ochuzeném o dehet je hodnotou ekvivalentu kyselosti, protože analytický postup pro určování celkového obsahu kyselin vodného kapalného kouře ochuzeného o dehet vytváří míru volné kyseliny plus kyselých solí, které vycházejí z částečné neutralizace. Celkový obsah kyselin je kvalitativním měřítkem barvicí mohutnosti (dříve definované) nejen kapalných kouřů obsahujících dehet, ale taky kapalných kouřů ochuzených o dehet, které jsou z nich připraveny jakýmkoli zde popsáním způsobem.

Jestliže kapalnou udici směs ochuzenou o dehet není alespoň částečně neutralizována na pH nepřevyšující hodnotu 4 pro účely tohoto vynálezu, je její obsah kyselin měřen stejným rozpouštěcím a titračním postupem, který byl dříve načrtnut pro měření celkového obsahu kyselin kapalného kouře obsahujícího dehet. Jestliže je kapalnou směs kouře ochuzeného o dehet alespoň zčásti neutralizována na pH větší než 4, měří se celkový obsah kyselin postupem přeháněním parou a titračním postupem. Tento způsob je teoreticky schopný kvantifikovat kyseliny a kyselé soli, jako je acetát a formiát, které se vytvoří v alespoň zčásti neutralizované směsi kapalného kouře ochuzeného o dehet.

Z reakčního hlediska je procento kyselin ve vodném kapalném kouři (ve volné formě nebo ve formě soli) takové, že zůstává konstantní během alespoň částečné neutralizace, například během řízené teplotní neutralizace. Ovšem zisk těchto kyselin je jen asi 60%, a to vlivem neschopnosti získat úplný azeotropický zisk v přiměřených destilačních objemech.

V současné době si nejsem vědom postupu zajišťujícího kvantitativní zisk všech kyselých sloučenin z kapalného kouře ochuzeného o dehet bez ohledu na stav. Za těchto podmínek výsledky získané přeháněním parou a titračním postupem se násobí faktorem 1,4 pro převedení na stejnou bázi celkového obsahu kyselin u kapalného kouře obsahujícího dehet. Měření celkového obsahu kyselin, obsahu fenolů a karbonylů v obalech upravených kouřem, je určeno následujícími postupy.

Určení celkového obsahu kyselin pro a-

lespoň zčásti zneutralizovaný kapalný kouř ochuzený o dehet a upravené obaly, které jsou z něj vytvořeny.

Toto určení vychází z miliekvivalentů hydroxidu sodného (NaOH) požadovaného pro neutralizaci miliekvivalentů kyseliny octové (HAc), která se oddestiluje po okyselení alespoň zčásti zneutralizované směsi kapalného kouře ochuzeného o dehet nebo upravených obalů vytvořených z této směsi. „Miliekvivalent“ se vztahuje k hmotnosti v gramech látky obsažené v 1 ml roztoku. Tento postup je následující:

1. Naváží se přesně 5 g kouře ochuzeného o dehet do vytárované 800 ml Kjeldahlovy baňky. Pro obaly se změří přesně 645,16 cm² povrchu obalu.

2. Přidají se varné kuličky a 100 ml 2% (obj./obj.) H₂SO₄ do baňky, přičemž se uskuteční reakce

$$2 \text{NaAc} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{HAc} + \text{Na}_2\text{SO}_4.$$

3. Umístí se 500 ml Erlenmeyerova baňka obsahující 100 ml deionizované vody do ledové lázně a této vody se použije k zachycování destilátu.

4. Kjeldahlova baňka obsahující vzorec se připojí k zařízení pro přehánění vodní parou.

5. Vzorek se destiluje, dokud oddestilovaný objem ve sběrné Erlenmeyerově baňce nedosáhne 500 ml.

6. Titruje se 100 ml destilátu 0,1 N NaOH do konečného pH 7,0, přičemž dochází k reakci

$$\text{HAc} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}.$$

7. Vypočte se změřený obsah kyselin jako hmotnost kyseliny octové na tom základě, že 1 ml 0,1N NaOH se rovná 6,0 ml kyseliny octové, to znamená, že takto změřený obsah kyseliny v miligramech se rovná ml titrantu $\times 6,0$.

8. Celkový obsah kyselin se rovná 1,4 $\times$ změřený obsah kyselin v miligramech.

9. Pro kapalný kouř se vyjádří celkový obsah kyselin jako hmotnostní % původního vzorku kapalného kouře. Pro obaly se vyjádří celkový obsah kyselin jako miligramy kyseliny na 100 cm² povrchu obalu.

Celkový obsah kyselin několika směsí kapalného kouře ochuzeného o dehet tohoto vynálezu byl měřen tímto postupem odháněním vodní parou a titrace a je uveden v tabulce R. Pro srovnání stejný postup byl použit pro měření celkového obsahu kyselin kapalných kouřů obsahujících dehet, z kterého byly tyto směsi odvozeny a výsledky jsou také uvedeny v tabulce R.

Je třeba poznamenat, že tyto hodnoty jsou zcela podobné pro stejný typ kapalného kouře, ať obsahuje dehet, nebo je o dehet ochuzen. Například Royal Smoke AA kapalný kouř má celkový obsah kyselin 11,1 % a Royal Smoke AA kapalný kouř ochuzený o dehet má celkový obsah kyselin 12,2 %. Pro další srovnání komerční kapalný kouř Royal Smoke AA, jak byl měřen zředovacím a titračním postupem používaným výrobcem a načrtnutým pro kapalný kouř obsahující dehet je také uveden v tabulce R. Tato hodnota 11,4 % je také velmi podobná hodnotám pro Royal Smoke AA, které byly založeny na odhánění parou a titračním postupu.

Tabulka R

Celkový obsah kyselin komerčního kapalného kouře a kapalného kouře ochuzeného o dehet

druh kouře	obsah dehtu	způsob odstranění dehtu	analytický způsob	celkový obsah kyselin % hmotnost.
Royal Smoke AA	komerč.	neodstr.	zředění/titrace	11,4
Royal Smoke AA	komerč.	neodstr.	přehánění vodní parou/titrace	11,1
Royal Smoke A	komerč.	neodstr.	přehánění vodní parou/titrace	10,2
Royal Smoke B	komerč.	neodstr.	přehánění vodní parou/titrace	9,1
Royal Smoke 16	komerč.	neodstr.	přehánění vodní parou/titrace	9,8
Charsol C-12	komerč.	neodstr.	přehánění vodní parou/titrace	11,8
Charsol X-11	komerč.	neodstr.	přehánění vodní parou/titrace	10,5
Charsol C-6	komerč.	neodstr.	přehánění vodní parou/titrace	7,3
Royal Smoke AA	ochuzený o dehet	řízená teplotní neutralizace	přehánění vodní parou/titrace	12,2
Royal Smoke AA	ochuzený o dehet	rozpouštědlová extrakce	přehánění vodní parou/titrace	11,7
Royal Smoke A	ochuzený o dehet	řízená teplotní neutralizace	přehánění vodní parou/titrace	11,2
Royal Smoke B	ochuzený o dehet	řízená teplotní neutralizace	přehánění vodní parou/titrace	8,7
Royal Smoke 16	ochuzený o dehet	řízená teplotní neutralizace	přehánění vodní parou/titrace	11,2
Charsol C-12	ochuzený o dehet	řízená teplotní neutralizace	přehánění vodní parou/titrace	11,8
Charsol C-12	ochuzený o dehet	rozpouštědlová extrakce	přehánění vodní parou/titrace	10,5
Charsol X-11	ochuzený o dehet	řízená teplotní neutralizace	přehánění vodní parou/titrace	11,2
Charsol C-6	ochuzený o dehet	řízená teplotní neutralizace	přehánění vodní parou/titrace	7,6

Určení obsahu fenolů a karbonylů v obalech upravených kapalným kouřem

Vzorky se připraví odměřením a přeháněním vodní parou 0,13 až 0,19 m² vnějšího povrchu obalu, jak je popsáno v postupu pro určování celkového obsahu kyselin.

Reagencie pro určení fenolů se připraví s destilovanou vodou následovně:

1. Barvicí roztok — rozpustí se 100 mg N-2,6-trichlor-p-benzochinoniminu ve 25 ml ethanolu a zchladí se. Pro zkoušku se zředí 2 ml na 30 ml vodou.

2. Ústojný roztok, pH 8,3 — rozpustí se 6,1845 g kyseliny borité ve 250 ml vody. Rozpustí se 7,45 g chloridu draselného ve 250 mililitrech vody. Rozpustí se 0,64 g NaOH v 80 ml vody. Tyto tři roztoky se smíchají.

3. 1% NaOH — rozpustí se 1 g NaOH ve vodě. Zředí se na 100 ml.

4. Standardní roztok — rozpustí se 0,200 g dimethoxyfenolu (DMF) ve 2 000 ml vody. Pak se zředí části tohoto roztoku, čímž se získají standardní roztoky obsahující 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm a 8 ppm DMF.

Postup pro určení fenolů je modifikovaným Gibbsovým postupem, jak je popsán v publikaci F. Wilda: Estimation of Organic Compounds, 143, 90—94, University Press, Cambridge, 1953. Při tomto postupu je následující sled:

1. Ve 25 ml baňce se smísí 4 složky v následujícím pořadí:

5 ml ústojného roztoku 8,3,
5 ml obalového destilačního standardu, nebo vody (slepý pokus),
1 ml 1% NaOH,
1 ml zředěného barvicího reagentu;

2. Protřepe se, zazátkuje a uloží ve tmě po dobu 25 min.

3. Zjistí se absorbance při 580 nm.

4. Připraví se standardní křivka za použití absorbance jako souřadnice a standardní

$$\frac{\text{ppm DMF (ze stand. křiv.)} \times 500 \text{ (zředění)} \times 0,001 \text{ mg}/\mu\text{g} \times 100}{\text{plocha původního vzorku}} = \text{mg/DMF/100 cm}^2$$

Reagencie pro určování karbonylů jsou následující:

1. Nasycený roztok rekrystalizovaného 2,4-dinitrofenylhydrazinu (DNF) v methanolu prostém karbonylu.

2. Koncentrovaná HCl.

3. 10% alkoholický roztok KOH — rozpustí se 10 g KOH ve 20 ml destilované vody a zředí se na 100 ml methanolem prostým karbonylu.

4. Standardní roztoky — zředí se 1 ml 2-butanonu (methylethylketonu) (MEK) na 2 000 ml destilovanou vodou. Pak se zředí části tohoto roztoku pro vytvoření standardních roztoků obsahujících 0,8 ppm, 1,6 ppm, 2,4 ppm, 4,0 ppm a 8,0 ppm MEK.

Postup pro určení karbonylů je modifikovaným Lappan-Clarkovým způsobem, jak je popsán v článku „Kolorimetrický způsob pro určování stop karbonylových sloučenin“, Anal. Chem., 23, 541-542 (1951). V tomto postupu je sled následující:

$$\frac{\text{ppm MEK (ze stand. křivky)} \times \text{faktor zřed.} \times 0,001 \text{ mg}/\mu\text{g} \times 100}{\text{plocha původního vzorku}} = \text{mg MEK/100 cm}^2$$

Absorpční mohutnost

Je třeba znovu uvést, že jak barvicí mohutnost, tak barvicí index, pokud jde o měřicí postupy, zahrnují chemickou reakci a zjevně z tohoto důvodu hodnoty naměřené při teplotě místnosti se snižují při zrání za zvýšené teploty. Jak je demonstrováno v příkladu 12, toto snížení není přesnou indikací uzeninové barvy vytvořené v naražených potravinových produktech, když se použije obalů vyzrálých po úpravě kapalným kouřem ochuzeným o dehet.

Za těchto okolností se v tomto vynálezu užívají přídatné měřicí postupy nezahrnující chemickou reakci pro určení barvicí schopnosti kapalného kouře a obalu upraveného kapalným kouřem. Tento měřicí postup pro kapalnou kouř je označen „absorpční mohutnost“ a měřicí postup pro obaly upravené kapalným kouřem je označen „absorpční index“.

Při postupu pro měření absorpční mohutnosti se 10 mg kapalného kouře (buď kapal-

koncentrace jako pořadnice. Extrapoluje se koncentrace DMF v destilátech obalů z této křivky.

5. Vypočtou se miligramy DMF/100 cm² obalu za použití následující rovnice:

1. V 25 ml baňce se smísí 3 složky v dále uvedeném pořádku:

5 ml DNF roztoku,
5 ml obalového destilátu, standardu nebo vody (slepý pokus) (pozn.: obalový destilát může vyžadovat další zředění, 1 kapka koncentrované HCl.)

2. Směs se vyluhuje po dobu 30 minut na 55 °C vodní lázni.

3. Po rychlém ochlazení vyloužené směsi na teplotu místnosti se přidá 5 ml 10% alkoholického roztoku KOH, protřepe se a nechá stát po dobu 30 minut.

4. Změří se absorbance při 480 nm.

5. Připraví se standardní křivka za použití absorbance, jako souřadnice a standardní koncentrace jako pořadnice. Extrapoluje se koncentrace MEK v destilátech obalu z této křivky.

6. Vypočte se miligram MEK/100 cm² obalu za použití následující rovnice.

ného kouře obsahujícího dehet, nebo kapalného kouře ochuzeného o dehet) umístí v pohotovostní lékovce a přidá se 5 ml methanolu. Tyto dvě složky se smíchají převrácením lékovky a pak se změří hodnota ultrafialové absorpce směsi při 340 nm. Tato patřičná vlnová délka se vybere z toho důvodu, že spektroskopická měření u mnoha kapalných kouřů vykazují největší linearitu v této oblasti vlnové délky.

Měření absorpční mohutnosti pro různé komerční kapalnou kouře jsou zahrnuty v tabulce A. Graf těchto měření absorpční mohutnosti jako funkce celkového obsahu kyseliny nebo celkového obsahu tuhých látek vykazuje přibližně lineární vztah.

Je třeba poznamenat, že zatímco obsah dehtu je významným přispěvatelem k absorpční mohutnosti, bylo zjištěno, že dehet jen přispívá k zbarvení potraviny v menší míře, jestliže vůbec přispívá. Tak v komerčně dostupných kouřích absorpční mohutnost zahrnuje měření obsahu dehtu a barvicích

složek, jako jsou karbonyly, fenoly a kyse-
liny. To znamená, že absorpční mohutnost
komerčních kouřů a kouřů ochuzených o
dehet může být použita pro jejich zařazení
podle barvicí schopnosti.

Ovšem absorpční mohutnost komerčního
kapalného kouře nemůže být číselně srovná-
ná s absorpční mohutností kouřů ochuze-
ných o dehet tohoto vynálezu vzhledem k
absorpčnímu účinku dehtů. Dále, absorpční
mohutnost kouřů ochuzených o dehet při-
pravených jedním způsobem nemůže být čí-
selně srovnána s absorpční mohutností kou-
řů ochuzených o dehet připravených jiným
způsobem, poněvadž míra odstranění dehtů
těmito dvěma způsoby může být rozdílná.
Například kapalný kouř ochuzený o dehet
připravený způsobem rozpouštědlové extrak-
ce má nižší obsah dehtů než kapalný kouř
ochuzený o dehet připravený řízenou neutra-
lizační metodou, i když se vychází ze stej-
ného výchozího komerčního kapalného kou-
ře.

Tabulka S

Absorpční mohutnost

druh kapalného kouře	komerč.	ochuzený o dehet řízenou teplotní neutralizací	ochuzený o dehet rozpuštědlovou extrakcí
Royal Smoke AA	0,51	0,40	0,26 (0,26)*
Royal Smoke A	0,45	0,36	0,30 (0,20)*
Royal Smoke B	0,35	0,33	0,25 (0,15)*
Charsol C-10	0,40	0,38	0,33
Charsol C-6	0,22	0,22	0,17
Charsol C-3	0,11	0,15	0,10

*] hodnoty v závorkách byly získány z rozdílných dávek kapalného kouře

Tabulka S by měla být vysvětlována ve
světle předcházející diskuse týkající se ú-
činku obsahu dehtu na absorpční mohutnost
kapalného kouře.

Prohlídka tabulky S ukazuje, že obecně
absorpční mohutnost kapalného kouře o-
chuzeného o dehet tohoto vynálezu je obec-
ně poněkud nižší než absorpční mohutnost
komerčního kapalného kouře obsahujícího
dehet, z kterého je odvozen. Tento princip
neplatí pro Charsol C-6 a Charsol C-3, pro-
tože tyto kapalné kouře mají na počátku
velmi nízký obsah dehtu.

Tabulka S také demonstruje, že absorpční
mohutnosti kapalných kouřů obsahujících
dehet, které jsou užitečné pro přípravu roz-
toků kapalných kouřů ochuzených o dehet
tohoto vynálezu, by měly být alespoň 0,25,
pokud by nemělo být použito více úpravných
stupňů. Tabulka S také ukazuje, že komerční
Charsol C-3 neuspokojuje tento požadavek.

Absorpční mohutnost směsi kapalného
kouře ochuzeného o dehet tohoto vynálezu
musí být alespoň kolem 0,15, aby se získa-
la přijatelná uzeninová barva na potravinov-
ém produktu vyrobeném v obalu uprave-

Na rozdíl od toho barvicí mohutnost, ab-
sorpční mohutnost kapalných kouřů se ne-
snižuje se zráním.

Příklad 15

Byla provedena série měření absorpční mo-
hutnosti na různých kapalných kouřích o-
chuzených o dehet tohoto vynálezu.

Jedna skupina vzorků komerčního kapal-
ného kouře byla upravena způsobem řízené
teplotní neutralizace za použití NaOH vlo-
ček a udržování neutralizační teploty při 10
až 15 °C.

Druhá skupina komerčních vzorků byla
nejdříve neutralizována stejným způsobem
pro odstranění první části dehtu a pak uve-
dena do styku s methylenchloridovým roz-
pouštědlem v poměru kapalného kouře k
rozpouštědlu (objemově) 10:1, aby se od-
stranila druhá část dehtu podle postupu u-
vedeného v příkladu 1.

Tato měření jsou shrnuta v tabulce S.

ném kouřem tohoto vynálezu. Je zjevné, že
řízená teplotní neutralizace vytváří kapalný
kouř ochuzený o dehet, který právě vyho-
vuje tomuto spodnímu limitu. Ve výhodném
provedení je absorpční mohutnost kapalného
kouře ochuzeného o dehet alespoň kolem
0,25.

V dalším výhodném provedení vodné smě-
si kapalného kouře ochuzeného o dehet je
absorpční mohutnost alespoň 0,25 při 340 nm
vlnové délky a jeho propustnost světla je a-
lespoň kolem 65 %. Tato úroveň absorpční
mohutnosti se snadno dosáhne, jak je dis-
kutováno v bezprostředně předcházejícím
odstavci. Postup pro měření propustnosti
světla a realizaci alespoň 65% propustnosti
světla bude diskutován dále.

Absorpční index

V postupu pro měření absorpčního inde-
xu se po vysušení vyřízne 12,9 cm² obalu
upraveného kapalným kouřem a uloží se do
10 ml methanolu. Po 1 hodině namáčení me-
thanol extrahuje všechny složky kouře z o-

balu a určí se ultrafialová absorpce zbylého methanolu obsahujícího složky kouře při 340 nm. Pokud jde o měření absorpční mohutnosti, vlnová délka 340 nm byla vybrána proto, že spektroskopická měření u mnoha extraktů kapalného kouře z obalů upravených kapalným kouřem ukazují největší korelaci s naneseným množstvím kouře v této oblasti.

Příklad 16

Byla provedena série měření absorpčního indexu na obalech za použití 4 rozdílných typů kapalných kouřů ochuzených o dehet tohoto vynálezu připravených rozpouštědlovou extrakční metodou a připravených řízenou teplotní neutralizační metodou. V každém případě byla provedena neutralizace na pH=5,0. Výsledné roztoky kouře ochuzeného o dehet byly nanесeny v různých množstvích na vnější povrch nevláknitého párkového celulózového obalu s gelovou složkou způsobem uvedeným v příkladu 4. Výsledky těchto experimentů jsou shrnuty v obr. 8 s oblastí kapalného kouře odvozeného od Royal Smoke AA znázorněnou jako úhlopříčné čáry, s oblastí kapalného kouře odvozeného od Charcol C-12 znázorněnou formou horizontálních čar a oblastí kapalného kouře odvozeného od Royal Smoke B znázorně-

nou formou vertikálních čar. Navíc je tam uvedena jednoduchá čára založená na měření s koncentrovanou formou kapalného kouře ochuzeného o dehet připraveného z kapalného kouře Royal Smoke AA řízenou teplotní neutralizační metodou.

Při použití tohoto obr. praktik nejdříve vybere požadovaný rozsah uzeninové barvy asi ve vztahu k absorpčnímu indexu a typ kapalného kouře obsahujícího dehet, který má být použit k odstranění dehtu, například kteroukoli ze tří zde popsaných metod. Pak praktik určí požadované množství nánosu osa y příslušného kapalného kouře ochuzeného o dehet na obal, aby se dosáhlo těchto vlastností při provádění tohoto vynálezu. V obr. 8 1 mg/in² odpovídá 0,155 miligramu/cm². Korelace mezi uzeninovou barvou a absorpčním indexem (x) je znázorněna v příkladu 17.

Příklad 17

Byla provedena série kolorimetrických zkoušek za použití párků připravených dříve popsaným způsobem ze směsi uvedené v tabulce N v nevláknitých celulózových obalech připravených různými kapalnými kouři, připravenými, jak je dříve popsáno.

Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce T.

Tabulka T

Absorpční index a intenzita světla povrchu páрку

číslo vzorku	druh kapal. kouře	množství mg/cm ²	index absorpce světla	intenzita (-Δ L)
1	Royal Smoke AA ¹	—	0,6	5,0
2	Royal Smoke AA ²	1,55	0,6	3,2
3	Royal Smoke AA ¹	1,63	0,5	2,9
4	Royal Smoke AA ²	1,32	0,4	2,4
5	Royal Smoke AA ¹	—	0,3	2,0
6	Royal Smoke AA ²	0,93	0,2	2,1

číslo vzorku	65	množství mg/cm ²	index absorpce světla	66
	druh kapal. kouře			intenzita (-Δ L)
7	Royal Smoke AA ²	0,62	0,19	1,4
8	Royal Smoke AA ¹	0,62	0,14	1,0
9	Royal Smoke AA ³	1,5	0,4	2,4
10	Royal Smoke AA ⁴	1,75	0,5	3,4

¹ rozpouštědlová extrakční metoda

² řízená teplotní neutralizační metoda

³ neřízená teplotní neutralizační metoda

⁴ komerční kapalný kouř obsahující dehet

Při pokusu kvantifikovat požadované změny světelné intenzity, které jsou potřebné pro odpovídající vývoj barvy, byly určeny hodnoty Δ L a jsou zahrnuty v tabulce T. V tomto případě byla složena masná směs z 50 % předního hovězího masa a z 50 % odřezků obyčejného vepřového masa a hodnoty Δ L byly považovány za příliš nízké, jestliže se vyskytly změny 1,4 jednotky u světelné intenzity nebo méně mezi L hodnotami měřeními na kontrolním obalu neupraveném kapalným kouřem ve srovnání s obalem upraveným kapalným kouřem.

Tabulka T ukazuje, že jestliže je absorpční index menší než asi 0,2, je nános kouře 0,62 miligramu/cm² nebo méně. Tato úroveň nánosů kouře obecně neposkytuje požadované snížení světelné intenzity na masný produkt, to znamená, vývoj barvy je obecně považován za nedostatečný. Střední redukce světelné intenzity dosažené u nánosů kapalného kouře 1,32 mg/cm² je zcela dostatečná pro většinu koncových použití, takže odpovídající absorpční index alespoň 0,4 představuje výhodné provedení tohoto vynálezu.

Tabulka T také ukazuje, že provedení tohoto vynálezu mají v podstatě stejnou barvicí schopnost, jako původní kapalný kouř obsahující dehet. Srovnání vzorků č. 2 a 3 se vzorkem č. 10 ukazuje, že obsah dehtu kapalného kouře má velmi malý vliv na barvicí schopnost kapalného kouře. Pro praktické účely světelná intenzita u párku 2,9 až 3,2 pro obaly vzorků č. 2 a 3 je v podstatě ekvivalentní světelné intenzitě u párků v hodnotě 3,4 pro vzorek obalu č. 10.

Mělo by být poznamenáno, že mnoho faktorů sdružených s masnou směsí a pracovními podmínkami může ovlivnit pozadí barvy a tudíž hodnoty L a Δ L. Například maso odvozuje většinu své barvy od myoglobinu.

Barva sdružená s obsahem myoglobinu v masě, jak je známo, závisí na chemické reakci myoglobinu a na ošetření, které naopak je ovlivněno podmínkami zpracování, jako je teplota, vlhkost, doba a rychlost vzduchu. Podle toho jsou hodnoty Δ L v tabulce T pouze závislé na těchto příslušných zkouškách.

Jiné zkoušky ukazují, že retence barvy na zrání při teplotách místnosti (21 °C) je přibližně stejná pro obaly upravené kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu a obaly upravené kapalným kouřem obsahujícím dehet. Pro znázornění, ve většině případech zkoušek používání kapalného kouře ochuzeného o dehet, odvozeného od Royal Smoke AA a připraveného neutralizační metodou na pH 5,5, je aritmetický průměr % L po dobu 3měsíční periody pro obaly upravené těmito dvěma typy kapalného kouře přibližně stejný a redukce Δ L je kolem 1,6.

Všechny dříve popsány zkoušky vztahující se k absorpčnímu indexu byly prováděny buď na nevláknitých celulózových obalech stejného průměru promptně po úpravě kapalným kouřem a vysušení nebo na párcích, které v nich byly zpracovány. Jiné zkoušky ukázaly, že absorpční index není významně ovlivněn změnami tloušťky obalu. Ještě jiné zkoušky ukázaly, že hodnoty absorpčního indexu pro vláknité obaly upravené kapalným kouřem ochuzeným o dehet tohoto vynálezu jsou přibližně stejné, jako hodnoty absorpčního indexu pro nevláknité celulózové obaly se stejným množstvím nánosů kouře.

Pro znázornění, stejný absorpční index asi 0,4 byl získán u celulózového obalu zesíleného vláknem o průměru 115 mm, který byl upraven kapalným kouřem ochuzeným o dehet odvozeným od Royal Smoke AA při nánosů v množství 1,57 mg/cm² vnějšího povrchu obalu.

Absorpční index pro nevláknitý celulózo-vý obal upravený stejným způsobem, jak bylo zjištěno z jiných zkoušek, je kolem 0,4.

Příklad 18

Byla provedena série zkoušek na obalech nevláknitých a celulózových párkového rozměru, upravených kouřem ochuzeným o dehet pro demonstrování malého účinku zrání při zvýšené teplotě na absorpční index. Kouř ochuzený o dehet použitý pro úpravu těchto obalů byl připraven v některých případech řízenou teplotní neutralizační metodou. V jiných případech byla první část dehtu odstraněna tímto způsobem a zbývající kapalný kouř, částečně ochuzený o dehet byl pak uveden do styku s vhodným rozpouštědlem podle způsobu rozpouštědlové extrakce pro další ochuzení dehtem. Výhoda tohoto postupu je v tom, že množství rozpouštědla požadovaného pro extrakci může být sníženo.

Pro přípravu kapalného kouře ochuzeného o dehet používající jen řízené teplotní

neutralizační metody, byl kapalný kouř komerční Royal Smoke AA neutralizován na pH 5,0 přídavkem vloček NaOH, přičemž neutralizační teplota byla řízeně udržována na hodnotě 10 až 15 °C. V některých případech byla kapalina, ochuzená o dehet, z tohoto postupu pak uvedena do styku s methylenchloridem způsobem popsaným v příkladu 1 v objemovém poměru kapalného kouře k rozpouštědlu 10 : 1.

Měření absorpčního indexu byla provedena na obalech upravených kapalným kouřem ochuzeným o dehet prmpíně po úpravě a vysušení a po době uskladnění 5 až 12 týdnů při teplotě místu stla. Jiné vzorky tohoto obalu byly zahřáty na 37,8 °C a měření absorpčního indexu byla provedena po stejných časových intervalech. Tato měření jsou shrnuta v tabulce U.

Tabulka U demonstruje, že zrání nemá žádný významný účinek na absorpční index. Požadavky absorpčního indexu tohoto vynálezu jsou založeny na měřeních při teplotě místnosti.

Tabulka U

Absorpční index vyzrálého obalu

doba a teplota	řízená teplotní neutralizace	řízená teplotní neutralizace a rozpouštědlová extrakce
počátek při 21,1 °C	0,52	—
pět týdnů při 21,1 °C	0,49	0,37
dvanať týdnů při 21,1 °C	0,49	0,37
pět týdnů při 37,8 °C	0,54	0,35
dvanať týdnů při 37,8 °C	0,59	0,36

Tabulka U ukazuje, že zrání nemá žádný významný účinek na absorpční index. Požadavky pro absorpční index tohoto vynálezu jsou založeny na měření při teplotě místnosti.

Propustnost světla

Dříve bylo uvedeno, že vodné směsi kapalného kouře ochuzeného o dehet tohoto vynálezu musí mít propustnost světla alespoň 50 %. Procento propustnosti světla (ve vztahu k vodě) je v nepřímém vztahu k obsahu dehtu zkoušeného kapalného kouře, to znamená, vysoký obsah dehtu má za následek zakalenou kapalinu s nízkou propustností světla. Postup pro měření propustnosti světla spočívá v důkladném promísení 1 ml alikvotního dílu kapalného kouře s 10 ml vody a v určení zákalu — propustnosti při 590 nm na spektrofotometru. Čím vyšší je procentická hodnota propustnosti, tím nižší

je zbytková koncentrace dehtu ve směsi kapalného kouře.

Požadovaná propustnost světla alespoň 50 procent a výše může být dosažena kterýmkoli z výše popsaných způsobů pro přípravu vodných směsí kapalného kouře ochuzeného o dehet odděleně nebo v kombinaci, to znamená, neutralizační metodou, řízenou teplotní neutralizační metodou nebo rozpouštědlovou extrakční metodou. Navíc všechny tyto směsi kapalného kouře ochuzeného o dehet připravované předcházejících příkladech 1 a 2 a použité v příkladech 3 až 13 měly hodnoty propustnosti světla alespoň 50 %.

Když se použije neutralizační metody nebo řízené teplotní neutralizační metody, pak by praktik měl smíchat dostatečné množství složky o vysokém pH s komerčním kapalným kouřem (který má typicky propustnost světla menší než asi 10 % pro zvýšení hod-

noty pH nad asi 4 a výhodně alespoň 6, čímž vzroste procento propustnosti světla na vysokou hodnotu. Jak je znázorněno v obr. 5, dříve uvedené souběžné přihlášky vynálezu „řízená teplotní neutralizační metoda“, tento vzrůst je velmi rychlý a sklon procentické propustnosti světla proti pH kapalného kouře je téměř vertikální.

Nad pH asi 8 mají dehty tendenci znovu se rozpouštět, takže není výhodné zvyšovat pH nad tuto hodnotu. Hodnoty propustnosti světla směsí kapalného kouře ochuzeného o dehet připravený z několika komerčních kapalných kouřů obsahujících dehet byly měřeny při pH asi 6 a jsou shrnuty v tabulce 5. Tyto směsi byly připraveny řízenou teplotní neutralizační metodou za použití řízeného přípravku kapalného 50%ního NaOH a při udržování teploty směsi asi 15 °C během míchání použitím ponořené hadovité přenosné chladič jednotky.

Tabulka V

Propustnost světla pro kapalný kouř ochuzený o dehet při pH 6.

zdroj typu kouře	% propustnosti světla
Charsol C-10	96
Charsol C-12	82

Tabulka W

Propustnost světla kapalného kouře získaného rozpouštědlovou extrakcí

rozpouštědlo	kapalný kouř/rozpouš. objem. poměr	% propustnosti světla
methylenchlorid	12 : 1	92
bromchlormethan	3 : 1	78
chloroform	6 : 1	90
hexyl cellosolve	1 : 1	98
propionaldehyd	1 : 1	87
ethylacetát	1 : 1	92
ethylether	1 : 1	74
methylišobutylketon	1 : 1	92

Příklad 19

Dříve bylo vyznačeno, že směs kapalného kouře ochuzeného o dehet tohoto vynálezu má výhodně propustnost světla alespoň 50 % v celé viditelné oblasti, což je indikátor toho, že podstatná část obsahu dehtu byla odstraněna tak, že se vyloučí zadehtování tímto dehtem během zpracování obalu. Tato výhoda byla demonstrována sérií zkoušek, v nichž Royal Smoke AA byl uváděn do styku za extrakčních podmínek dříve popsaným způsobem s methylenchloridovým roz-

zdroj typu kouře	% propustnosti světla
Royal Smoke B	95
Royal Smoke AA	93

Jestliže praktik zvolí rozpouštědlovou extrakční metodu pro přípravu kapalných udicí směsí ochuzených o dehet, může být požadované propustnosti světla dosaženo selekcí rozpouštědla a také řízením objemového poměru komerčního kapalného roztoku k rozpouštědlu. Obecně nejvyšší úroveň propustnosti světla se dosáhnou s největším množstvím rozpouštědla ve vztahu ke kapalnému kouři, ale provozní základy kapalně extrakce však vzrůstají s rostoucím množstvím použitého kapalného rozpouštědla. Reprezentativní hodnoty světelné propustnosti pro různá vhodná rozpouštědla při Royal Smoke AA ve vztahu k jeho poměru s rozpouštědlem jsou uvedeny v tabulce W.

pouštědlem v různých poměrech roztoků kapalného kouře ke kapalnému rozpouštědlu (objemově).

Frakce kapalného kouře ochuzeného o dehet byla oddělena a byla měřena její světelná propustnost (osa y), také dříve popsaným způsobem. Hmotnostní % (osa x) netěkavých látek (včetně dehtů) ve frakci kapalného kouře ochuzeného o dehet, bylo určeno při tomto způsobu. Údaje z těchto zkoušek jsou shrnuty v tabulce X a v grafu na obr. 9.

Tabulka X

Propustnost světla versus procenta netěkavých látek

kapalný kouř/rozpouštědlo	propustnost %	netěkavé látky %
komerční kapalný kouř (žádné rozpouštědlo)	0	8,9
50/1	3,5	8,5
33/1	8,1	8,4
25/1	27,7	8,0
20/1	48,7	6,5
15/1	63,2	5,9
14/1	70,2	6,0
10/1	72,0	6,0
10/1	76,7	5,9
7/1	77,1	5,6

Inspekce tohoto údaje a obr. 9 ukazuje, že propustnost světla je značně ovlivněna netěkavými látkami včetně dehtů v rozsahu 0 až asi 50 % propustnosti světla. To znamená, že se musí progresivně snížit obsah dehtu v kapalném kouři například rozpouštědlovou extrakcí nebo řízenou teplotní neutralizací, aby se progresivně zvýšila propustnost světla kapalného kouře od 0 do asi 50 %. Když se odstraní dostatečné množství dehtu, aby se dosáhlo světelné propustnosti alespoň asi 50 %, dosáhne se ploché úrovně a další zvýšení propustnosti světla není primárně závislé na dalším odstraňování dehtu.

Ačkoli byla detailně popsána výhodná provedení tohoto vynálezu, je třeba uvážit, že vynález může být modifikován a mohou být některé znaky využity bez ostatních znaků, což je vše v duchu a v rozsahu tohoto vynálezu. Například je třeba vědět, že komerční kapalně kouře obsahující dehet, které jsou výhodně upravitelné k odstranění dehtu způsobem, které zde byly popsány, mohou být dále koncentrovány už dobře známými technologiemi před nebo po úpravě, aby se připravily směsi kapalného kouře ochuzeného o dehet tohoto vynálezu. To může žadovci pro provozovatele, aby se nanášely ve vysoce koncentrované formě na stěnu obalu.

Úprava povrchu trubcového potravinového obalu kapalným kouřem ochuzeným o dehet způsobem tohoto vynálezu se výhodně provádí za řízených podmínek prostředí, kde se minimalizuje přítomnost malých kovových částic. To je důležitý požadavek, protože kovové částice z opotřebení (především železo, měď, mosaz) ve styku s obalem reagují s povlakem kapalného kouře, čímž dochází k autooxidaci, odbarvení a dokonce k degradaci celulózy upraveného obalu. Odbarvení a degradace celulózy se vyskytuje jen v bezprostřední oblasti znečištění kovem a zřídka překračuje rozsah 2 až 10 mm. Degradace celulózy může být někdy dost vážná. Čímž se vyvolá roztržení obalu během narážení nebo zpracování.

Konstrukční materiály úpravného zaříze-

ní jsou důležitým faktorem pro minimalizaci malých částic kovů. Tyto materiály by měly mít

- (1) vysokou odolnost vůči opotřebení a
- (2) neměly být reaktivní s kapalným kouřem.

Bylo zjištěno, že určité kovy a slitiny vyhovují těmto přísným požadavkům. Jsou to určité slitiny hliníku, pokovené chromem, slitiny cínu a některé korozivzdorné oceli. Je třeba dbát, aby v dalších stupních výroby obalu a jeho dopravy se minimalizovala přítomnost výskytu částic kovů.

Příklad 30

Byly připraveny 4 vzorky kapalného kouře ochuzeného o dehet s kolísajícími hodnotami propustnosti světla za použití řízené teplotní neutralizační metody. Použitý roztok kapalného kouře byl Charsol C-12 a měl absorpční mohutnost přibližně 0,5 při vlnové délce 340 nm a pH přibližně 2. Každý z těchto čtyř vzorků byl připraven v podstatě jako v příkladu 2 s výjimkou toho, že každý byl neutralizován na rozdílnou hodnotu pH, čímž se získala rozdílná hodnota propustnosti světla pro každý z výsledných roztoků kapalného kouře ochuzeného o dehet. Vzorky byly neutralizovány přidávkou vložek NaOH a teplota byla udržována během neutralizace v teplotním rozmezí mezi asi 10 °C až asi 25 °C za použití chladicích hadic.

Množství NaOH, které bylo použito k neutralizaci vzorků bylo takové, aby se dosáhlo hodnot propustnosti světla přibližně 20 %, 50 %, 60 % a 80 %. Toho bylo dosaženo přidávkou takového množství NaOH, aby se získala konečná hodnota pH, která je uvedena v tabulce Y. Po přidávku požadovaného množství NaOH byly sraženiny dehtu odděleny od vrchní vrstvy kapaliny filtrací, čímž se získal kapalně kouř ochuzený o dehet.

Propustnost světla byla měřena při zředění 1 ml kapalného kouře ochuzeného o dehet 10 ml vody a měřením vůči vodě spek-

trofotometru při vlnové délce asi 715 nm. Kontrolní vzorek byl také připraven stejným způsobem s výjimkou toho, že komerční kouř byl neutralizován na pH asi 6. V tabulce Y

jsou uvedeny hodnoty pH a hodnoty propustnosti světla kapalného kouře ochuzeného o dehet.

Tabulka Y

vzorek číslo	pH	propustnost světla
1	4,69	20,8 %
2	4,60	50,2 %
3	4,70	61,3 %
4	4,95	84,3 %
kontrola	5,92	92,0 %

Výše připravené vzorky byly nanесeny na nevláknitý párkový obal s gelovou složkou (rozměr č. 25), čímž se získal povlak 15,5 g na m² kapalného kouře ochuzeného o dehet za použití zařízení a způsobu popsaného v příkladu 5. Obaly byly sušeny jako v příkladu 5 po dobu asi 3 minut při sušicí teplotě mezi 80 °C až asi 120 °C.

Během nanášení kapalného kouře ochuzeného o dehet byly na obalu zjištěny dehtové skvrny a na vodičích sušicího zařízení a na ždímacích válcích sušicí jednotky byly zjištěny nánosy dehtu. Výsledky těchto zjištění jsou shrnuty v tabulce Z.

Tabulka Z

Vzorek	Propustnost světla	Zjištění
1	20,8 %	Usazeniny dehtu se vytvořily bezprostředně na obalu. Značné nalepování na ždímacích válcích. Usazeniny dehtu vytvořeny na vodičích sušicího zařízení.
2	50,2 %	Usazeniny dehtu vytvořeny ihned na obalu. Mírné nalepování na ždímacích válcích. Usazeniny dehtu vytvořeny na vodičích sušicího zařízení.
3	61,3 %	Usazeniny dehtu vytvořeny ihned na obalu. Žádné nalepování na ždímacích válcích. Usazeniny dehtu se vytvořily na vodičích sušicího zařízení.
4	84,3 %	Usazeniny dehtu se vytvořily na obalu po 5 minutách. Žádné nalepování na ždímacích válcích. Vytvořily se usazeniny dehtu na vodičích sušicího zařízení.
kontrola	92,0 %	Žádné dehtové skvrny na obalu. Žádné usazeniny dehtu na vodičích sušicího zařízení nebo na ždímacích válcích.

Jak je vidět z výše uvedených výsledků, problémy způsobené přítomností dehtu v rozstřiku kapalného kouře ochuzeného o dehet, jak jsou odrazem nižších hodnot pro-

pustnosti světla, se stávají menšími, když se obsah dehtu sníží nebo když se zvýší propustnost světla. U kapalného kouře ochuzeného o dehet s propustností světla asi 20 %,

potíže vyvolané dehty, zejména nalepování na ždímacích válcích způsobují, že postup povlékání je neoperativní a složení je tedy nepřijatelné. Jak propustnost světla vzroste na asi 50 %, existují ještě obtíže, jako je mírné nalepování na válce a komerčně nežádoucí skvrny dehtu na obalu, ale nanášení kapalného kouře může být ještě prováděno a mohou se získat použitelné obaly. Při hodnotě propustnosti světla asi 60 % může být připraven obal, který má málo dehtových skvrn a je komerčně výhodnější, ačkoli se vytvářejí skvrny na obalu po prodloužené době zpracování.

Při vyšších hodnotách propustnosti světla, jako u vzorku 4 a u kontrolního vzorku, se vytvoří obal, který je komerčně přijatelný, přičemž neobsahuje žádné dehtové skvrny a povlékací postup může být prováděn kontinuálně bez tvorby dehtu nebo nalepovacích obtíží, které by vedly k přerušení postupu.

Příklad 21

Byly připraveny 4 vzorky kapalného kouře ochuzeného o dehet s různými hodnotami propustnosti světla za použití rozpouštědlové extrakční metody. Použitý komerční ka-

palný kouř byl „Charsol C-12“ a měl absorpční mohutnost asi 0,5 při vlnové délce 340 nm a pH přibližně 2. Každý z těchto tří vzorků byl připraven v podstatě jako v příkladu 1 kromě toho, že každý vzorek byl extrahován rozpouštědlem, aby se získala rozdílná hodnota propustnosti světla pro každý z výsledných roztoků kapalného kouře ochuzeného o dehet.

K určitému množství methylenchloridu bylo přidáno asi 3 785 ml komerčního kapalného kouře a kapaliny byly smísены mícháním nebo protřepáním. Methylenchlorid obsahující dehty byl oddělen od kapalného kouře dekantací. Propustnost světla byla měněna změnou množství methylenchloridu použitého při extrakci.

Propustnost světla byla měřena při zředění 1 ml kapalného kouře ochuzeného o dehet 10 ml vody a měřila se propustnost ve vztahu k vodě na spektrofotometru Hitachi Model 100-60 při vlnové délce 590 nm.

V tabulce AA jsou pro každý vzorek uvedena množství methylenchloridu (MeCl_2) pro rozpouštědlovou extrakci dehtů z komerčního kouře a pH a propustnost světla kapalného kouře ochuzeného o dehet.

Tabulka AA

vzorek číslo	MeCl_2 (ml)	pH	propustnost světla
1	155	2,2	40,0 %
2	190	2,2	50,0 %
3	315	2,2	60,0 %
4	375	2,2	84,0 %

Výše připravené vzorky byly naneseny na nevláknitý párkový obal s gelovou složkou (rozměr č. 25) za použití zařízení a způsobu z příkladu 4, čímž se získal povlak 15,5 g/ m^2 obalu. Obaly byly vysušeny jako v příkladu 4 po dobu 3 minut a sušící teplotě mezi přibližně 80 °C až 120 °C. Během nanášení

kapalného kouře ochuzeného o dehet byly obaly sledovány z hlediska vytvoření dehtových skvrn na těchto obalech a vodiče sušícího zařízení a ždímací válce byly sledovány z hlediska vytváření nánosu dehtu. Výsledky sledování jsou shrnuty v tabulce BB.

Tabulka BB

vzorek číslo	propustnost světla	zjištění
1	40,0 %	Usazeniny dehtu se vytvořily ihned na obalu. Mírné nalepování na ždímacích válcích. Vytvořily se usazeniny dehtu na vodičích sušícího zařízení.
2	50,0 %	Usazeniny dehtu se vytvořily na obalu po 5 minutách. Žádné nalepování na ždímacích válcích. Usazeniny dehtu se vytvořily na vodičích sušícího zařízení.

vzorek číslo	propustnost světla	zjištění
3	60,0 %	Usazeniny dehtu na obalu se vytvořily po 20 minutách. Žádné nalepování na ždímacích válcích. Usazeniny dehtu se vytvořily na vodičích sušicího zařízení.
4	84,0 %	Žádné usazeniny na obalu nebo vodičích sušicího zařízení. Žádné nalepování na ždímacích válcích při prodlouženém provozu (12 h).

Jak je zřejmé z výše uvedených výsledků, problémy způsobené přítomností dehtu v roztoku kapalného kouře ochuzeného o dehet, jak se odrážejí při nižších hodnotách propustnosti světla, se stávají menšími, když se sníží obsah dehtu nebo když se zvýší hodnota propustnosti světla.

U kapalného kouře ochuzeného o dehet s propustností světla asi 40 % vedou potíže vyvolané dehty, zejména nalepování na ždímací válce, k neoperativnosti povlakového postupu a toto složení je tudíž nepříjemné. Při propustnosti světla asi 50 % jsou zde ještě obtíže, jako je tvorba dehtových skvrn na obalu po určité době provozu. Během počátečního provozu se však vyrobí o-

baly prosté skvrn, které jsou přijatelné z komerčního hlediska. Když propustnost světla vzroste na asi 60 %, je doba provozu, předtím než se objeví dehtové skvrny na obalu, delší, a povlakovací postup se stává tudíž praktičtější. Při propustnosti světla asi 84 % může být prodloužená doba provozu prováděna bez jakýchkoli problémů vytváření skvrn a nanášení dehtu.

Kapalný kouř ochuzený o dehet, který má vysokou propustnost světla, mohou být použity v povlakovacích postupech bez výskytu jakýchkoli problémů včetně vytváření nánosu dehtu nebo jiných příbuzných potíží, které vedou k přerušení povlakovacího postupu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet, vyznačující se tím, že tento obsah je vytvořen z celulózy, s výhodou prosté vláknitého vyztužení nebo s vláknitým vyztužením, přičemž obal je opatřen povlakem kapalného kouře ochuzeného o dehet, který poskytuje obalu absorpční index alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm a extrakt kapalného kouře o 60% absorpčnosti při vlnové délce 210 nm, vztaženo na absorpční povlaku shodného kapalného kouře obsahujícího dehet o shodném absorpčním indexu, jako má trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet.

2. Obal podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje celulóзовou složku, která je zvlhčena vodou nebo je suchá, kapalným kouřem obsahujícím dehet s celkovým obsahem kyselin alespoň 10 % hmot., a povlak kapalného kouře ochuzeného o dehet s hodnotou zákalu do 80 % hodnoty zákalu pro stejný obal s povlakem kapalného kouře obsahujícího dehet, který je účelně nanesen na vnějším povrchu obalu.

3. Obal podle bodu 1, vyznačující se tím, že na vnitřním povrchu obalu je nanesen povlak usnadňující loupateľnost.

4. Obal podle bodu 1, vyznačující se tím, že je opatřen povlakem kapalného kouře o-

chuzeného o dehet, který obsahuje nejvýše 50 % fenolů, vztaženo na srovnatelný kapalným kouřem obsahujícím dehet.

5. Obal podle bodu 1, vyznačující se tím, že obal je opatřen povlakem kapalného kouře ochuzeného o dehet, který poskytuje extraktu obalu alespoň čtyřnásobnou propustnost ultrafialového světla při vlnové délce 210 nm, vztaženo na propustnost světla v podobném extraktu stejného obalu opatřeného povlakem kapalného kouře obsahujícího dehet při shodném absorpčním indexu, jako má trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet.

6. Obal podle bodu 2, vyznačující se tím, že povlak kapalného kouře ochuzeného o dehet má hodnotu zákalu menší nebo rovnou hodnotě zákalu pro stejný obal bez povlaku tohoto kapalného kouře.

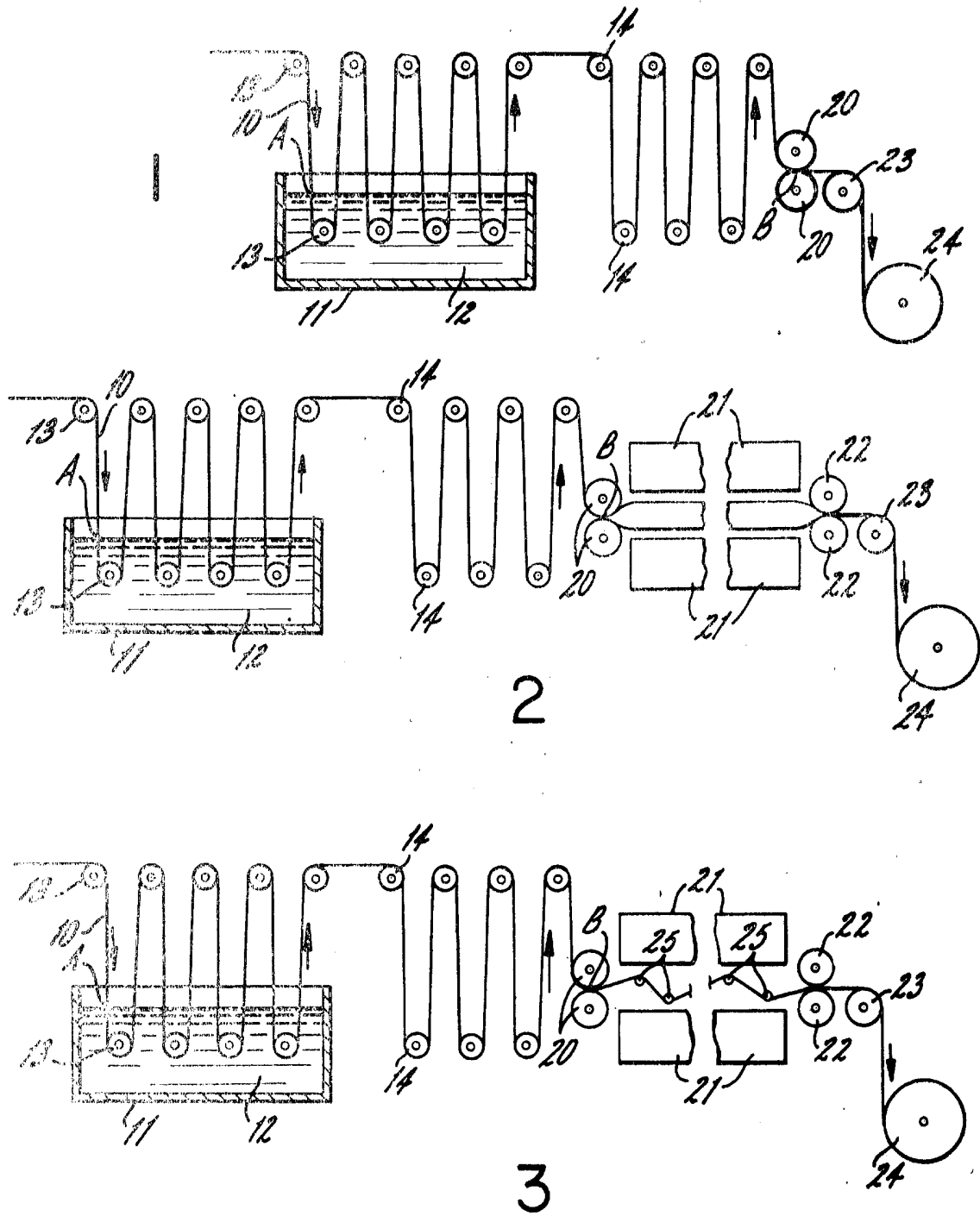
7. Způsob výroby trubicového potravinového obalu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na obal vytvořený z celulózy nanese kapalným kouřem ochuzeným o dehet v množství vytvářejícím obal opatřený povlakem kapalného kouře ochuzeného o dehet, který poskytuje obalu absorpční index alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm a extrakt kapalného kouře o 60% absorpčnosti při vlnové délce 210 nm, vztaženo na absorpční povlaku shodného kapalného kouře obsahujícího de-

het o vhodném absorpčním indexu, jako má trubicový potravinový obal upravený kapalným kouřem ochuzeným o dehet, přičemž kapalným kouřem ochuzeným o dehet se s výhodou nanese na vnější povrch obalu a popřípadě se na vnitřní povrch obsahu nanese povlak usnadňující loupateľnost.

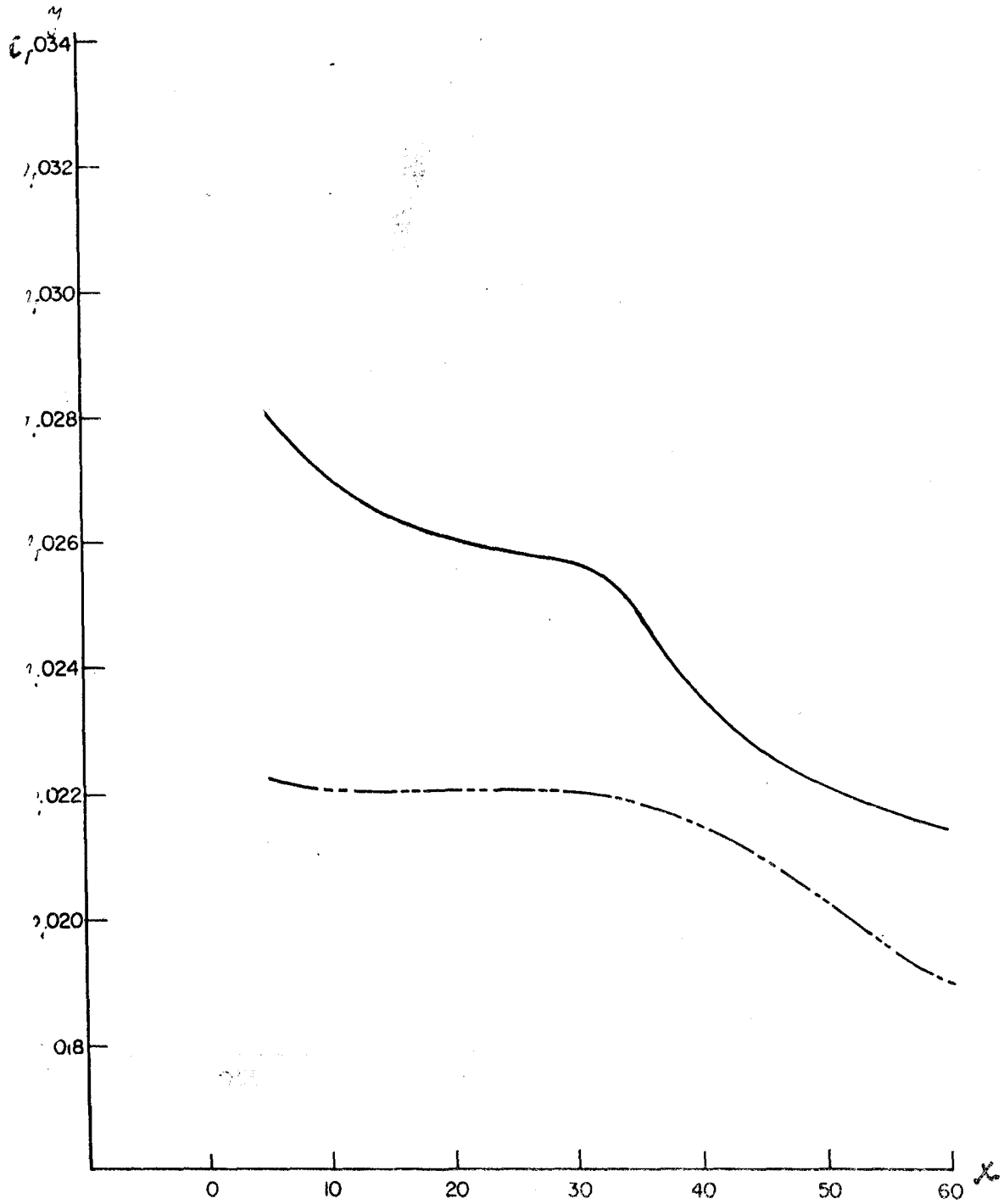
8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se na obal tvořený celulóзовou složkou, která je zvlhčena vodou nebo je suchá, bez

vláknitého vyztužení nanese kapalným kouřem ochuzeným o dehet s celkovým obsahem kyseliny alespoň 10 % hmot. v množství vytvářejícím obal poskytující absorpční index alespoň 0,2 při vlnové délce 340 nm, přičemž povlak kapalného kouře ochuzeného o dehet má hodnotu zákalu do 80 % hodnoty zákalu pro stejný obsah s povlakem kapalného kouře obsahujícího dehet.

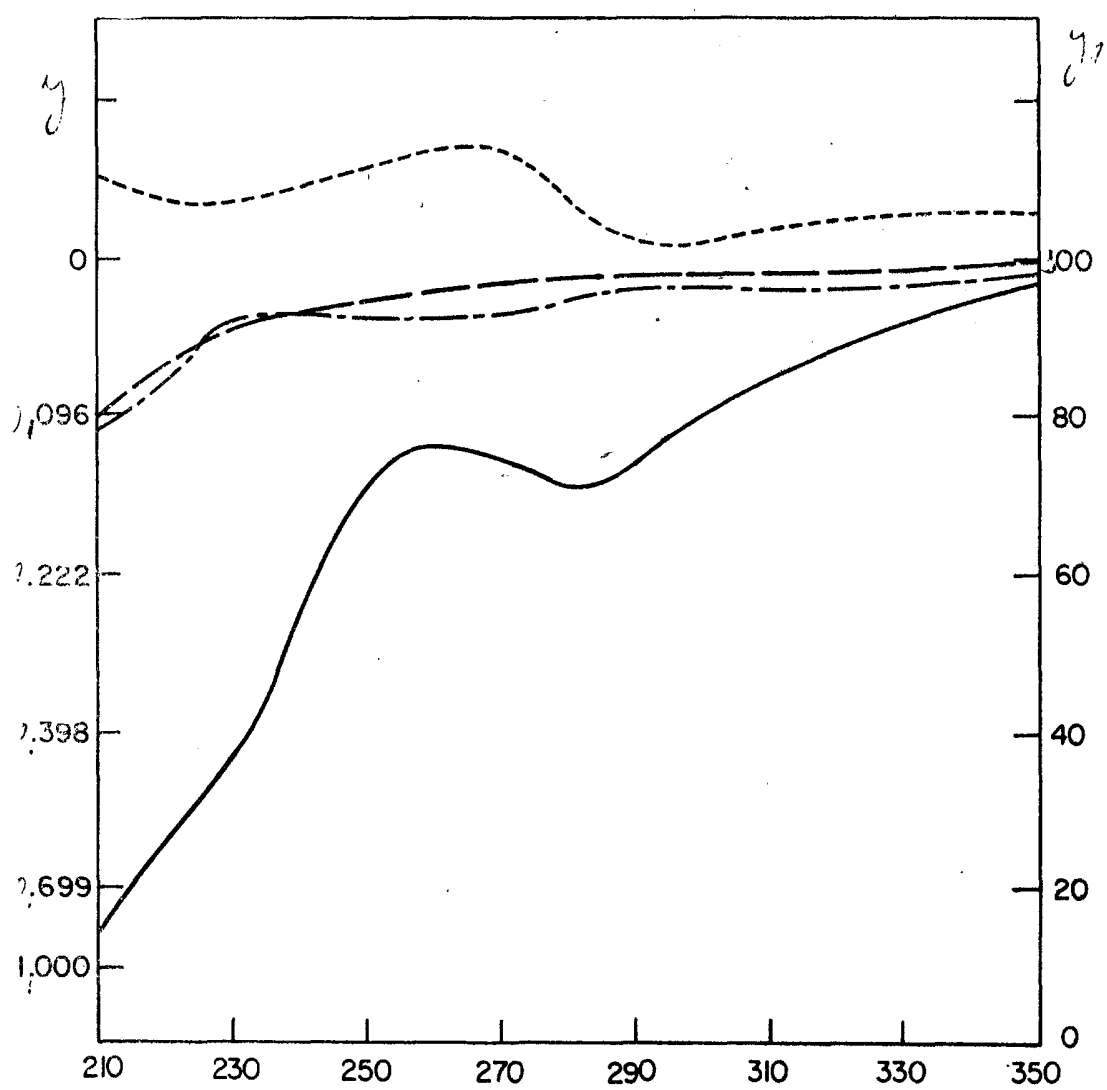
7 listů výkresů



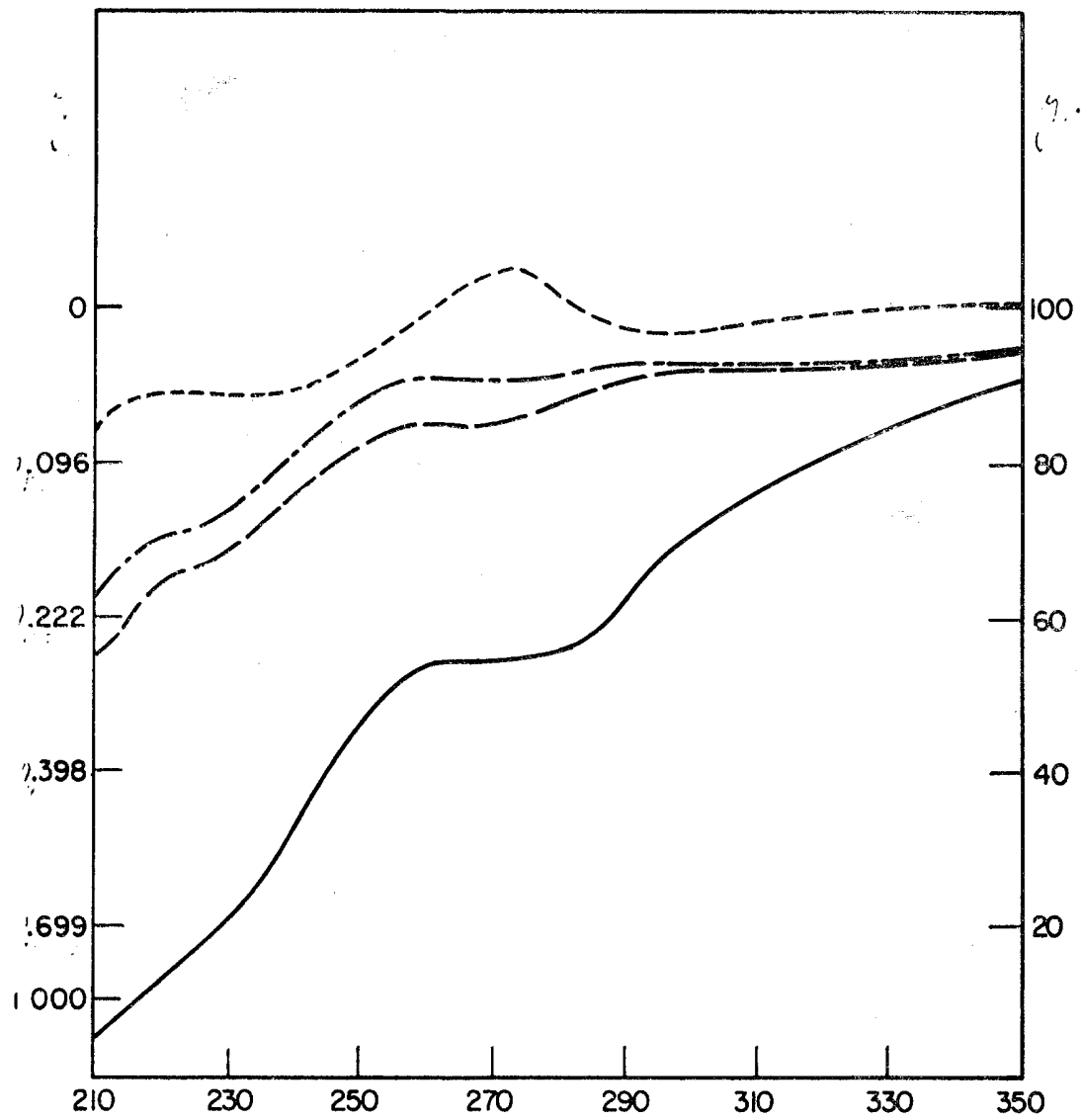
4



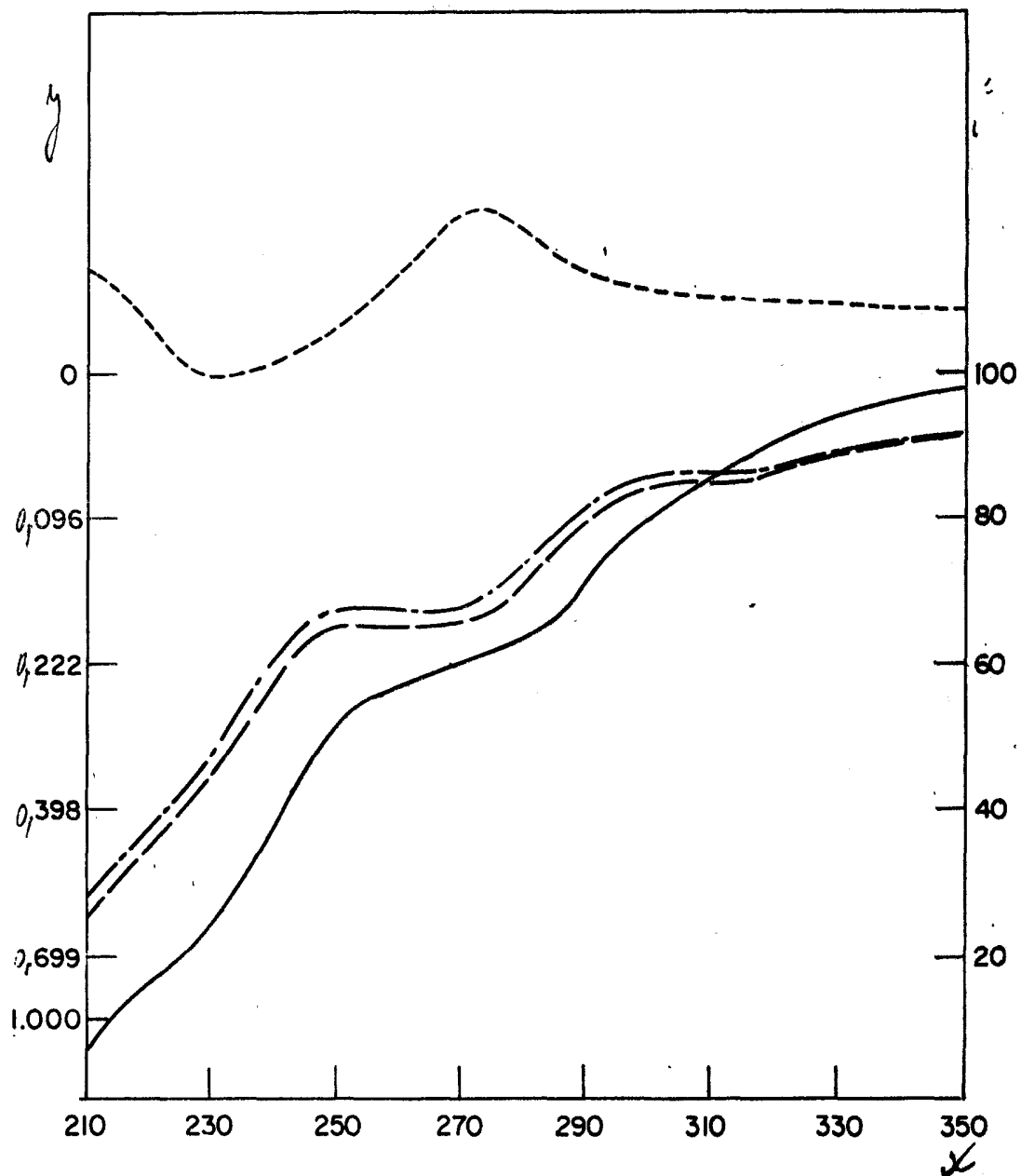
5

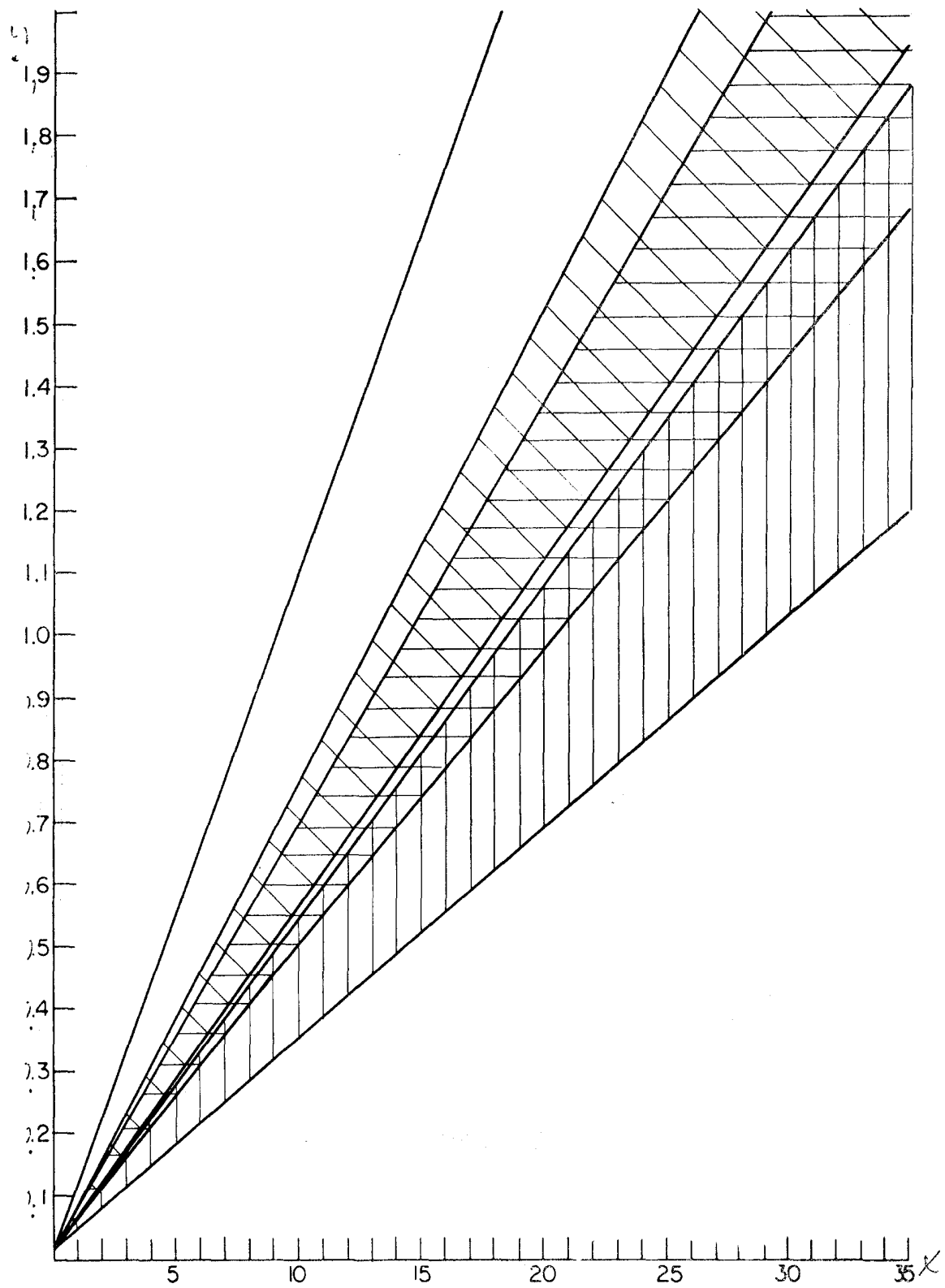


6

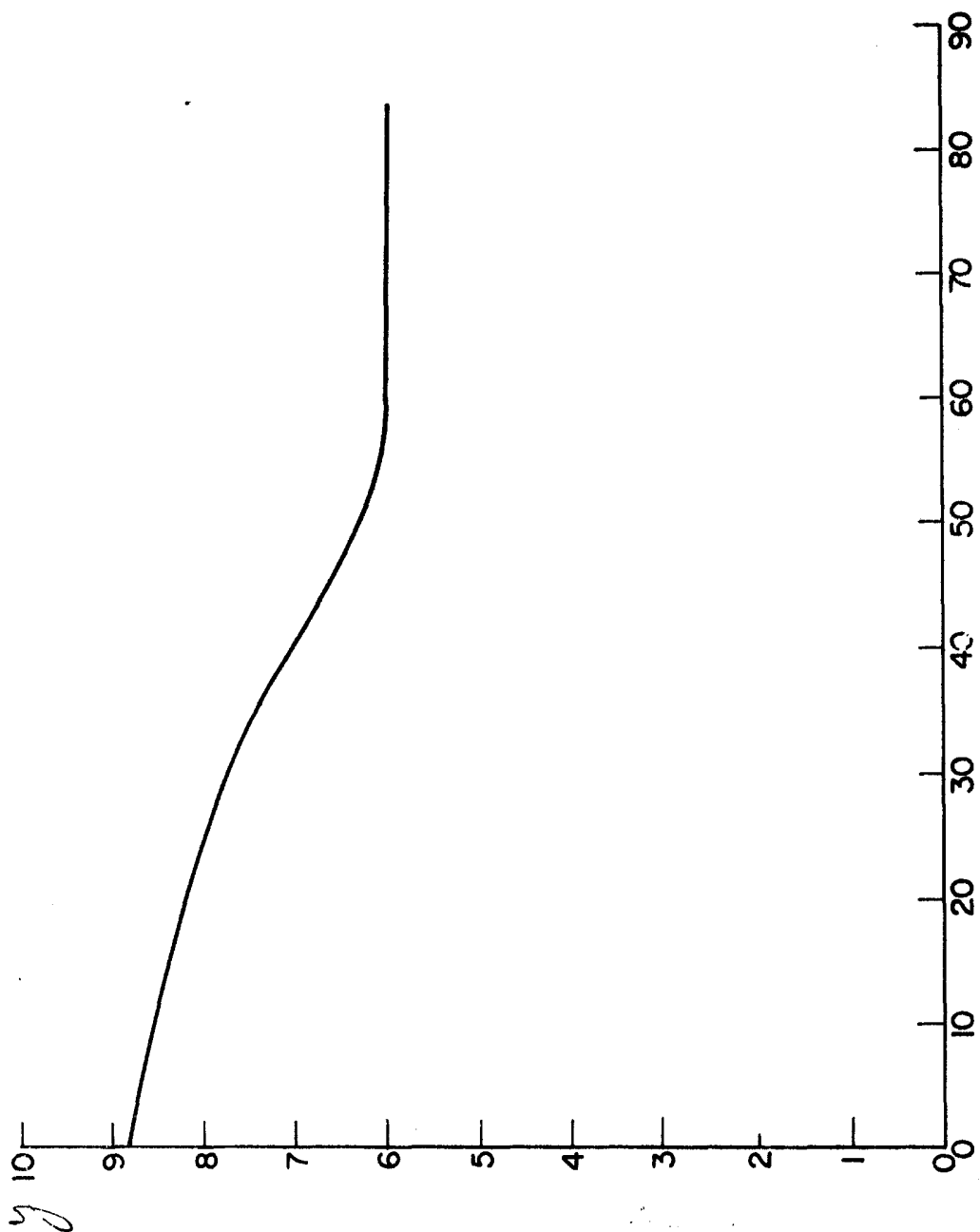


7





9



O P R A V A

k PVP č. 249 125 (51) Int. Cl.⁴ A 22 C 13/00

Správné číslování stránek je:

za stranou 35 — 36 následuje strana 39 — 40.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
