(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **162567 B**

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: **0635/84**

(22) Indleveringsdag: **13 feb 1984**

(41) Alm. tilgængelig: **15 aug 1984**

(44) Fremlagt: **18 nov 1991**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **14 feb 1983 US 466302**

(51) Int.Cl.[5] **A 22 C 13/00**
A 23 L 1/272
A 23 B 4/048
A 23 L 1/232

(71) Ansøger: ***Viskase Corporation; a corporation of the Commonwealth of Pennsylvania 6855 West 65th Street; Chicago; Illinois 60638, US**

(72) Opfinder: **Myron Donald *Nicholson; US, Herman Shin-Gee *Chiu; US**

(74) Fuldmægtig: **Lehmann & Ree A/S**

(54) **Middel og fremgangsmåde til behandling af celluloselevnedsmiddelhylstre til forhindring af misfarvning af disse samt celluloselevnedsmiddelhylstre behandlet hermed**

(56) Fremdragne publikationer

———

(57) Sammendrag:

635-84

En fremgangsmåde til forhindring af dannelsen af misfarvning og sorte pletter på et celluloselevnedsmiddelhylster, der er behandlet med en væskeformig røgopløsning, som hidrører fra naturligt træ og indeholder røgfarve-, røgaroma- og røgsmagsbestanddele, omfatter, at levnedsmiddelhylsteret kontaktes med et middel, der er i stand til at forhindre den progressive oxidation af metaller.

DK 162567 B

Opfindelsen angår levnedsmiddelhylstre, der indeholder væskeformig røg, og navnlig angår den celluloselevnedsmiddelhylstre, som er blevet behandlet således, at dannelsen af sorte pletter på cellulosehylstre, der indeholder væskeformig røg, forhindres.

Overfladeudseende, lugt og smag er vigtige faktorer for den kommercielle og forbrugsmæssige accept af tilberedte kødprodukter, og et fælles træk ved de fleste af den slags produkter er anvendelsen af "røgning" til at bibringe produkterne karakteristisk smag, aroma og farve. "Røgningen" af levnedsmiddelprodukter er almindeligvis blevet udført ved at udsætte levnedsmiddelproduktet for en virkelig kontakt med røg i gas- eller tågeform. Sådanne røgnings-processer er imidlertid ikke blevet anset for fuldstændigt tilfredsstillende af forskellige grunde, herunder ineffektivitet og mangel på ensartethed ved røgnings-operationen. På grund af de erkendte mangler anvender mange kødkonservesfabrikanter nu forskellige typer vandige opløsninger af fra træ stammende røgbestanddele, som almindeligvis benævnes "flydende eller væskeformige røgopløsninger", ved behandlingen af mange typer kød- og andre levnedsmiddelprodukter.

Påføringen af "væskeformige røgopløsninger" på kødprodukter udføres almindeligvis på flere forskellige måder, herunder besprøjtning eller dypning af et indesluttet levnedsmiddelprodukt under dets tilberedning, men dette er ikke helt tilfredsstillende på grund af manglende evne til at behandle det indesluttede produkt ensartet. En anden fremgangsmåde går ud på at inkorporere den væskeformige røgopløsning i selve opskriften, men dette giver ikke altid det ønskede overfladeudseende på grund af fortynding af røgbestanddelene. Inkorporering af røgvæske i selve opskriften nedsætter også kødemulsionens stabilitet og vil påvirke smagen på uheldig måde, hvis der benyttes høje koncentrationer. Påsprøjtning eller dyppepåføring af røgvæske på indesluttede levnedsmiddelprodukter forårsager også uønsket forurening og for levnedsmiddelfabrikanten korrosionsproblemer med udstyret. Desuden har i hylstre indesluttede levnedsmiddelprodukter, der behandles ved påføring af røgvæsken under kommerciel tilberedning, vist sig at give pølser, som er mangelfulde med hensyn til røgfarveensartethed mellem forskellige pølser fra samme fremstillingsparti. Hvad der er endnu mere uønskeligt er den manglende farveensartethed, som ofte forekommer på

overfladen af samme pølse, såsom lyse og mørke striber eller skjolder, ja endog ufarvede pletter, især ved pølseenderne.

Det har vist sig, at hylstre, som kan give et levnedsmiddelprodukt en speciel behandling eller strukturmæssige egenskaber, kan leveres mere ensartet og økonomisk af hylsterfabrikanten. Det ville følgelig være ønskeligt for hylsterfabrikanten at kunne levere et med væskeformig røg imprægneret hylster, som kunne anvendes af levnedsmiddelfabrikanten til at bibringe et levnedsmiddelprodukt røgsmag, -aroma og -farve efter stopning i hylsteret og under tilberedningen ved forhøjet temperatur af det indesluttede produkt.

Væskeformig røg er ofte en opløsning af naturlige trærøgsbestanddele, som er fremstillet ved forbrænding af træ, f.eks. hickory eller ahorn, og indfangning af de naturlige røgbestanddele i et væskeformigt medium, såsom vand. Alternativt kan den væskeformige røg, som skal anvendes, hidrøre fra destruktiv destillation af træ, dvs. nedbrydning eller krakning af træfibre til forskellige stoffer, som destilleres ud af trækulremanensen. Vandige røgvæsker er almindeligvis stærkt sure, sædvanligvis med et pH på 2,5 eller mindre og med en titrerbar aciditet på mindst 3%.

Med betegnelserne "røgfarve-, røgaroma- og røgsmagsbestanddele", som de anvendes i nærværende beskrivelse i forbindelse med væskeformige røgsammensætninger og den med væskeformig røg imprægnerede hylsterartikel ifølge opfindelsen, menes og skal forstås de røgfarvende, -smagsfremkaldende og -aromafrembringende bestanddele, der hidrører fra væskeformige røgopløsninger i deres kommercielt opnåelige form.

Den til fremstilling af artiklen ifølge nærværende opfindelse benyttede væskeformige røg fremstilles ud fra naturlige trærøgsbestanddele. Den væskeformige røgkilde fremstilles almindeligvis ved begrænset forbrænding af løvtræ (eng: hardwood) og absorption af den således frembragte røg i en vandig opløsning under styrede forhold. Den begrænsede forbrænding holder nogle af de uønskelige carbonhydridforbindelser eller tjærestoffer i en uopløselig form og tillader derved fjernelse af disse bestanddele fra den endelige røgvæske. Ved denne fremgangsmåde absorberes således de træbestanddele, som af fabrikanterne af væskeformig røg tidligere er blevet

anset for ønskelige, i opløsningen i et balanceret forhold, og de uønskelige bestanddele kan fjernes. Den resulterende væskeformige røgopløsning indeholder stadig en betydelig koncentration af tjærestoffer, fordi fabrikanterne og brugerne af den væskeformige røg anser de mørktfarvede tjærestoffer for at være nødvendige til at kunne bibringe levnedsmidler røgfarve, -aroma og -smag.

Røgbehandling er ganske kostbar, og det er i kødkonservesindustrien blevet antaget, at til opnåelse af de mørkere røgfarvekarakteristika på overfladen af et kødprodukt må det indesluttede kødprodukt underkastes en mere omfattende behandling med røg. Dette er typisk blevet opnået ved forøgelse af behandlingstemperaturen, kontakttiden eller koncentrationen af den væskeformige røg, hvilket altsammen resulterer i forøgede fremstillingsomkostninger.

De levnedsmiddelhylstre, som er egnet til brug ved den foreliggende opfindelse, er slangeformede hylstre, navnlig slangeformede cellulosehylstre, som er fremstillet ved en hvilken som helst af de inden for det faglige område velkendte metoder. Disse hylstre er almindeligvis fleksible, tyndvæggede, sømløse slanger, der er fremstillet af regenereret cellulose, celluloseethere, såsom hydroxyethylcellulose, og lignende, med et antal forskellige diametre. Også egnet er slangeformede cellulosehylstre, der har et fibrøst forstærkningsvæv indlejret i deres væg, og som almindeligvis kaldes "fibrøse levnedsmiddelhylstre", såvel som cellulosehylstre uden fibrøs forstærkning, der heri betegnes "ikke-fibrøse cellulosehylstre".

Hylstre, der almindeligt er kendt som "tørre lagervarehylstre" kan anvendes ved udøvelse af nærværende opfindelse. Disse hylstre har almindeligvis et vandindhold i området fra 5 til 14 vægt% vand for ikke-fibrøse hylstre og i området fra 3 til 8 vægt% vand for fibrøse hylstre baseret på den samlede vægt af hylsteret, inklusive vandet.

Hylstre, der almindeligt er kendt som "gel-råvarehylstre" er hylstre med højere vandindhold, eftersom de ikke tidligere er blevet tørret, og sådanne hylstre kan også anvendes ved udøvelse af nærværende opfindelse. Gel-råvarehylstre omfatter såvel fibrøse som ikke-fibrøse hylstre.

Ved fremstilling og anvendelse af celluloselevnedsmiddelhylstre er fugtighedsindholdet i hylstrene af væsentlig betydning. Som en ikke-begrænsende illustration kan det anføres, at hylstrene kan rynkes, dvs. sammentrykkes til en tæt komprimeret og foldet form til anvendelse på en stoppemaskine, der afrynker den rynkede "hylsterstav", efterhånden som maskinen stopper det afrynkede hylster. For at lette rynkningsoperationen af fibrøse celluloselevnedsmiddelhylstre uden at beskadige dem er det almindeligvis nødvendigt, at de har et vandindhold i området fra 11% til 26% af den samlede hylstervægt. For at muliggøre stopning af et rynket hylster uden at fremkalde brud på hylsteret under stopningsoperationen kræves rynkede fibrøse hylstre med et gennemsnitligt fugtighedsindhold på mellem 17% og 35%. Den nedre grænse for fugtighedsindholdet er vigtig under stopningen, fordi der har vist sig at fremkomme et uforholdsmæssigt stort antal brud på hylstre med et lavere fugtighedsindhold.

Det er her vigtigt at bemærke, at der med betegnelsen "fugtighedsindhold", som den anvendes i nærværende beskrivelse og de tilhørende krav i forbindelse med cellulosehylsterartikler imprægneret med væskeformig røg ifølge opfindelsen, menes, og medmindre andet er specificeret, skal forstås vægtprocenten af vand eller fugtighed i hylsteret baseret på den totale hylstervægt.

Selv om hylstre af stor størrelse anvendes i flad form til stopningen uden omdannelse til den rynkede stavform, er disse hylstre af stor størrelse temmelig stive i deres tørre lagervareform og blødgøres til stopningsoperationen ved udblødning i vand, sædvanligvis i ca. 1 time, hvilket typisk resulterer i fuld fugtighedsmætning af hylsteret til ca. 60% af den samlede hylstervægt. På grund af denne fuldstændige mætningsudblødning lige før anvendelsen til stopningsoperationer har levering af sådanne flade råvarehylstre med et eller andet forud fastlagt, reguleret frembragt fugtighedsindhold til stopningsoperationer ikke været nødvendig eller endog fordelagtig.

Den senere tids mere udbredte anvendelse af automatisk højhastigheds-højtryksstopningsudstyr til produkter, hvortil der benyttes slangeformede levnedsmiddelhylstre med stor størrelse, og det deraf følgende forøgede behov for sådanne hylstre i rynket form i stedet

for de hidtil benyttede korte, flade længder har fokuseret på og understreget de problemer, der forekommer ved befugtning af disse hylstre ved udblødning lige før anvendelsen. Behovet for en større kontrol med alle aspekter ved fremstillingen og anvendelsen af levnedsmiddelhylstre af stor størrelse har endvidere været og er voksende. F.eks. er ensartetheden af dimensionerne af stoppede levnedsmiddelhylstre og de heri fremstillede levnedsmiddelprodukter blevet et stadig vigtigere kommercielt krav, og hylsterfugtigheden har vist sig at være en faktor til styring af ensartetheden såvel som til imødekommelse af det fortsatte behov for let og økonomisk stopning af hylstrene uden beskadigelse af eller brud på disse, og hvad der er mere vigtigt, at muliggøre stopning af et givet hylster til den af dets fabrikant anbefalede fuldt stoppede størrelse med gennemført nøjagtighed og reproducerbarhed for resultaterne (størrelsesensartethed).

Det har imidlertid vist sig, at rynkede, ikke-fibrøse cellulose-levnedsmiddelhylstre, som er blevet behandlet med væskeformig røg, dvs. hylstre uden fiberforstærkning og med et forholdsvis højt fugtighedsindhold, udvikler mørke misfarvninger ved opbevaring. De mørke misfarvninger betegnes træffende "sorte pletter". Disse sorte pletter repræsenterer i tidens løb, f.eks. efter ca. 3 måneder, svækkede områder i levnedsmiddelhylstrene, som er tilbøjelige til dannelse af småhuller under påvirkning af spændinger og til frembringelse af brud under stopning. Det har vist sig, at disse områder af sorte pletter er kontamineret med højere jernindhold i forhold til klare områder i hylstrene. I de sorte pletters område af hylstrene forekommer filmbeskadigelse i forskellige stadier fra ingen synlig beskadigelse til blæreudskillelser og virkelige huller. Dertil kommer, at lejlighedsvis er der blevet iagttaget overføring af de sorte pletter på hylstrene til levnedsmiddelemulsionen, hvorved levnedsmiddelproduktets æstetiske karakter påvirkes.

Endvidere er der blevet konstateret to hovedtyper af sorte pletter, intense og diffuse. Intense sorte pletter er mørkere og mere koncentrerede og er ofte forbundet med en partikel af fremmed materiale, som synes at fremkalde misfarvningen. Den diffuse type af sorte pletter har intet intenst misfarvningscenter, men fremstår som en generel misfarvning af hylsteret i et særligt område af dette.

Analyse af de intense sorte pletområder indicerer en høj jernkoncentration i det umiddelbare pletområde. I sammenligning hermed viser analyse af diffuse misfarvningsområder meget lidt forøget jernkoncentration.

Det har ved vandsprængnings- og stopningsfunktionsprøver vist sig, at hylsteret nedbrydes i området med den sorte plet efter ca. 3 måneders opbevaring, således at der frembringes et potentiel for brud, enten under hylsterets opbevaring eller sidenhen under stopningen. Selv om de sorte pletter er synlige i fibrøse hylstre med højt fugtighedsindhold, forekommer brud ikke så almindeligt som i ikke-fibrøse hylstre på grund af den indbyggede styrke, der er tilvejebragt af det fibrøse forstærkningsvæv.

Forskellige forsøg er blevet gjort på at forhindre dannelsen af sorte pletter på levnedsmiddelhylstre behandlet med væskeformig røg. Disse forsøg har omfattet husførelse under anvendelsen af de forskellige trin af mekanisk behandling, såsom under rynkning af hylsteret, og rensning af den tilsatte glycerin ved submikronisk filtrering. Disse forsøg på at undgå eller minimere jernforureningen har frembragt forbedringer med hensyn til en reduktion af dannelsen af sorte pletter under opbevaring af hylstre, der er behandlet med væskeformig røg, men de har ikke tilvejebragt fuldstændig tilfredsstillende resultater, såsom en fuldstændig eliminering af deres dannelse. Der er derfor fortsat behov for en fremgangsmåde og en sammensætning til forhindring af dannelsen af sorte pletter på levnedsmiddelhylstre, der er behandlet med væskeformig røg, og for at overvinde ovennævnte ulemper.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der tilvejebragt en fremgangsmåde og en sammensætning til forhindring af dannelsen af misfarvninger og sorte pletter på levnedsmiddelhylstre, der er behandlet med væskeformig røg, hvilken fremgangsmåde omfatter, at der i hylstrene inkorporeres et middel, der formår at forhindre den gradvise oxidation af metaller. Jern oxideres f.eks. let til ferristadiet. I et aspekt af den foreliggende opfindelse kan et metal, såsom jern i form af ferriionen, Fe^{+3}, imidlertid gøres ikke-reaktivt over for forbindelser, som forekommer i den væskeformige røg, med forskellige reduktionsmidler, såsom hydrogensulfid,

svovldioxid og natriumhydrogensulfit.

I en anden udførelsesform for nærværende opfindelse kan et metal, såsom ferriionen, Fe^{+3}, gøres ikke-reaktiv over for de forbindelser, der forekommer i hylstre, som er behandlet med væskeformig røg, ved dannelse af uopløselige metalkomplekser ved forening med midler, såsom phosphater, polycarboxylsyrer og deres salte samt aminer og deres salte. De dannede uopløselige metalkomplekser indkapsler i det mindste delvis eller danner en skorpe på metalpartiklerne, hvorved yderligere oxidation af metallerne afbrydes. Det har vist sig, at de dannede uopløselige metalkomplekser tilvejebringer et barrierelag mellem metalpartiklen og hylsteret, hvorved hylsteret beskyttes mod oxidationsvirkningerne af metallet.

Mere specielt har det vist sig, at forhindringen af dannelsen af sorte pletter og misfarvning på levnedsmiddelhylstre, der er behandlet med væskeformig røg, kan tilvejebringes ved tilsætning af en koordinationsforbindelse, der er udvalgt fra gruppen bestående af chelateringsmidler og sekvesteringsmidler. Koordinations- eller kompleksforbindelser har evnen til at forene sig med metaller, metalioner og visse ikke-metalliske ioner under dannelse af stabile komplekser. Det har vist sig, at chelateringsmidler kan anvendes heri til inaktivering af metalioner og til undertrykkelse af katalytiske reaktioner, såsom mellem ferriioner og phenoliske bestanddele i de væskeformige røgsammensætninger. Chelateringsmidler kan generelt deles i to klasser, i afhængighed af om de danner vandopløselige chelater, eller de danner chelater, der præcipiterer. Førstnævnte benævnes almindeligvis sekvesteringsmidler og anvendes, når forekomsten af frie hydratiserede metalioner anses for uheldig. Effektiv fjernelse af metal kræver generelt, at metalchelatets stabilitetskonstant er stor, dvs. at koncentrationen af metalioner i ligevægt med chelateringsmidlet er meget lille. Forbindelser, der er i stand til at binde metalioner på en sådan måde, at de ikke længere udviser deres normale reaktioner i nærværelse af præcipiteringsmidler, er derfor kendt som sekvesteringsmidler eller sekvestranter.

Det har nu vist sig, at ikke alle sekvesterings- og chelateringsmidler er effektive til nærværende opfindelse. Kommercielt

erhvervelige sekvesterings- og chelateringsmidler er generelt klassificerede som enten organiske materialer eller uorganiske materialer. De kondenserede polyphosphater er de mest udbredt anvendte af de uorganiske sekvesterings- og chelateringsmidler. Typiske kondenserede phosphater, der er egnet til anvendelse til den foreliggende opfindelse, omfatter pyrophosphater, metaphosphater, såsom hexametaphosphat, og tripolyphosphater. Af de organiske sekvesterings- og chelateringsmidler, der er egnede til anvendelse til den foreliggende opfindelse, er aminopolycarboxylsyrer og deres salte, såsom ethylendiamintetraeddikesyre (EDTA), og hydroxycarboxylsyrer og deres salte, såsom citronsyre og vinsyre, særligt værdifulde. Andre nitrogenholdige carboxylsyrer, såsom nitriltrieddikesyre, kan anvendes som sekvesteringsmiddel, men deres metalchelater er mindre stabile end dem af EDTA.

Opfindelsen skal i det følgende nærmere beskrives under henvisning til tegningen, hvor:

fig. 1 er et mikrofotografisk billede af en hylstervæg forstørret 200 gange,

fig. 2 er et mikrofotografisk billede af et snit i hylstervæggen i fig. 1 forstørret 2000 gange,

fig. 3a er et mikrofotografisk billede af et snit i hylstervæggen i fig. 1 forstørret 4000 gange,

fig. 3b er et mikrofotografisk billede af snittet i hylstervæggen i fig. 3a forstørret 6000 gange,

fig. 4a er et mikrofotografisk billede af et snit i hylstervæggen i fig. 1 forstørret 200 gange,

fig. 4b er et mikrofotografisk billede af snittet i hylstervæggen i fig. 4a forstørret 480 gange,

fig. 4c er et mikrofotografisk billede af snittet i hylstervæggen i fig. 4a forstørret 1000 gange,

fig. 4d er et mikrofotografisk billede af snittet i hylstervæggen i fig. 4a forstørret 2000 gange,

fig. 5 viser en standardabsorbanskurve til bestemmelse af phosphatindholdet i cellulosehylstre,

fig. 6 er et mikrofotografisk billede af et snit i en hylstervæg forstørret 500 gange og visende jernpartikler herpå,

fig. 7 er et mikrofotografisk billede af snittet i hylstervæggen i fig. 6 forstørret 100 gange, og hvorfra jernpartiklen er blevet fjernet, således at hylsternedbrydningen er synlig,

fig. 8 er et mikrofotografisk billede af et snit i en hylstervæg forstørret 200 gange og visende en af phosphat indkapslet jernpartikel på denne, og

fig. 9 er et mikrofotografisk billede af snittet i hylstervæggen i fig. 8 forstørret 100 gange, og hvorfra den indkapslede jernpartikel er blevet fjernet, uden at der ses nogen hylsternedbrydning.

De mikrofotografiske billeder i fig. 1 til fig. 4d viser varierende grader af hylstervægsbeskadigelse under en jernpartikel, som primært findes i centret af en sort plet. I fig. 1 er ingen hylstervægsbeskadigelse synlig, og filmkontinuiteten er ikke blevet ødelagt. På fig. 2 er de indledende stadier af hylsterbeskadigelse synlige. Specielt indicerer revnerne eller spalterne, at filmkontinuiteten er blevet brudt, og hylstersvækkelse vil være resultatet. Som tidligere anført, er fig. 2 et billede af hylstervæggen i fig.1 forstørret 2000 gange.

Fig. 3a og fig. 3b er mikrofotografiske billeder af et snit i hylstervæggen i fig. 1 forstørret 4000 gange henholdsvis 6000 gange. I fig. 3a og fig. 3b er hylstervægsbeskadigelsen klart synlig, som det fremgår af fraværet af det udvendige lag af hylstervæggen, der øjensynligt er blevet destrueret under misfarvningsreaktionen, og derved blotlægge den indvendige svampede struktur i hylsteret.

Fig. 4a, fig. 4b, fig. 4c og fig. 4d er mikrofotografiske billeder

af et snit i hylstervæggen i fig. 1 forstørret 200 gange, 480 gange, 1000 gange henholdsvis 2000 gange. På disse figurer er hylstervægsbeskadigelsen gradvis mere synlig, idet det ydre lag af hylstervæggen øjensynligt er blevet destrueret og derved blotlægger den indvendige svampede struktur i hylsteret.

Fig. 5 er omtalt nærmere heri i forbindelse med eksemplerne.

Fig. 6 er et mikrofotografisk billede af et snit i en hylstervæg forstørret 500 gange og visende en jernpartikel i kontakt med hylstervæggen. Fig. 7 er et mikrofotografisk billede af snittet i hylstervæggen i fig. 6 forstørret 100 gange, og hvorfra den i fig. 6 viste jernpartikel er blevet fjernet. Den i fig. 6 og 7 afbildede hylstervæg var blevet behandlet med væskeformig røg hidrørende fra en styret forbrænding af naturligt træ og opbevaret i ca. 3 måneder, da disse mikrofotografier blev taget. Den i fig. 6 og 7 afbildede hylstervæg er ikke blevet behandlet med et middel til forhindring af dannelse af misfarvning eller sorte pletter på den. Som det ses af fig. 7, var hylstervæggen tydeligt beskadiget, da jernpartiklen blev fjernet fra hylstervæggen efter ca. 3 måneders opbevaring, som det fremgår af de talrige revner og spalter i væggen.

Fig. 8 er et mikrofotografisk billede af et snit i en hylstervæg forstørret 200 gange og visende en jernpartikel på denne, hvilken jernpartikel er blevet indkapslet af phosphat ifølge den foreliggende opfindelse.

Fig. 9 er et mikrofotografisk billede af snittet i hylstervæggen i fig. 8 forstørret 100 gange, og hvorfra den indkapslede jernpartikel, der er vist i fig.8, er blevet fjernet. Den i fig. 8 og fig. 9 afbildede hylstervæg var blevet behandlet med væskeformig røg hidrørende fra en styret forbrænding af naturligt træ og tillige behandlet med ca. 0,077 mg phosphat pr. cm^2 hylstervæg, hvilke behandlingsmidler var blevet påført hylsteret under et rynkningstrin. Det således behandlede hylster var blevet opbevaret i ca. 3 måneder, da disse mikrofotografier blev taget. Det kan af fig. 9 ses, at da den i fig. 8 viste phosphatindkapslede jernpartikel blev fjernet fra hylstervæggen efter ca. 3 måneders opbevaring, viste hylstervæggen ingen tegn på beskadigelse.

Ifølge den foreliggende opfindelse har mange metaller vist sig at reagere med røgopløsningskomponenter i et fugtigt hylsters miljø. Disse metaller omfatter jern, kobber, zink, nikkel, rustfrit stål med et forholdsvis højt carbonindhold, Monel, Hastalloy og mangan. Eksempler på ikke-reaktive metaller omfatter tin, aluminium og krom. I de fleste kommercielle omgivelser vil kontaminanten være jern. Det antages, at førnævnte sorte pletter primært er et resultat af jernioner, der reagerer med phenoliske forbindelser, som forekommer i den væskeformige røgopløsning, og de sorte pletter udvikles under opbevaring af hylstrene under fugtige forhold. Jernkilden antages at være kontaminering fra de forskellige hylsterfremstillings-behandlingsmaskiner. Det antages, at mekanismen i den sorte plet indebærer en reaktion af Fe^{+3}-ioner med phenoler, som forekommer i den væskeformige røgopløsning, og frembringer det sortfarvede kompleks. Det vil sige, så længe jernet forekommer i sin elementære tilstand, Fe", danner det ikke sorte pletter. Når jernet oxideres til Fe^{+3}-stadiet, begynder Fe^{+3}-ionerne at migrere ind i hylsteret og reagere med phenoler, som forekommer her, under dannelse af sorte pletter. Når Fe^{+3}-ionerne bindes i en uopløselig form, gøres de uomsættelige med phenolforbindelserne i den væskeformige røg, hvormed hylsteret er behandlet, og danner ikke sorte pletter. Én mekanisme går ud på, at jernpartiklerne indkapsles med et uopløseligt salt, efterhånden som ferriionerne dannes.

I ét aspekt af den foreliggende opfindelse har det vist sig, at tilsætningen af et phosphatradikal, såsom et af et monobasisk phosphat eller et dibasisk phosphat, til en væskeformig røgopløsning i en mængde på mellem 3 vægt% og 20 vægt%, fortrinsvis mellem 7 vægt% og 12 vægt%, baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning, og behandling af levnedsmiddelhylsteret med den væskeformige røgopløsning, der indeholder phosphatsaltet, effektivt forhindrer dannelsen af sorte pletter og misfarvninger på det behandlede hylster. Når andre inhiberingsmidler anvendes, såsom koordinationsforbindelserne, bør den tilstedeværende mængde være på fra 1 vægt% til 20 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning. Det har vist sig, at tilstedeværelsen af inhiberingsmiddel har en tendens til at indkapsle de metalliske kontaminantpartikler og derved forhindre den ioniske diffusion tilstrækkeligt til at undertrykke en reduktions-oxidationsreaktion af metallet med de

phenoliske komponenter i røgopløsningen og cellulosen i levnedsmiddelhylsteret.

I et andet aspekt af den foreliggende opfindelse har det vist sig, at påføring af mellem 0,015 og 0,77 mg af de heri omhandlede inhiberingsmidler pr. cm^2 af hylstervæggen af et levnedsmiddelhylster effektivt forhindrer dannelsen af sorte pletter og misfarvninger på de behandlede hylstre. Ved denne udførelsesform kan midlet, der hæmmer mørke pletter og misfarvning, påføres hylstervæggen forud for, under eller efter behandling af hylsteret med den væskeformige røgsammensætning. Det foretrækkes imidlertid, at hæmningsmidlet påføres hylstervæggen, efter at hylsteret er blevet behandlet med en væskeformig røgsammensætning, og dette kan opnås under hylsterrynkningsoperationen ved tilsætning af hæmningsmidlet til en rynkningsopløsning, som sædvanligvis anvendes i forbindelse med rynkningen.

Den væskeformige røgopløsning, der anvendes i forbindelse med den foreliggende opfindelse, er fortrinsvis en, som hidrører fra en styret forbrænding af træ. Typiske, kommercielt opnåelige, væskeformige trærøgsopløsninger, som kan anvendes i forbindelse med den foreliggende opfindelse, er anført i tabel A sammen med deres syre- og totale tørstofindhold.

TABEL A

Kommercielt opnåelige trærøgsvæsker

Fabrikantens betegnelse	Totalt syreindhold (d) (vægt%)	Totalt tørstof (vægt%)
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	ikke angivet
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, Alsip, IL.

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

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

(d) Også angivet som "total aciditet".

I én udførelsesform har den til udøvelse af nærværende opfindelse anvendte ubehandlede væskeformige røgsammensætning et totalt syreindhold på mindst 6 vægt% og mest fortrinsvis et totalt syreindhold på mindst ca. 9 vægt%. Totalsyreindholdet er et kvalitativt mål for tjæreindholdet i og farvningsevnen af trærøgsvæsker, og det er et mål, der anvendes af fabrikanterne. Generelt betyder et højere totalsyreindhold et højere tjæreindhold. Det samme gælder total tørstofindholdet i røgvæsken. De procedurer, der anvendes af trærøgsvæskefabrikanterne til bestemmelse af totalsyreindholdet (total aciditet) og total tørstofindhold, er som følger:

Bestemmelse af totalsyreindhold i røgvæske

1. Afvej nøjagtigt 1 ml røgvæske (om nødvendigt filtreret) i et 250 ml bærer.

2. Fortynd med ca. 100 ml destilleret vand og titrer med 0,1N standard-NaOH til et pH på 8,15 (pH-meter).

3. Beregn totalsyreindholdet som vægt% eddikesyre under anvendelse af følgende formel:

1 ml 0,1000 N NaOH = 6,0 mg HAc

Bestemmelse af totaltørstofindhold

1. Afpipetter ca. 0,5 ml røgvæske på en tarer-vejet 6 cm aluminiumfugtighedsskål, der er forsynet med et tørret Whatman No.40 filterpapirskive, og vej nøjagtigt. Røgvæsken bør være klar, og filtrering anvendes til at sikre denne betingelse.

2. Der tørres i to timer ved 105°C i en ovn med tvungen ventilation eller i 16 timer ved 105°C i en konventionel ovn.

3. Der afkøles til stuetemperatur i en desiccator og vejes.

4. Totalfaststof beregnes som vægtprocent af røgvæsken.

Den væskeformige røgsammensætning, der anvendes ved nærværende

opfindelse, kan også indeholde andre ingredienser, som det kan være hensigtsmæssigt at anvende til behandling af et slangeformet levnedsmiddelhylster, på hvilket røgbestanddelene påføres, som f.eks. glycerin, der kan anvendes som blødgørings- og befugtningsmiddel. Visse ingredienser, såsom propylenglycol, kan tilsættes med flere formål for øje, f.eks. som et blødgøringsmiddel, et befugtningsmiddel og et antimycotisk middel.

Andre ingredienser, som normalt anvendes ved fremstilling af eller til yderligere behandling af levnedsmiddelhylstre, som f.eks. skrælbarhedsfremmende midler og mineralolie, kan om ønsket også forekomme. Især kan midler til forbedring af skrælbarhed af fibrøse hylstre fra levnedsmiddelprodukter som skinker og pølser, f.eks. oksekødsrullepølser, kalkunkødsrullepølser, bolognepølser o.l., eventuelt påføres den indvendige overflade af hylstrene inden eller efter behandlingen med væskeformig røg ved fremgangsmåden ifølge nærværende opfindelse og inden eller under rynkning. Sådanne skrælbarhedsfremmende midler omfatter, men er ikke begrænset til methylcellulose, carboxymethylcellulose og andre vandopløselige celluloseethere, hvis anvendelse er beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 3.898.348, "Aquapel®", der er et varemærke for et produkt fremstillet af Hercules Inc., og som omfatter alkylketendimerer, hvis anvendelse er yderligere beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 3.905.397, samt "Quilon®", der er et varemærke for et produkt fremstillet af E.I. DuPont de Nemours Co., og som omfatter fedtsyrechromylchlorider, hvis anvendelse er beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 2.901.358.

Det skrælbarhedsfremmende middel kan påføres den indvendige overflade af de slangeformede, fibrøse hylstre ved anvendelse af en hvilken som helst af et antal velkendte fremgangsmåder. Det skrælbarhedsfremmende middel kan således f.eks. indføres i det slangeformede hylster i form af en "slynge" af væske på en måde, der f.eks. er beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 3.378.379. Når hylsteret fremføres forbi væskeslyngen, belægges den indvendige overflade af hylsteret. Alternativt kan det skrælbarhedsfremmende middel påføres den indvendige overflade af hylsteret gennem en hul dorn, hvorover hylsteret fremføres, som f.eks. dornen på en rynkningsmaskine, på en måde svarende til den, der beskrives i

beskrivelsen til US patent nr. 3.451.827.

Det bør også bemærkes, at den med væskeformig røg imprægnerede hylsterartikel ifølge nærværende opfindelse kan være påtrykt et insignium, et varemærke eller en tekst, som det f.eks. er beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 3.316.189.

Den væskeformige røgopløsning, der anvendes ved nærværende opfindelse, kan også omfatte en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning, som er blevet fremstillet ved ekstraktion af en vandig, væskeformig handelsvarerøg med udvalgte, organiske væskesolventer til dannelse af en tjæreberiget, organisk, væskeformig fraktion og en tjæreforarmet, vandig røgvæskefraktion, og adskillelse af den tjæreforarmede, vandige røgvæskefraktion fra den tjæreberigede, organiske væskefraktion. Den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning kan desuden opnås ved tilvejebringelse af en tjæreholdig, væskeformig røgopløsning, delvis neutralisering af røgopløsningen til et pH på mindst ca. 4 til dannelse af en tjæreberiget fraktion og en tjæreforarmet fraktion, idet temperaturen af røgopløsningen under neutralisationen styres til under ca. $40^{o}C$, og adskillelse af fraktionerne til indvinding af den tjæreforarmede fraktion. Den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning kan også opnås ved neutralisering af en tjæreholdig, væskeformig røgopløsning til et pH på mere end 4 og fraskillelse af opløsningen til fjernelse af udfældet tjære fra denne. Desuden kan den væskeformige røgopløsning, som kan anvendes heri, omfatte en koncentreret, væskeformig røgopløsning, der er fremstillet ved koncentration af en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning til en vægt på mellem halvdelen og en femtedel af den oprindelige vægt af den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning ved forskellige midler, såsom ved inddampning. Hvor det er ønsket, kan den væskeformige røgopløsning efter koncentrationen eventuelt neutraliseres til en hvilken som helst ønsket pH-værdi ved en hvilken som helst egnet fremgangsmåde, såsom ved tilsætning af en alkalisk substans, såsom natriumhydroxid, kaliumhydroxid, natriumcarbonat og natriumbicarbonat, til røgopløsningen.

Ifølge den foreliggende opfindelse anvendes den væskeformige røgopløsning til behandling af celluloselevnedsmiddelhylstre til deri at imprægnere tilstrækkeligt med røgvæskekomponenter til at

tilvejebringe et absorptionsindex i dette på mindst ca. 0,15, fortrinsvis mindst ca. 0,4 og mest fortrinsvis mellem 0,4 og 1,0. Ved særlig mørk farve har et imprægneret, fibrøst hylster fortrinsvis et absorptionsindex på mindst 1,5.

"Absorptionsindexet" er et mål for hylsterets evne til at bibringe et indesluttet levnedsmiddelprodukt røgfarve, og i forbindelse med nærværende opfindelse bestemmes det ved følgende procedure:

Absorptionsindex

12,9 cm^2 af det med røgvæske behandlede hylster anbringes i 10 ml methanol. Efter en udblødningstid på 1 time har methanolen ekstraheret alle røgbestanddelene ud af hylsteret, og den ultraviolette absorptionsværdi af den resulterende røgkomponentholdige methanol bestemmes ved 340 nm. Denne værdi defineres som absorptionsindexet for hylsteret. En bølgelængde på 340 nm blev valgt, fordi spektroskopiske målinger af mange ekstrakter af væskeformig røg fra røgbehandlede hylstre indicerede størst korrelation med det påførte røgomfang (røgmængden pr. arealenhed) i dette område.

Når der til en efterfølgende tilberedning ønskes hylstre med høje fugtighedsindhold på op til ca. 40 vægt% vand af den samlede hylstervægt, kan disse hylstre med de høje fugtighedsindhold anvendes uden frygt for dannelse af sorte pletter under normale opbevaringsperioder, dvs. op til ca. 1 år, når der anvendes hylstre imprægneret med røgvæske ifølge nærværende opfindelse. Til opnåelse af det ønskede høje fugtighedsindhold i et hylster med lavt røgfarveniveau for det indesluttede levnedsmiddel bør der fortrinsvis anvendes en kommercielt erhvervelig væskeformig røgopløsning, som har et lavt totalsyreindhold og et lavt totaltørstofindhold. Grunden til denne præference er, at når en væskeformig røgopløsning med højt totalsyreindhold og højt totalfaststofindhold fortyndes med yderligere vand, indtræder der udfældning af tjærestoffer i den vandige, væskeformige røgopløsning. Udfældning af tjærestoffer bør undgås for at forhindre kontaminering af procesudstyr og misfarvning af levnedsmiddelhylstrene.

Fremstillingsfremgangsmåder

Cellulosehylsterartiklen ifølge nærværende opfindelse, som er blevet behandlet således, at dannelsen af sorte pletter og misfarvninger på denne forhindres, kan tilvejebringes ved et antal forskellige fremgangsmåder. Som tidligere omtalt kan hæmningsmidlet sættes til en væskeformig røgsammensætning, opløses i denne og blandingen påføres hylsteret. I en anden udførelsesform kan en opløsning eller en dispersion af det misfarvningshæmmende middel fremstilles og påføres hylsteret, enten inden eller efter påføring af den væskeformige røgsammensætning på hylsteret. I en foretrukken udførelsesform kan det misfarvningshæmmende middel påføres et røgbehandlet hylster under rynkning af hylsteret, såsom ved tilsætning af inhiberingsmidlet til en rynkningsopløsning. I en foretrukken udførelsesform kan inhiberingsmidlet påføres den udvendige overflade af hylsteret, eller det kan påføres den indvendige overflade af hylsteret sammen med en rynkningsopløsning, der indeholder midler til fremme af hylsterets rynkbarhed og skrælbarhed.

Mere specielt kan den med væskeformig røg behandlede, fibrøse hylsterartikel ifølge nærværende opfindelse fremstilles ifølge fremgangsmåden, der er beskrevet i beskrivelsen til US patentansøgning nr. 301.276, indleveret 11. sept. 1981. Det er deri beskrevet, at en fra træ hidrørende røgvæske kan imprægneres i et cellulosehylster ved at tilvejebringe et cellulosehylster i flad form og bevæge hylsteret gennem en røgvæskebelægningszone, hvor i det mindste én ydre overflade af det flade hylster kontaktes med røgvæsken under forhold, der er i stand til at belægge men ikke imprægnere hylstervæggen. Det med røgvæsken belagte, flade hylster bevæges derpå fra belægningszonen til en opvindingszone, hvor det opvindes til en roterende rulle af overliggende lag under forhold, der er i stand til at indfange røgvæskebelægningen mellem mod hinanden grænsende lag af hylster i rullen. Den med røgvæske belagte hylsterrulle roteres under sådanne forhold, at i det mindste en del af røgvæsken imprægnerer hvert lag eller hver væg i hylsteret. Ved denne fremgangsmåde kan det hylstermisfarvningshæmmende middel opløses i røgvæskesammensætningen og påføres hylsteret samtidig med røgopløsningen.

En foretrukken fremgangsmåde til fremstilling af den med røgvæske behandlede cellulosehylsterartikel ifølge nærværende opfindelse er beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 4.356.218. Deri er beskrevet både et apparat og en fremgangsmåde til belægning af den udvendige væg af en kontinuert, oppustet, fleksibel slange, der bevæger sig i længderetningen, med en væskesammensætning. Hvad angår apparatet i dette patentskrift, er der tilvejebragt to fleksible og fjedrende organer, som hver er i kontakt med den udvendige væg af en oppustet, fleksibel slange gennem åbninger i disse organer, hvilke åbninger har en ganske lidt mindre diameter end diameteren af den oppustede, fleksible slange, der i længderetningen passerer gennem åbningerne. Det første organ styrer fordelingen af en væskeformig belægningssammensætning på den udvendige væg af slangen. Det andet organ, der er roterbart omkring slangens akse, udjævner den påførte væske på den udvendige væg af slangen under frembringelse af en film af ensartet tykkelse. Hvad angår fremgangsmåden ifølge patentskriftet, bevæges en oppustet, fleksibel slange kontinuerligt i en længderetning langs en lige linie, der fører gennem en åbning i et første organ, som tilføres en væskeformig belægningssammensætning. Der opretholdes en gnidende kontakt med åbningsranden i det første organ, således at væsken fordeles rundt om den oppustede slanges ydervæg. Slangen passerer derefter gennem en åbning i et andet organ, som roterer omkring sin centerlinieakse. Der opretholdes gnidende kontakt med åbningsranden af det andet organ, der udjævner væskebelægningen som en kontinuer film af ensartet tykkelse på slangeydervæggen.

En anden egnet fremgangsmåde til påføring af røgvæske på den ydre hylsteroverflade er rullepåføring, dvs. påtrykning af en film af røgvæske på i det mindste én overflade af et fladt hylster med en rulle, såsom en "Anilox"-rulle. Ved en sådan operation kan det flade hylster belægges på den ene side eller på begge sider. Endnu en fremgangsmåde til påføring af røgvæsken på hylsteroverfladen er at sprøjte væsken på i det mindste én hylsteroverflade.

Alle de ovenfor beskrevne røgvæskeimprægneringsfremgangsmåder omfatter almindeligvis ekstern behandling af hylsteroverfladen. Behandlingen kunne også være intern, som f.eks. ved "slynge"-påføring.

Yderligere en mulighed til påføring af røgvæsken er en enten indvendig eller udvendig påsprøjtning under rynkning af cellulosehylsteret til stavform. En vanskelighed ved denne metode er undgåelse af uensartethed i den røgbelagte, rynkede stav. Under antagelse af at røgvæsken påføres ensartet, må der drages omsorg for, at det ensartede mønster ikke ødelægges af hylsteroverfladebevægelsen under rynkning og stavsammentrykning. Det bør bemærkes, at røgvæsken, som påføres hylsteroverfladen, hvadenten den påføres eksternt eller internt, ikke alene forekommer som et overfladelag. Røgfarve-, røgaroma- og røgsmagsbestanddele, som påføres overfladen, trænger ind i hylsterets cellulosestruktur, efterhånden som cellulosen absorberer røgopløsningens fugtighed. Inspektion af et tværsnit af hylstervæggen afslører en farvegraduering på tværs af hylstervæggen, hvor den røgbehandlede overflade har en mørkere farve end overfladen på den modsatte side af hylstervæggen.

Ved valg af fremgangsmåde til røgvæskebehandling bør det tages i betragtning, at glycerinindholdet i cellulosehylstre har tendens til at blive udludet af hylsteret af røgvæsken, hvis hylsteret neddykkes i en dyppetank i et forholdsvis langt tidsrum. Kontakttiden bør derfor være utilstrækkelig til, at der indtræder en udludning af en væsentlig glycerinmængde. Hvor udludning er et problem, når et cellulosehylster neddyppes i en dyppetank i lange tidsrum, bør erstatningsglycerin imidlertid sættes til røgvæsken i dyppetanken til kompensering for udludningstabet.

Røgvæskepåføringsomfang

Den mængde røgbestanddele, som vil være til stede i levnedsmiddelhylsteret ifølge den foreliggende opfindelse, vil afhænge af de smags- og/eller farveegenskaber, der ønskes bibragt levnedsmiddelprodukter, som tilberedes heri, og kan variere over et bredt område. Den mængde, der er til stede, er derfor i stor udstrækning bestemt af sammensætningen og koncentrationen af røgbestanddele i den specielle væskeformige røgopløsning, der indledningsvis er anvendt, men generelt bør levnedsmiddelhylsteret i sig have inkorporeret mindst ca. 0,046 mg røgfarvende og -smagsfrembringende bestanddele pr. cm^2 hylsteroverflade og fortrinsvis mindst ca. 0,12 mg røgbestanddele. Mængden af salt fra et alkalisk neutralisationsmiddel

vil, hvis det forekommer, i stor udstrækning afhænge af mængden af det alkaliske neutralisationsmiddel, der benyttes til fremstilling af den delvise eller i alt væsentligt neutraliserede, væskeformige røgopløsning, som er påført hylsteret.

Hvad der yderligere bør tages i betragtning er, at relationen mellem røgfarveintensitet på den ydre overflade af et levnedsmiddel, som er tilberedt i et med røgvæske imprægneret cellulosehylster, og røgpåføringsomfanget eller hylsterabsorptionsindexet ikke er lineær. Det vil sige, at røgfarveintensiteten vokser hurtigt ved meget lave røgpåføringsomfang og absorptionsindexværdier på op til ca. 0,15. Ved højere absorptionsindexværdier øges røgfarveintensiteten i væsentligt lavere forhold. Dette betyder, at udøveren kan opnå betydelig røgfarve på overfladen af tilberedte levnedsmidler ved at anvende forholdsvis lave røgvæskepåføringsomfang svarende til absorptionsindexværdier på fra mindst 0,15 og til 1,0 med ikke-fibrøse cellulosehylstre, og absorptionsindexværdier på mellem 0,15 og 1,5 med fibrøse cellulosehylstre. Hvis der med fibrøse hylstre kræves en mørkere røgfarve må der anvendes meget højere røgvæskepåføringsomfang, som tilvejebringer højere absorptionsindexværdier på 1,5 og derover. En foretrukken udførelsesform for den med røgvæske behandlede hylsterartikel ifølge nærværende opfindelse er imidlertid et fibrøst hylster, som har et tilstrækkeligt røgvæskepåføringsomfang til at tilvejebringe et absorptionsindex på mellem 0,4 og 1,0. Dette særligt foretrukne område på fra 0,4 til 1,0 for absorptionsindexet er blevet valgt, fordi farven opnås mere kontrollerbart med deraf følgende reproducerbare resultater, når der anvendes hylstre, som har røgpåføringsomfang, der er tilstrækkelige til at tilvejebringe absorptionsindex i dette område. Fagfolk indenfor området kan let bestemme omfanget af påført røgvæske i mg væskeformig røgopløsning pr. cm^2 hylsteroverflade, der kræves til opnåelse af et ønsket absorptionsindex ved anvendelse af en kalibreringskurve for den specifikke røgopløsning.

Syrer, phenoler og carbonyler, der forekommer i et cellulosehylster, kan bestemmes ved fjernelse under anvendelse af dampdestillation fra et kendt hylsterareal (ca. 1935 cm^2). Til sikring af fjernelsen gøres vandbadet, der indeholder hylsterprøven, sur forud for dampdestillationen. Dampdestillatet fortyndes til et volumen på 500 ml

forud for analyse. Syre udtrykkes som eddikesyre. Phenoler udtrykkes som 2,6-dimethoxyphenol. Carbonyler udtrykkes som 2-butanon.

Syrer og phenoler bestemmes ved de procedurer, der er beskrevet i publikationen: S.Simon et al., Food Technology, bd.20, nr.11, s.114-118 (1966), hvilke procedurer er medtaget heri ved denne henvisning.

Carbonylforbindelser, som er til stede i dampdestillatet, bestemmes ved omsætning af et kendt volumen af destillatet med alkoholisk 2,4-dinitrophenylhydrazin under sure betingelser. Opløsningen omsættes ved 55°C i 30 minutter, afkøles hurtigt og gøres basisk med alkoholisk kaliumhydroxid. Opløsningen rystes og får lov til at henstå i 30 minutter. Absorbansen af opløsningen bestemmes ved 480 nm under anvendelse af et spektrofotometer. Den målte absorbans af opløsningen sammenlignes med absorbanserne på en standardkurve, der er fastlagt eksperimentelt under anvendelse af 2-butanon. Mængden af forekommende carbonylforbindelser udtrykkes derpå som mg af 2-butanon pr. cm^2 hylster.

Til opnåelse af optimale resultater udføres røgvæskebehandlingen af cellulosehylstre ved fremstilling af artiklen ifølge nærværende opfindelse under rene, regulerede omgivelsesforhold, der er så strenge, som dem, der normalt benyttes ved fremstilling af en komponent til levnedsmiddelfremstilling. Dette er en vigtig forholdsregel, eftersom metalslidpartikler (primært jern, kobber, messing) i kontakt med hylsteret reagerer med røgvæskebelægningen, hvilket resulterer i autooxidation og misfarvning af det behandlede hylster. Misfarvningen optræder primært i det umiddelbare område af metalkontamineringen og overstiger sjældent en størrelse på 2-10 mm i diameter. Ud over rene omgivelser bør de til behandlingsudstyret benyttede konstruktionsmaterialer have høj slidbestandighed og være ikke-reaktive med røgvæsken. Det er blevet fastslået, at visse metaller og legeringer er forenelige med disse krav. Disse materialer omfatter visse aluminiumtyper, kromplettering, tinlegeringer og hærdet rustfrit stål. Hvad der også er gunstigt for undgåelse af problemet med metalkontaminering og misfarvning er, at fremstillingen af det røgbehandlede hylster foregår i metalstøvfrie omgivelser. Dette betyder, at alle de til fremstillingen benyttede

maskiner skal være fri for metallisk støv, ikke blot røgpåføringssystemet. Hylsteret må også håndteres og emballeres i omgivelser, der er fri for metalstøv.

De følgende eksempler tjener alene til illustrering af opfindelsen og har ikke til formål på nogen måde at begrænse denne.

Medmindre andet er anført, er alle dele og procenter baseret på vægt.

Eksempel I

Til bestemmelse af tendensen til at cellulose- og fiberforstærkede cellulosehylstre udvikler sorte pletter blev forskellige prøver af gel-råvare-, halvfærdige flade råvarehylstre samt rynkede hylstre undersøgt for forekomst af eventuel misfarvning efter behandling med væskeformig røgopløsning og opbevaring. Hylsterprøverne blev dyppet i den væskeformige røgopløsning i ca. 4 minutter til sikring af en tilstrækkelig absorption af opløsningen. Efter dypning og fjernelse af overskydende røgopløsning blev prøverne lagt i pose, opbevaret og periodisk undersøgt for sorte pletter. Der blev for hver prøve draget omsorg for at undgå eventuel kontaminering, og der blev båret gummihandsker ved håndtering af hylsterprøverne.

To typer væskeformig røgopløsning blev anvendt til dypning af prøverne. Væskeformig røgopløsning A omfattede kommercielt erhvervet Royal Smoke AA fra Griffith Laboratories, Alsip, Illinois, med et pH på ca. 2,4, et totalsyreindhold mellem 11,5 og 12,0 og et total tørstofindhold på ca. 10,2%. Væskeformig røgopløsning B omfattede "Royal AA Smoke", som var blevet tjæreforarmet ved neutralisation til et pH på ca. 6.

For cellulosehylstre var størstedelen af de iagttagne pletter af den diffuse type og mindre end 5% af den intense type. Generelt var pletudviklingen sporadisk på gel-råvarehylstre, flade råvarehylstre og rynkede hylstre. Disse resultater indicerer, at efterhånden som hylstrene gennemgår de forskellige behandlingstrin fra ekstrusion til rynkning, øges muligheden for kontaminering og pletudvikling. De bedømte fiberforstærkede cellulosehylstre havde væsentligt færre

pletter. Tabel 1 sammenfatter resultaterne af disse prøver.

Tabel 1

1.serie

Cellulosehylstre	Røg-opløsning	Meter	Pletter	Opbevarings-dage
Flad råvare	B	22,9	2	52
Flad råvare	A	22,9	0	35
Gelråvare	A	29,0	0	35
Rynket stav	B	29,0	3	52
Rynket stav	A	21,3	6	35
Fiberforstærkede cellulosehylstre				
Flad råvare	B	21,3	2	52
Flad råvare	A	25,9	0	35

2.serie

Cellulosehylstre	Røg-opløsning	Meter	Pletter	Opbevarings-dage
Flad råvare	A	22,9	0	35
Rynket stav	B	29,0	4	52
Delvis rynket stav	A	12,2	8	35

I tabel 1 repræsenterer "meter" antallet af meter hylsterprøve, der er dyppet i den væskeformige røgopløsning. "Pletter" repræsenterer det totale antal pletter, der er observeret på hver prøve. "Opbevaringsdage" repræsenterer antallet af dage fra datoen for dypningen af hylsterprøven i den væskeformige røgopløsning til datoen for dens sidste bedømmelse.

Eksempel II

Forskellige materialer blev bedømt for deres hæmmende virkning på dannelsen af misfarvninger og/eller sorte pletter på med røgvæske behandlede celluloselevnedsmiddelhylstre. Der blev fremstillet 10% vandige opløsninger af de materialer, der skulle bedømmes. Det røgbehandlede hylster blev besprøjtet med hver prøveopløsning, indtil hylsteroverfladen fremtrådte våd. Nogle få jernfilpartikler blev sprinklet på hylsteroverfladen, og hylsteret blev dækket med plast til undgåelse af tab af fugtighed. Det blev konstateret, at i løbet af 24 timer udviklede kontrolprøven, som ikke var behandlet med noget misfarvningshæmmende middel, store sorte pletter i de punkter, der indeholdt jernpartiklerne. Tabel 2 sammenfatter, i hvilket omfang de bedømte materialer er effektive til forhindring af misfarvning af de med jernpartikler kontaminerede hylsterprøver.

Tabel 2

Materiale	Bedømmelse af virkningsfuldhed
Natriumphosphat (p)	Meget virkningsfuld
natriumhexametaphosphat (p)	Meget virkningsfuld
Natriumhydrogenphosphat (p)	Meget virkningsfuld
Natriumpyrophosphat (p)	Meget virkningsfuld
Natriumcitrat (c)	Moderat virkningsfuld
Natriumtartrat (c)	Moderat virkningsfuld
Calciumacetat (c)	Moderat virkningsfuld
Desferri-ferrioxamin (a)	Moderat virkningsfuld
Ethylendiamintetraacetat (a)	Midlertidigt meget virkningsfuld
Natriumhydrogensulfit (i)	Midlertidigt meget virkningsfuld
Ascorbinsyre (c)	Midlertidigt moderat virkningsfuld
Natriumbenzoat (c)	Ikke virkningsfuld
Ammoniumsulfat (i)	Ikke virkningsfuld
Mælkesyre (c)	Ikke virkningsfuld
Natriummolybdat (i)	Ikke virkningsfuld
Kaliumsorbat (c)	Ikke virkningsfuld
Sorbitol (ch)	Ikke virkningsfuld
Galactose (ch)	Ikke virkningsfuld
Sorbinsyre (c)	Ikke virkningsfuld
Urinstof (a)	Ikke virkningsfuld
Natriumbisulfit (i)	Ikke virkningsfuld
Xylose (ch)	Ikke virkningsfuld
Tanninsyre (c)	Ikke virkningsfuld
Natriumoleat (c)	Ikke virkningsfuld
Salicylsyre (c)	Ikke virkningsfuld
Cystein (a)	Ikke virkningsfuld
Natriumoxalat (c)	Ikke virkningsfuld
Zinksulfat (i)	Ikke virkningsfuld
Natriumnitrit (i)	Ikke virkningsfuld
Butyleret hydroxyanisol (ao)	Ikke virkningsfuld
Butyleret hydroxytoluen (ao)	Ikke virkningsfuld
Catechol (o)	Ikke virkningsfuld

Typen af de forskellige materialer, der er blevet bedømt, er angivet ved et kodebogstav i parentes, hvor: (p) repræsenterer phosphater, (c) repræsenterer polycarboxylsyrer og salte deraf, (a) repræsenterer aminer, (ao) repræsenterer antioxidanter, (ch) repræsenterer carbohydrater, (i) repræsenterer uorganiske salte, og (o) repræsenterer andre organiske forbindelser.

Eksempel III

Ethylendiamintetraacetat (EDTA) blev yderligere undersøgt som inhibitor af misfarvning og sorte pletter på jernkontaminerede røgbehandlede cellulosehylstre. EDTA blev i 3 separate forsøg sat til (1) den væskeformige røgopløsning, (2) glycerinbadet eller (3) den indvendigt anvendte rynkningsopløsning. I alle tilfælde blev hylstrene behandlet med en tjæreforarmet røgvæske, der var neutraliseret til et pH på ca. 6, og hylstrene blev podet med jernpulver. Efter fremstillingen blev hylsterprøverne opbevaret ved stuetemperatur og undersøgt for misfarvningerne og sorte pletter efter forskellige opbevaringsperioder. Tabel 3 sammenfatter resultaterne af denne undersøgelse.

Af omstående resultater ses det, at selv om tilstedeværelsen af EDTA uanset indføringsmåden i hylsterprøverne indledningsvis var virkningsfuld, ser det ud til, at efterhånden som jernforureningen i tidens løb ioniseres, overvælder den EDTA-chelateringskapaciteten, og der udvikles sorte pletter på hylstrene. Efter opbevaring i 11 måneder udviste de EDTA-behandlede hylstre lavere generelle styrkegenskaber, som det illustreres af de lavere bristningstryk, dvs. ca. 80% af den acceptable standard, i sammenligning med ubehandlede hylstre, herunder ubehandlede hylstre, hvorpå der ikke blev fundet sorte pletter.

Det blev følgelig konkluderet, at forhindringen af misfarvninger og sorte pletter på celluloselevnedsmiddelhylstre behandlet med røgvæske over en lang opbevaringsperiode, f.eks. op til 1 år, ville kræve et uopløseligt jernkomplekserende middel, som efter chelatering ville stoppe yderligere ionisation og ville undgå opbrug af inhiberingsmidlet i tidens løb.

TABEL 3

Hylsterbehandlingsmåde	Sorte pletter 1 uge	2 uger	3 uger	1 md.	2 md.	Bristning i plet
Kontrol	ja	ja	ja	ja	ja	ja
1% EDTA i væskeformig røgopløsning	nej	nej	nej	ja	ja	ja
1% EDTA i glycerinbad	nej	nej	nej	ja	ja	ja
0,5% EDTA i indvendigt tilført rynkningsopløsning	nej	nej	nej	ja	ja	ja

Eksempel IV

Dette eksempel viser den kemiske inaktivering af jernioner som middel til inhibering af dannelsen af sorte pletter som resultat af omsætningen af jernioner med phenoler i røgvæsker. En væskeformig røgsammensætning, der kommercielt er opnåelig som "Charsol C-10" fra Red Arrow Products Company, Manitowoc, Wisconsin, blev anvendt som røgvæske indeholdende aktive phenoler, og ferrichlorid blev anvendt som den ioniserede jernkilde. Efter blanding af den afprøvede inhiberingsforbindelse med røgvæsken blev der til denne sat nogle få dråber jernchlorid. I de fleste tilfælde blev blandingens farve mørk eller sort med de i tabel 4 anførte undtagelser.

Tabel 4

Inhiberingsmiddel	Prøveblandingens farve
Natriumcitrat	Grøn
Kaliumcitrat	Lysebrun
Ascorbinsyre	Strågul
Natriumpyrophosphat	Mælkehvid
Natriumhexametaphosphat	Mælkehvid
Natriumhydrogensulfit	Klar, derpå mørkere (midlertidig virkningsfuld)

Eksempel V

Dette eksempel viser den kemiske inaktivering af jernioner i cellulosehylstre, der er behandlet med fra træ hidrørende væskeformige røgsammensætninger, til forhindring af dannelsen af sorte pletter som resultat af omsætningen af jernioner med phenoler i røgvæskerne. Ved laboratorieundersøgelserne blev et kort stykke cellulosehylster behandlet med en røgopløsning i 1-2 minutter, fjernet fra denne, duppet tør, anbragt på understøtninger og derpå podet med jernfilpartikler. Hylsterstrimlerne blev opbevaret natten over eller længere i omgivelser mættet med fugtighed til observation for dannelsen af sorte pletter i de podede områder.

Røgsammensætning A omfattede en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning, der var opnået ud fra en tjæreholdig, væskeformig røgopløsning ved delvis neutralisering af røgopløsningen til et pH på mindst ca. 4 ved en temperatur under ca. $40^{o}C$ til dannelse af en tjæreberiget fraktion og en tjæreforarmet fraktion, samtidig med at røgopløsningens temperatur under neutralisationen blev reguleret til under ca. $40^{o}C$, og adskillelse af fraktionerne under indvinding af den tjæreforarmede fraktion.

Røgsammensætning B omfattede en væskeformig røgsammensætning, der kommercielt er erhvervelig som "Charsol C-12" fra Red Arrow Products Company, Manitowoc, Wisconsin. Resultaterne er anført i tabel 5.

TABEL 5

Undersøgt prøve	Røg-opløsning	Inhiberende additiv	Sorte pletter	Hylsterbrist-ningstryk (mm)
1	A	ingen	talrige	ikke bestemt
2	A	overskud af Na_2HPO_4	ingen	ikke bestemt
3	B	overskud af Na_2HPO_4	få	ikke bestemt
4	A	ingen	udbredt	270
5	A	natriumcitrat	mindre udbredt	236
6	A	Na_2HPO_4	meget mindre udbredt	352

Eksempel VI

Baseret på laboratoriedataene i eksempel V blev en kommerciel hylsterfremstillingsoperation ændret med hensyn til behandlingen af hylsteret med væskeformige røgsammensætninger, som var beriget med udvalgte additiver, og de behandlede hylstre blev bedømt. Tabel 6 belyser den virkning, som additiverne havde på udviklingen af sorte pletter og på hylsternedbrydning. Røgopløsningerne A og B var de samme som i eksempel V. Røgopløsning C omfattede en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning, som var fremstillet ved ekstraktion af handelsvarerøgvæske med udvalgte organiske væskeformige solventer under dannelse af en tjæreberiget, væskeformig fraktion og en tjæreforarmet, vandig røgvæskefraktion, og adskillelse af den tjæreforarmede, vandige røgvæskefraktion fra den tjæreberigede væskefraktion. Røgopløsning D omfattede en koncentreret, væskeformig røgopløsning, der var fremstillet ud fra en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning, som var opnået ved en solvent-ekstraktionsproces, og som var koncentreret ved inddampning til et volumen på ca. 1/4 af det oprindelige volumen af den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning. I tabel VI er enhederne for dele af røgopløsningerne og for de benyttede inhiberende additiver vægtdele.

Det blev konstateret, at hylsteret i undersøgelsesprøverne 1, 2 og 3 ikke havde nogen sorte pletter efter 1 måned. Hylsterprøverne 2 og 3 fik dog en svag misfarvning. Efter 5 måneders opbevaring havde hylsterprøverne 4, 5 og 6 stadig ingen synlige sorte pletter. Hylsterprøven 7 havde talrige sorte pletter efter mindre end 1 uges opbevaring. Prøve 8 var ineffektiv, fordi der, på grund af det lave vandindhold i den koncentrerede røgsammensætning, ikke var opløst tilstrækkeligt phosphat.

Tabel 6

Undersøgt prøve	Røg-opløsning (100 dele)	Inhiberings-additiv	Sorte pletter	Hylsterbrist-ningstryk (mm)
1	B	Na_2HPO_4 (10 dele)	ingen	360
2	A	Na_2HPO_4 (10 dele)	svag mis-farvning	329
3	A	Natrium-citrat (10 dele)	svag mis-farvning	312
4	C	Na_2HPO_4 (20 dele)	ingen	ikke bestemt
5	B	Na_2HPO_4 (20 dele)	ingen	ikke bestemt
6	A	Na_2HPO_4 (20 dele)	ingen	ikke bestemt
7	A	ingen	talrige	ikke bestemt
8	D	Na_2HPO_4 (20 dele, ikke helt opløst)	talrige	ikke bestemt

Eksempel VII

Ved den foretrukne udførelsesform for nærværende opfindelse anvendes der af økonomiske og funktionsmæssige grunde phosphatsalte frem for citrat-, tartrat- og acetatsalte. Som det tidligere er anført, er det ved tilsætning af phosphat til en væskeformig røg-opløsning, på grund af dets opløselighed, kritisk, hvilken type phosphat, der tilsættes. Optimering af disse overvejelser har ført

til en tilsætning på mellem ca. 7% og 20% NaH_2PO_4, dvs. natriumdihydrogenphosphat, til den væskeformige røgsammensætning. Det bør bemærkes, at under hylstertørringsoperationen interfererer de hygroskopiske phosphatsalte med tørringsprocessen i et sådant omfang, at tørreapparatets varmeforbrug øges væsentligt. Ved opbevaring af de således behandlede hylstre i fugtige omgivelser absorberer hylstrene endvidere fugt, bliver klæbrige og er mere vanskelige at rynke. Uanset disse ulemper anvendes phosphatsalt alligevel ved nærværende opfindelse, da phosphatsaltbehandlingen af cellulosehylstrene har vist sig at være meget virkningsfuld til forhindring af hylstermisfarvninger og sorte pletter.

Ved laboratorieforsøg blev en cellulosehylsterprøve (kontrol A) behandlet med den væskeformige røgsammensætning A fra eksempel V, og en anden hylsterprøve (kontrol C) blev behandlet med den væskeformige røgsammensætning C fra eksempel VI. Cellulosehylstre blev ligeledes behandlet med nævnte væskeformige røgsammensætninger A og C, som hver indeholdt 10 vægt% NaH_2PO_4. Alle prøverne blev podet med jernpartikler, emballeret og opbevaret. Tabel 7 sammenfatter resultaterne fra disse opbevaringsforsøg, hvad angår udvikling af sorte pletter på hylstrene.

TABEL 7

	Sorte pletter			
Prøve	1 måned	4 måneder	6 måneder	9 måneder
A-røg, kontrol	ja	ja	ja	ja
C-røg, kontrol	ja	ja	ja	ja
A-røg og NaH_2PO_4	nej	nej	nej	nej
C-røg og NaH_2PO_4	nej	nej	nej	nej

Eksempel VIII

På grund af de tørringsvanskeligheder, der som anført i eksempel VII er forbundet med tilsætning af phosphatsalt via den væskeformige røgsammensætning, blev phosphatsaltet tilført hylsteret via den indvendigt anvendte rynkningsopløsning. Rynkningsopløsningen anvendes til forbedring af hylstrenes

skrælbarhedsegenskaber, og dens sammensætning var som følger:

Ingrediens	Vægt%
vand	53,36
glycerin	33,45
Tween® 80*	1,16
mineralolie	3,70
carboxymethylcellulose	0,83
NaH_2PO_4	7,50
	100,00

*Tween® 80 er et kommercielt varemærke for polyoxyethylensorbitanester, som kan erhverves fra Imperial Chemical Industries.

Prøver med phosphatpåføringsomfang varierende fra 0,046 til 0,16 mg/cm^2 hylster blev rynket, derpå podet med jernpartikler og opbevaret. Der blev ikke fundet nogen sorte pletter i nogen af de behandlede hylstre efter opbevaring i op til 3 måneder. Funktionsafprøvning af de phosphatbehandlede, røgvæskeholdige hylstre indicerede ingen uheldige virkninger på den røgfarve, -smag eller -aroma, der blev bibragt frankfurterpølser, som blev tilberedt i de phosphatbehandlede, røgimprægnerede hylstre.

Det antages, at phosphaten i den indvendigt anvendte rynkningsopløsning migrerer til ydersiden af den rynkede "hylsterstav" under sammentrykningen af "hylsterstaven", således at der forekommer en kritisk koncentration på den ydre overflade af hylsteret, som er tilstrækkelig til at frembringe misfarvningsinhiberingsvirkningen. De udspredte jernpartikler ser ud til at reagere med phosphatet og blive belagt med en skorpe og øjensynligt isoleret eller indkapslet, hvorved yderligere ionisering forhindres. De skorpebelagte partikler kan let afbørstes fra hylsteret, og de efterlader ingen pletter eller misfarvninger. I modsætning hertil ioniseres de udspredte jernpartikler fuldstændigt og opløses til slut med det resultat, at der dannes sorte pletter på hylstrene, og at hylstrene nedbrydes, når der ikke benyttes nogen inhiberingsbehandling.

Eksempel IX

Der blev frembragt en standardabsorbanskurve til bestemmelse af phosphatindholdet som NaH_2PO_4 i cellulosehylstre under anvendelse af et spektrofotometer, der var indstillet på 863 nm. 91 cm lange prøver af cellulosehylstre, der var erhvervet hos Union Carbide Corporation, Danbury, CT., som "Nojax", og som var blevet røgbehandlet, men som ikke var blevet phosphatbehandlet, blev ekstraheret med ca. 300 ml vand. Forskellige mængder NaH_2PO_4 blev, som anført nedenfor, tilsat ekstrakterne. 1,0 ml af de phosphattilsatte ekstrakter blev overført til prøverør, der hver indeholdt 5,0 ml 0,04 molær $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ og 0,02 molær ascorbinsyreopløsning. En blindværdiprøve, dvs. uden ekstrakt, blev også fremstillet. Alle prøverør blev anbragt i et kogende vandbad i ca. 30 minutter. Efter afkøling blev 1,0 ml fra hver phosphatindeholdende ekstraktprøve fortyndet med 10,0 ml deioniseret vand og aflæst mod den fortyndede blindværdi ved 863 nm. Absorbansværdierne blev opnoteret. Tabel 8 sammenfatter prøveopløsningerne og absorbansværdierne.

TABEL 8

Prøve nr	mg NaH_2PO_4	mg/ml NaH_2PO_4	Absorbans
1	120	0,4	0,717
2	108	0,36	0,681
3	96	0,32	0,574
4	84	0,28	0,543
5	72	0,24	0,470
6	60,8	0,203	0,370
7	50,5	0,168	0,321
8	37,6	0,125	0,238
9	25,4	0,085	0,153
10	13,3	0,044	0,076

I figur 5 er den standardabsorbanskurve, der kan konstrueres ud fra foranstående resultater, afbildet. Til undersøgelse af et ukendt hylsterstykke, der er behandlet med phosphat, ekstraheres en 91 cm lang prøve i 300 ml vand. Ekstraktet analyseres for phosphatindhold under anvendelse af standardproceduren. Hylsterphosphatpåførings-

omfanget kan beregnes ved at dividere det ekstraherede phosphatindhold med det samlede areal af hylsterprøven.

Eksempel X

Det er blevet påvist, at ferroioner, dvs. Fe^{+2}, ikke reagerer med komponenterne i de væskeformige røgopløsninger, og at reaktionen kun forløber ved deres videre oxidation til ferriioner, dvs. Fe^{+3}. Anvendelse af et reducerende gasmiljø blev derfor undersøgt som en måde at blokere dannelsen af de sorte pletter på cellulosehylstrene.

Der blev fremstillet to "caddier", som hver indeholdt 1524 m, størrelse 25 cellulosehylster, som var behandlet med tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning ifølge fremgangsmåden, der er beskrevet i beskrivelsen til US patent nr. 4.356.218. Begge "caddier" blev podet med jernfilpartikler. Den ene "caddy" blev emballeret og opbevaret i et sædvanligt lagerrumsmiljø. Den anden "caddy" blev skyllet to gange med svovldioxid (SO_2), forseglet og anbragt i en separat pose. Posen blev oppustet med svovldioxid, således at der blev tilvejebragt et ekstra svovldioxidreservoir. Efter 1 måneds opbevaring havde "kontrolcaddien" talrige sorte pletter, medens den svovldioxidbehandlede prøve ikke fremviste nogen sorte pletter. De udspredte jernpartikler var meget sorte, men kunne let børstes fri af hylsteret uden at efterlade nogen permanent sort plet på dette.

"Caddy"-prøverne blev yderligere opbevaret og undersøgt for forekomst af sorte pletter og for brudstyrke. Efter 3 måneders opbevaring var der ingen synlige sorte pletter på den svovldioxid-behandlede prøve, og dens bristningstryk blev fundet at opfylde kvalitetsnormerne. Kontrolprøven fremviste talrige sorte pletter, og selv om bristninger i de sorte pletter ikke lå under normen, indicerede disse bristninger hylsterbeskadigelse.

Undersøgelse af stopningsfunktionsduelighed af de 3 måneder gamle hylsterprøver indicerede, at svovldioxiden ikke ændrede de røgfarvende og røgsmagsfremkaldende bestanddele i røgvæskesammensætningen. Lugten af svovldioxid var fremherskende, da det rynkede hylster blev udtaget af emballagen. Andre mindre "odi-

ferøse" (eng: odiferous) gasser blev også undersøgt som anført, herunder carbondioxid, oxygen, nitrogen og hydrogen. Ingen af sidstnævnte gasmiljøer havde en gavnlig blokeringsvirkning på oxidationen af jernforureningen i det fugtige hylstermiljø. Det vil sige, kun svovldioxid viste sig at være effektiv, selv om nitrogen og hydrogen almindeligvis anvendes til reduktionsformål.

Eksempel XI

Et fibrøst forstærket hylster behandlet med røgvæske og fremstillet ifølge fremgangsmåden, der er beskrevet i beskrivelsen til US serie-nr. 301,276 indleveret 11. sep. 1981, blev skåret i prøvestykker med en længde på ca. 30,5 cm. Disse prøver blev anvendt til at bestemme, hvilke konstruktionsmetaller der ville reagere med komponenter i røgvæsken og resultere i hylstermisfarvning. Metalpartikler, som enten blev fremstillet i laboratoriet eller var indkøbte pulvere, blev anvendt til podning af hylsterprøverne. For at accelerere undersøgelsen blev de podede hylstre befugtet med en vandtåge og tildækket til forhindring af fugttab, som ville retardere oxidationen og den efterfølgende reaktion med phenolbestanddele i røgvæskesammensætningen. Tabel 9 sammenfatter de udpodede metaller og de efter 72 timer foretagne visuelle observationer på hylstrene.

TABEL 9

Prøve nr.	Udpodet metal	Visuel hylsterobservation
1	messing	udbredt misfarvning
2	tin	ingen misfarvning
3	jern	udbredt misfarvning
4	kobber	udbredt misfarvning
5	mangan	udbredt misfarvning
6	nikkel	udbredt misfarvning
7	aluminium	ingen misfarvning
8	chrom	ingen misfarvning
9	bly	udbredt misfarvning
10	zink	moderat misfarvning
11	304 rustfrit stål	moderat misfarvning
12	316 rustfrit stål	moderat misfarvning
13	Monel	udbredt misfarvning
14	Hastalloy	udbredt misfarvning
15	ferrioxid (ren)	ingen misfarvning

Prøver, som ikke indicerede reaktion, blev opbevaret i 7 dage, og ingen yderligere reaktion blev observeret på dette tidspunkt. Ren ferrioxid, som allerede var blevet oxideret forud for podningen, var inert, muligvis på grund af dets uopløselige karakter, som derved udelukkede omsætning med røgbestanddelene.

Eksempel XII

Til bedømmelse af phosphats effektivitet til forsinkelse af oxidation og efterfølgende omsætning af røgvæskebestanddele med andre metaller end jern blev der udført en undersøgelse med fibrøst hylster behandlet med røgvæske og fibrøst hylster behandlet med røgvæske og indeholdende et NaH_2PO_4-påføringsomfang på ca. 0,16 mg/cm^2. Hylsterprøver blev podet med messing-, jern-, aluminium- og 304 rustfri stålpartikler. For at fremskynde undersøgelsen blev de podede hylsterprøver som i eksempel XI befugtet med en vandtåge og tildækket til forhindring af fugtighedstab. Tabel 10 sammenfatter de på hylsterprøverne gjorte visuelle observationer efter ca. 3 dage.

TABEL 10

Hylster-prøve nr.	Udpodet metal	Hylsterobservation	
		Ingen phosphat	Phosphat
1	aluminium	ingen misfarvning	ingen misfarvning
2	messing	udbredt misfarvning	ingen misfarvning
3	304 rustfrit stål	moderat misfarvning	ingen misfarvning
4	jern	udbredt misfarvning	let misfarvning
5	kobber	udbredt misfarvning	ingen misfarvning

Den jernpodede prøve (nr. 4) var blevet podet med et overvældende stort antal metalpartikler, og som bemærket blev der på hylsteret iagttaget en meget let misfarvning. Til denne meget store metalkontaminationsmængde ville et højere phosphatpåføringsomfang således formodentlig være påkrævet til undgåelse af hylstermisfarvningen. Metalkontaminationer i det omfang, hvortil disse prøver har været underkastet, er imidlertid stærkt overdrevne og urimelige i sammenligning med kommercielt forekommende kontamination. Den i dette eksempel benyttede høje metalkontamination tjener kun som en screeningsprocedure til opnåelse af let konstaterbare resultater.

Ifølge den foreliggende opfindelse kan levnedsmiddelhylstre ifølge opfindelsen fortrinsvis tilvejebringes i form af rynkede hylsterstave, selv om hylstrene ifølge opfindelsen også kan tilvejebringes i form af flad råvarehylster. Sådanne hylstre kan opbevares i lange tidsrum i røguigennemtrængelig emballage uden at blive strukturelt nedbrudt eller svækket af belægningens kemiske virkning, og når de anvendes til tilberedning af et stort antal forskellige levnedsmiddelprodukter, vil disse hylstre bibringe levnedsmiddelprodukterne røgsmag og -farve uden behov for andre velkendte røgningsprocedurer.

En hvilken som helst af et antal sædvanlige fremgangsmåder og apparater, som er kendt til rynkning af slangeformet hylster til fremstilling af rynkede hylsterstave, kan anvendes, såsom dem, der er beskrevet i beskrivelserne til US patent nr. 2.819.488, nr. 2.984.574, nr. 2.983.949, nr. 3.097.393 og nr. 3.110.058.

I praksis rynkes og komprimeres slangeformede hylstre med længder på fra ca. 12 til 53 m eller mere til frembringelse af, hvad der almindeligvis indenfor det faglige område kaldes "rynkede hylsterstave eller strenge" på fra ca. 20 cm til 68 cm i længde.

Efter at de rynkede hylsterstave er blevet fremstillet pakkes de og forsendes til en levnedsmiddelfabrikant, hvor de enkelte hylsterstave anbringes, typisk uden forudgående vandudblødning, på stoppehorn og stoppes med levnedsmiddelemulsion, hvorved hylsteret fyldes i sin fuldt udstrakte længde og anbefalede diameter i stoppet tilstand. De stoppede hylstre leddeles, afklemmes eller -bindes ofte, men de kan forekomme uden leddeling. Disse indesluttede levnedsmiddelprodukter underkastes derpå tilberedning ved sædvanlige metoder, som generelt bestemmes af det indesluttede levnedsmiddelprodukts type, uden behov for en konventionel røgbehandling. Røgfarve, -aroma og -smag overføres fra hylsteret til det indesluttede levnedsmiddelprodukt under tilberedningen af dette, og røgfarve dannes på overfladen af levnedsmiddelproduktet under tilberedningen på grund af røgbestanddelenes reaktion med proteiner i levnedsmiddelproduktet.

Patentkrav.

1. Sammensætning til behandling af et celluloselevnedsmiddelhylster, hvilken sammensætning omfatter en væskeformig røgopløsning, der hidrører fra naturligt træ, og som indeholder røgfarve-, røgaroma- og røgsmagsbestanddele, kendetegnet ved, at den væskeformige røgopløsning indeholder fra mellem 1 vægt% og 20 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning af et middel, der er i stand til at forhindre den progressive oxidation af metaller og undertrykke dannelsen af misfarvning og sorte pletter på levnedsmiddelhylsteret under opbevaring af dette.

2. Sammensætning ifølge krav 1, kendetegnet ved, at midlet er et reducerende middel.

3. Sammensætning ifølge krav 2, kendetegnet ved, at det reducerende middel er valgt fra gruppen bestående af hydrogensulfid, svovldioxid og natriumhydrogensulfit.

4. Sammensætning ifølge krav 1, kendetegnet ved, at midlet er en koordinationsforbindelse.

5. Sammensætning ifølge krav 4, kendetegnet ved, at koordinationsforbindelsen er valgt fra gruppen bestående af chelateringsmidler og sekvesteringsmidler.

6. Sammensætning ifølge krav 4, kendetegnet ved, at koordinationsforbindelsen er et uorganisk materiale.

7. Sammensætning ifølge krav 6, kendetegnet ved, at det uorganiske materiale er et kondenseret polyphosphat.

8. Sammensætning ifølge krav 7, kendetegnet ved, at det kondenserede polyphosphat er valgt fra gruppen bestående af pyrophosphater, metaphosphater og tripolyphosphater.

9. Sammensætning ifølge krav 6, kendetegnet ved, at det uorganiske materiale er valgt fra gruppen bestående af monobasisk phosphat og dibasisk phosphat.

10. Sammensætning ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske materiale er til stede i en mængde på mellem 3 vægt% og 20 vægt% baseret på vægten på den væskeformige røgopløsning.

11. Sammensætning ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske materiale er til stede i en mængde på mellem 7 vægt% og 12 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning.

12. Sammensætning ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at koordinationsforbindelsen er et organisk materiale.

13. Sammensætning ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af aminopolycarboxylsyrer og hydroxycarboxylsyrer samt deres salte.

14. Sammensætning ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale er valgt fra gruppen bestående af ethylendiamintetraeddikesyre og diethylentriaminpentaeddikesyre samt deres salte.

15. Sammensætning ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale er en hydroxycarboxylsyre.

16. Sammensætning ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af citronsyre og vinsyre samt deres salte.

17. Sammensætning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den væskeformige røgopløsning omfatter en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning.

18. Sammensætning ifølge krav 17, k e n d e t e g n e t ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet fremstillet ved ekstraktion af en vandig, væskeformig handelsvarerøgopløsning med en organisk væskeformig solvent til dannelse af en tjæreberiget organisk væskefraktion og en tjæreforarmet, vandig røgvæskefraktion, og at den tjæreforarmede fraktion er blevet adskilt fra den tjæreberigede fraktion.

19. Sammensætning ifølge krav 17, k e n d e t e g n e t ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet opnået ved tilvejebringelse af en tjæreholdig, vandig væskeformig røgopløsning, delvis neutralisation af denne opløsning til et pH på mindst ca. 4 til dannelse af en tjæreberiget fraktion og en tjæreforarmet fraktion under samtidig styring af opløsningens temperatur under neutraliseringen til en temperatur, som ikke overstiger $40^{o}C$, og adskillelse af fraktionerne til indvinding af den tjæreforarmede fraktion.

20. Sammensætning ifølge krav 17, k e n d e t e g n e t ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet opnået ved neutralisering af en tjæreholdig, vandig, væskeformig røgopløsning til et pH på mere end 4 og filtrering af opløsningen til fjernelse af den fremkomne udfældede tjære fra opløsningen.

21. Sammensætning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den væskeformige røgopløsning omfatter en koncentreret, væskeformig røgopløsning, der er fremstillet ud fra en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning, som er blevet opnået ved koncentrering af den tjæreforarmede opløsning til en vægt på mellem halvdelen og 1/5 af den oprindelige vægt af den tjæreforarmede opløsning.

22. Sammensætning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter et middel til forbedring af hylsterskrælbarheden.

23. Sammensætning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er i stand til at forhindre den progressive oxidation af jern til ferristadiet.

24. Sammensætning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er til stede på levnedsmiddelhylsteret i en mængde på mellem 0,015 og 0,77 mg/cm^2 af levnedsmiddelhylsteret.

25. Fremgangsmåde til forhindring af dannelsen af misfarvning og sorte pletter på et celluloselevnedsmiddelhylster, der er behandlet med en væskeformig røgopløsning, som hidrører fra naturligt træ og indeholder røgfarve-, røgaroma- og røgsmagsbestanddele, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret kontaktes med et middel, som er i

stand til at forhindre den progressive oxidation af metaller.

26. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er et reducerende middel.

27. Fremgangsmåde ifølge krav 26, k e n d e t e g n e t ved, at det reducerende middel er udvalgt fra gruppen bestående af hydrogensulfid, svovldioxid og natriumhydrogensulfit.

28. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er en koordinationsforbindelse.

29. Fremgangsmåde ifølge krav 28, k e n d e t e g n e t ved, at koordinationsforbindelsen er valgt fra gruppen bestående af chelateringsmidler og sekvesteringsmidler.

30. Fremgangsmåde ifølge krav 28, k e n d e t e g n e t ved, at koordinationsforbindelsen er et uorganisk materiale.

31. Fremgangsmåde ifølge krav 30, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske materiale er et kondenseret polyphosphat.

32. Fremgangsmåde ifølge krav 31, k e n d e t e g n e t ved, at det kondenserede polyphosphat er udvalgt fra gruppen bestående af pyrophosphater, metaphosphater og tripolyphosphater.

33. Fremgangsmåde ifølge krav 30, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af monobasisk phosphat og dibasisk phosphat.

34. Fremgangsmåde ifølge krav 30, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske materiale er til stede i en mængde på mellem 3 vægt% og ca. 20 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning.

35. Fremgangsmåde ifølge krav 30, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske materiale er til stede i en mængde på mellem 7 vægt% og 12 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning.

36. Fremgangsmåde ifølge krav 28, k e n d e t e g n e t ved, at

koordinationsforbindelsen er et organisk materiale.

37. Fremgangsmåde ifølge krav 36, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af aminopolycarboxylsyrer og hydroxycarboxylsyrer samt deres salte.

38. Fremgangsmåde ifølge krav 37, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af ethylendiamintetraeddikesyre og diethylentriaminpentaeddikesyre samt deres salte.

39. Fremgangsmåde ifølge krav 36, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af citronsyre og vinsyre samt deres salte.

40. Fremgangsmåde ifølge krav 36, k e n d e t e g n e t ved, at koordinationsforbindelsen er til stede i en mængde på mellem 1 vægt% og 20 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning.

41. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at den væskeformige røgopløsning omfatter en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning.

42. Fremgangsmåde ifølge krav 41, k e n d e t e g n e t ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet fremstillet ved ekstraktion af en vandig, væskeformig handelsvarerøgopløsning med en organisk, væskeformig solvent til dannelse af en tjæreberiget, organisk væskefraktion og en tjæreforarmet, vandig røgvæskefraktion, og at den tjæreforarmede fraktion er blevet adskilt fra den tjæreberigede fraktion.

43. Fremgangsmåde ifølge krav 41, k e n d e t e g n e t ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet opnået ved tilvejebringelse af en tjæreholdig, vandig, væskeformig røgopløsning, delvis neutralisation af denne opløsning til et pH på mindst ca. 4 til dannelse af en tjæreberiget fraktion og en tjæreforarmet fraktion under samtidig styring af opløsningens temperatur under neutralisationen til en temperatur, som ikke overstiger 40°C, og adskillelse af fraktionerne til indvinding af den tjæreforarmede

fraktion.

44. Fremgangsmåde ifølge krav 41, k e n d e t e g n e t ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet opnået ved neutralisation af en tjæreholdig, vandig, væskeformig røgopløsning til et pH på mere end 4 og filtrering af denne opløsning til fjernelse af den fremkomne udfældede tjære fra opløsningen.

45. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at den væskeformige røgopløsning omfatter en koncentreret, væskeformig røgopløsning, der er fremstillet ud fra en tjæreforarmet, vandig, væskeformig røgopløsning, som er opnået ved koncentrering af den tjæreforarmede opløsning til en vægt på mellem halvdelen og 1/5 af den oprindelige vægt af den tjæreforarmede opløsning.

46. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter kontaktning af hylsteret med et middel til forbedring af hylsterskrælbarheden.

47. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er i stand til at forhindre den progressive oxidation af jern til ferristadiet.

48. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er til stede på levnedsmiddelhylsteret i en mængde på mellem 0,015 og 0,77 mg/cm^2 af levnedsmiddelhylsteret.

49. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret er et ikke-fibrøst hylster.

50. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret er et fibrøst hylster.

51. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret rynkes.

52. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret kontaktes med midlet, inden hylsteret behandles med den væskeformige røgopløsning.

53. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret kontaktes med midlet efter hylsterets behandling med den væskeformige røgopløsning.

54. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret kontaktes med midlet, medens hylsteret behandles med den væskeformige røgopløsning.

55. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret kontaktes med midlet, medens hylsteret rynkes.

56. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret kontaktes med midlet på den udvendige overflade af hylsteret.

57. Fremgangsmåde ifølge krav 25, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er blevet tilsat den væskeformige røgopløsning, som benyttes til behandling af hylsteret.

58. Celluloselevnedsmiddelhylster, k e n d e t e g n e t ved, at den er blevet behandlet med en sammensætning til forhindring af dannelsen af misfarvning og sorte pletter på hylsteret, hvilket hylster indeholder en væskeformig røgopløsning, der hidrører fra naturligt træ, og som indeholder røgfarve-, røgaroma- og røgsmagsbestanddele, hvilken sammensætning omfatter et middel, der er i stand til at forhindre den progressive oxidation af metaller.

59. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er et reducerende middel.

60. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 59, k e n d e t e g n e t ved, at det reducerende middel er udvalgt fra gruppen bestående af hydrogensulfid, svovldioxid og natriumhydrogensulfit.

61. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er en koordinationsforbindelse.

62. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 61, k e n d e t e g n e t ved, at koordinationsforbindelsen er valgt fra gruppen bestående af

chelateringsmidler og sekvesteringsmidler.

63. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 61, kendetegnet ved, at koordinationsforbindelsen er et uorganisk materiale.

64. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 63, kendetegnet ved, at det uorganiske materiale er et kondenseret polyphosphat.

65. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 64, kendetegnet ved, at det kondenserede polyphosphat er udvalgt fra gruppen bestående af pyrophosphater, metaphosphater og tripolyphosphater.

66. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 63, kendetegnet ved, at det uorganiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af monobasisk phosphat og dibasisk phosphat.

67. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 63, kendetegnet ved, at det uorganiske materiale er til stede i en mængde på mellem 3 vægt% og 20 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning.

68. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 63, kendetegnet ved, at det uorganiske materiale er til stede i en mængde på mellem 7 vægt% og 12 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning.

69. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 61, kendetegnet ved, at koordinationsforbindelsen er et organisk materiale.

70. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 69, kendetegnet ved, at det organiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af aminopolycarboxylsyrer og hydroxycarboxylsyrer samt deres salte.

71. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 69, kendetegnet ved, at det organiske materiale er valgt fra gruppen bestående af ethylendiamintetraeddikesyre og diethylentriaminpentaeddikesyre samt deres salte.

72. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 69, kendetegnet

ved, at det organiske materiale er udvalgt fra gruppen bestående af citronsyre og vinsyre samt deres salte.

73. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 69, kendetegnet ved, at koordinationsforbindelsen er til stede i en mængde på mellem 1 vægt% og 20 vægt% baseret på vægten af den væskeformige røgopløsning.

74. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at den væskeformige røgopløsning omfatter en tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning.

75. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 74, kendetegnet ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet fremstillet ved ekstraktion af en vandig, væskeformig handelsvare-røgopløsning med en organisk, væskeformig solvent til dannelse af en tjæreberiget, organisk væskefraktion og en tjæreforarmet, vandig røgvæskefraktion, og at den tjæreforarmede fraktion er blevet adskilt fra den tjæreberigede fraktion.

76. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 74, kendetegnet ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet opnået ved tilvejebringelse af en tjæreholdig, vandig, væskeformig røgopløsning, delvis neutralisation af denne opløsning til et pH på mindst ca. 4 til dannelse af en tjæreberiget fraktion og en tjæreforarmet fraktion under samtidig styring af opløsningens temperatur under neutralisationen til en temperatur, som ikke overstiger $40^{o}C$, og adskillelse af fraktionerne til indvinding af den tjæreforarmede fraktion.

77. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 74, kendetegnet ved, at den tjæreforarmede, væskeformige røgopløsning er blevet opnået ved neutralisation af en tjæreholdig, vandig, væskeformig røgopløsning til et pH på mere end 4 og filtrering af denne opløsning til fjernelse af den fremkomne udfældede tjære fra opløsningen.

78. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at den væskeformige røgopløsning omfatter en koncentreret, væskeformig røgopløsning, der er fremstillet ud fra en

tjæreforarmet, væskeformig røgopløsning, som er opnået ved koncentrering af den tjæreforarmede opløsning til en vægt på mellem halvdelen og 1/5 af den oprindelige vægt af den tjæreforarmede opløsning.

79. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at hylsteret er et ikke-fibrøst hylster.

80. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at hylsteret er et fibrøst hylster.

81. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at hylsteret er rynket.

82. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at hylsteret har et absorptionsindex på mindst 0,15 ved en bølgelængde på 340 nm.

83. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at hylsteret har et fugtighedsindhold på op til 40 vægt% af den totale hylstervægt.

84. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at midlet er til stede på levnedsmiddelhylsteret i en mængde på mellem 0,015 og 0,77 mg/cm^2 levnedsmiddelhylster.

85. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at midlet er i stand til at forhindre den progressive oxidation af jern til ferristadiet.

86. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, kendetegnet ved, at hylsteret på sin indre overflade er belagt med et middel til forbedring af hylsterets skrælbarhed fra levnedsmiddelprodukter, som er tilberedt i hylsteret.

87. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 86, kendetegnet ved, at skrælbarhedsmidlet omfatter en vandopløselig celluloseether.

88. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 87, kendetegnet

ved, at den vandopløselige celluloseether er udvalgt fra gruppen bestående af methylcellulose og carboxymethylcellulose.

89. Levnedsmiddelhylster ifølge krav 58, k e n d e t e g n e t ved, at midlet er blevet tilsat røgvæsken, som er benyttet til behandling af hylsteret.



FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3a



FIG. 3b



FIG. 4a



FIG. 4b



FIG. 4c



FIG. 4d

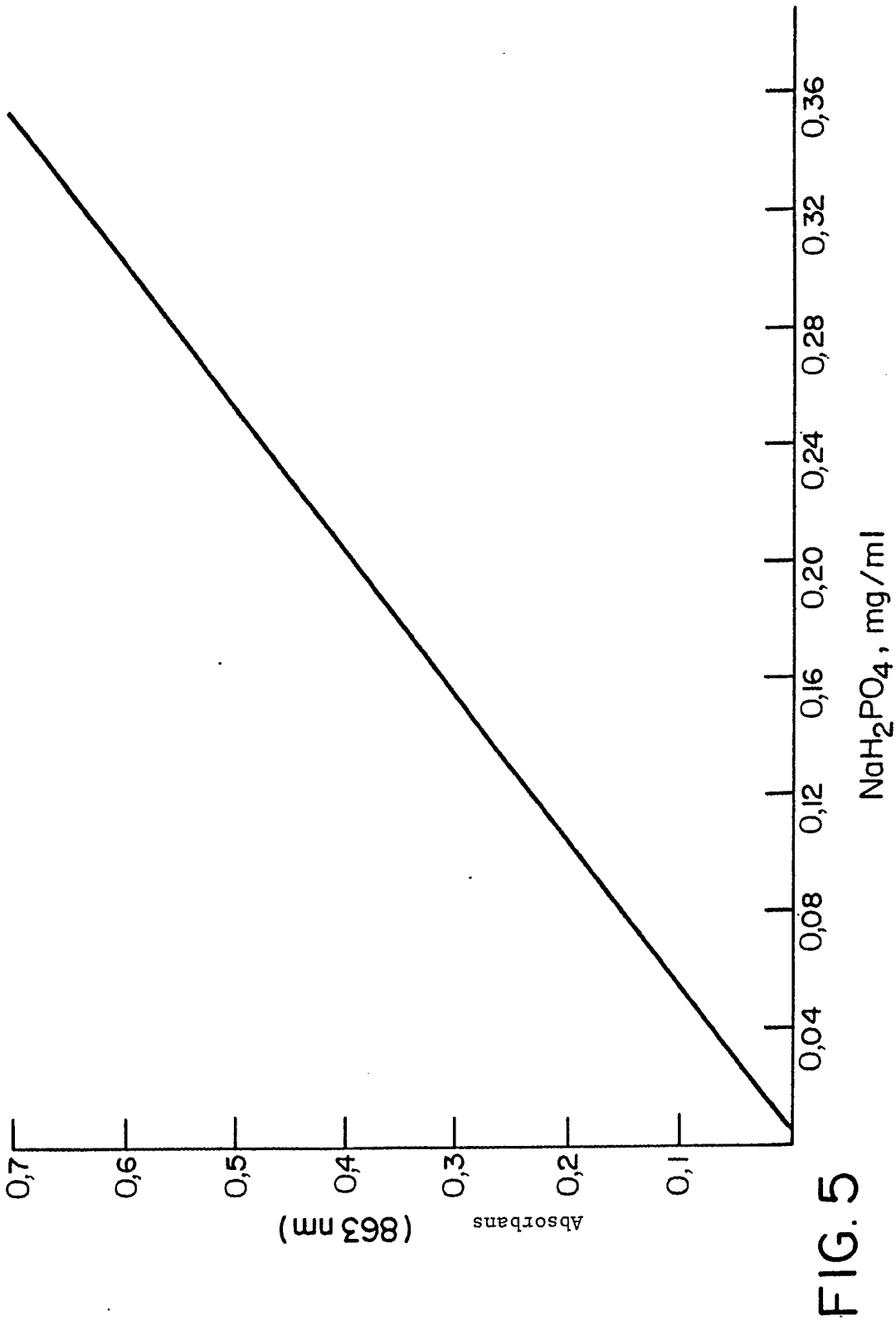

0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Absorbans (863 nm)
0,04
0,08
0,12
0,16
0,20
0,24
0,28
0,32
0,36
NaH_2PO_4, mg/ml

FIG. 5



FIG. 6



FIG. 7

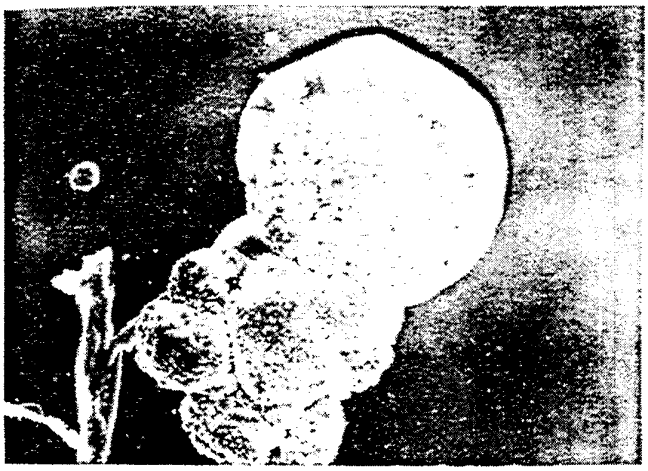


FIG. 8

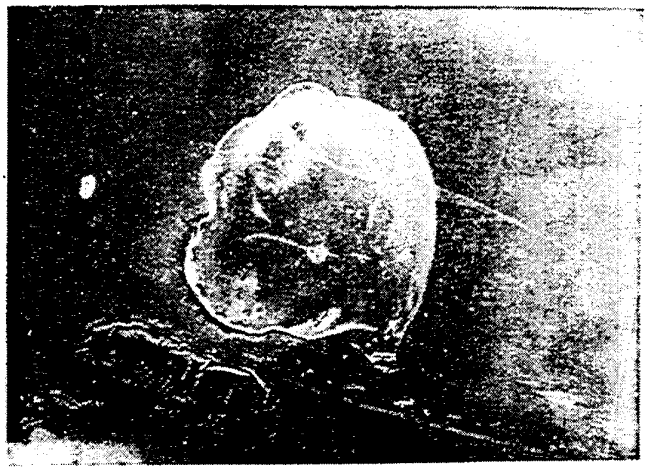


FIG. 9