

Sonderdruck aus der Zeitschrift

# KÄLTETECHNIK

Band 10 (1958), Heft Nr. 8, Seite 155 bis 162

VERLAG C. F. MÜLLER KARLSRUHE

Dipl.-Ing. J. GUTSCHMIDT, Karlsruhe

(Mitteilung der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe)

## UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE GERUCHS- UND GESCHMACKSÜBERTRAGUNG IN KÜHL-SCHRÄNKEN

*Mittels chemischer Analysen und subjektiver Bestimmungsmethoden wurde geprüft, ob sich die Geruchs- und Geschmacksübertragung in Kühlschränken durch Sorptionspatronen vermindern läßt. Die üblichen und auf die übliche Art verwendeten Patronen haben sich als hierfür nicht geeignet erwiesen.*

### Investigation concerning the transfer of odour and flavour in household refrigerators

*Chemical analyses and subjective tests have been used to find out, whether the odour and flavour transfer in refrigerators may be prevented by means of sorption cartridges. The common application of the usual types of cartridges turned out to be inadequate.*

### Essais concernant le transfert d'odeurs et de goûts dans les armoires frigorifiques

*On a examiné au moyen d'analyses chimiques et de tests subjectifs si les odeurs et goûts persistants dans les armoires frigorifiques pouvaient être neutralisés par des cartouches absorbantes. Les méthodes et cartouches utilisées actuellement se sont montrées inefficaces.*

Die Erhaltung der Qualität von Lebensmitteln bei ihrer Gewinnung, Verarbeitung, Lagerung und Zubereitung bedeutet u. a., daß ihr artspezifischer Geruch und Geschmack unverändert bleiben. Diese Eigenschaften sind nicht nur ausschlaggebend für den Genußwert der Lebensmittel, sondern sie sind auch für ihre Bekömmlichkeit von großem Wert. Daher ist es verständlich, wenn vom normalen Verbraucher Speisen abgelehnt werden, bei denen das typische eigene Aroma durch einen vielleicht ansprechenden, für diese Speisen jedoch fremden Geruch und Geschmack überdeckt wird.

Lebensmittel, die man vor dem Essen zubereitet, gewinnen meist erst durch die Zubereitungsweise und durch Zutaten ihren charakteristischen Geruch und Geschmack. Ein Aufheben fertiger Speisen ist daher im Hinblick auf die Geruchs- und Geschmackserhaltung besonders schwierig. Das gleiche gilt für eine Reihe von eßfertig eingekauften Lebensmitteln, die nach dem Auspacken oder Anschneiden einen stärkeren Geruch entfalten.

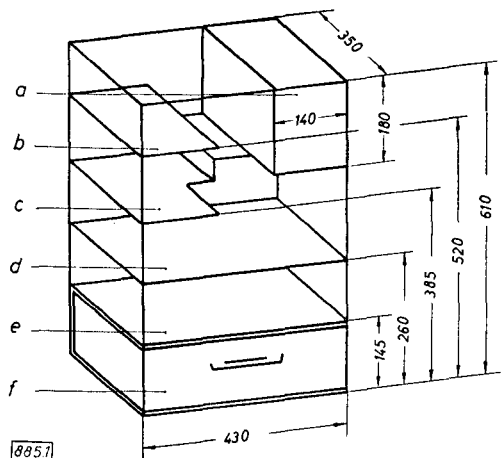
Ein wesentlich ernsthafteres Problem als der Verlust ist die Aufnahme von Geruchs- und Geschmacksstoffen durch empfindliche

Lebensmittel während der Lagerung und die Überdeckung ihres typischen Geruchs und Geschmacks. Bei der kommerziellen Lagerhaltung wird deshalb darauf geachtet, daß stark riechende Produkte, wie z. B. Zitrusfrüchte, nicht mit geruchsempfindlichen, wie z. B. Eier, in Einzelräumen gelagert werden.

Bei der Kaltlagerung in einem normalen Haushalt lassen sich Riechstoffe abgebende und geruchsempfindliche Lebensmittel nur bedingt trennen, obgleich dies wegen der Vielzahl der Produkte und der oft größeren Intensitätsunterschiede fertiger Speisen wünschenswert wäre. In einem Haushaltskühlschrank müssen aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten die verschiedensten Lebensmittel auf engem Raum zusammen aufgehoben werden, ohne daß die Lagerluft dauernd erneuert werden kann. Zwar geht die Geruchsentwicklung mit fallender Temperatur zurück; außerdem wird ein Teil der in die Kühlraumluft gelangenden Geruchs- und Geschmacksstoffe stets mit dem Kondenswasser am Verdampfer ausgeschieden; die Gefahr der Geruchsübertragung ist aber in Kühlschränken noch so groß, daß stark riechende und geruchsempfindliche Lebensmittel darin nicht längere Zeit offen nebeneinander gelagert werden

können, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Es ist daher üblich und bei der Gestaltung der Inneneinrichtung vieler Kühlschränktypen auch berücksichtigt, geruchsdichte Behälter zur Lagerung empfindlicher Lebensmittel zu verwenden. Dadurch kann man nicht nur eine Geruchs- und Geschmacksübertragung im Kühlschrank weitgehend verhindern, sondern oft auch seinen Innenraum besser ausnutzen. Die sich in den Einzelbehältern einstellende höhere relative Luftfeuchtigkeit verringert außerdem die Austrocknungsgefahr. Manche Produkte, insbesondere zubereitete Speisen, werden von der Hausfrau jedoch nicht gern in derartige Behälter umgefüllt, und für einige andere Lebensmittel — wie z. B. frische Wurst — ist die hohe relative Luftfeuchtigkeit in geschlossenen Behältern wegen des begünstigten Bakterienwachstums nicht vorteilhaft. Obst und Gemüse werden zwar in größeren Feuchtraumbehältern (Hydratoren) gelagert; diese dürfen aber nicht hermetisch gegen die Umgebung abgeschlossen sein, damit der Stoffwechsel der Produkte nicht unterbunden wird und die Feuchtigkeit Optimalwerte nicht überschreitet.

Um die Lebensmittel beim Unterbringen im Kühlschrank freier handhaben zu können, wurden Stoffe, wie Aktivkohle und Silicagel, die sich wegen ihres großen Adsorptionsvermögens zum Reinigen der Kühlraumluft bewährt hatten [1, 6, 9], auch eingesetzt, um eine gegenseitige Beeinflussung unverbundener Produkte in Kühlschränken zu verhindern. Für den gleichen Zweck wurden ferner andere Stoffgemenge vorgeschlagen [2]. Die Sorptionsmasse wird in gelochten, zylindrischen oder flachen prismatischen Behältern abgepackt und im Kühlschrank aufgehängt oder aufgestellt. Obgleich hier die Luft nicht — wie bei normalen Filtern — durch die Sorptionsmasse gepreßt wird, werden derartige „Luftreiniger“ oft als Filter bezeichnet. Wir wollen im folgenden hierfür den richtiger erscheinenden Ausdruck „Sorptions-Patronen“ benutzen.



**Bild 1.** Schematische Darstellung des Kühlschranks mit Kastenverdampfer. (Schrank Ka)

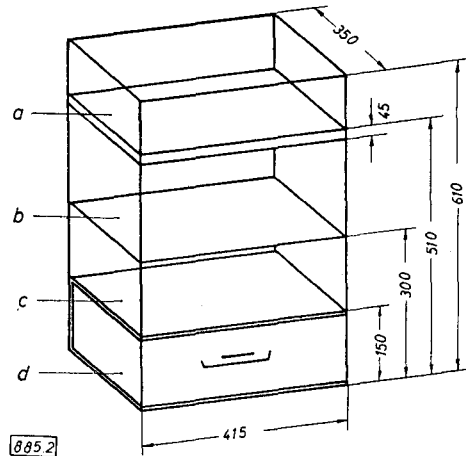
- a Kastenverdampfer
- b Oberer Seitenrost
- c Unterer Seitenrost
- d Hauptrost
- e Glasplatte
- f Feuchtraumbehälter

Da das Problem der Geruchsübertragung die Kühlindustrie seit langem beschäftigt, wurden u. a. auch immer wieder verschiedene Ausführungen von Sorptionspatronen — insbesondere in den USA [5] — auf den Markt gebracht. In der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung wurde im Jahr 1954 die Wirksamkeit einer damals neu in den Handel gekommenen Sorptionspatrone (Purifilter) auf Wunsch des Herstellers überprüft und positiv bewertet. Da jedoch die seinerzeit vorgenommene Prüfung im Hinblick auf ihren Ansatz und ihre Durchführung keineswegs als eine abschließende Untersuchung angesehen werden konnte, wurden neue Versuche durchgeführt, um die Frage zu klären, ob und wie die Geruchs- und Geschmacksübertragung in Kühlschränken mittels Sorptionspatronen ausreichend unterbunden werden kann. Für die Vergleichslagerungen wurden fabrikneue Kühlschränke verschiedener Bauart verwendet, um nicht nur den Einfluß der Tem-

peratur, sondern auch den der Luftbewegung, des Luftwechsels, der relativen Luftfeuchtigkeit, der Grundgerüche usw. durch vollständige Übereinstimmung der Ausgangsbedingungen auszuschalten. Über die Ergebnisse dieser Versuchsreihen soll im folgenden berichtet werden.

### Die Kühlschränke

Für die Untersuchung wurden vier Tischkühlschränke von zwei verschiedenen Herstellerfirmen mit einem Rauminhalt von 110 ltr verwendet. Zwei gleiche Kühlschränke desselben Herstellers waren mit einem seitlich liegenden Kastenverdampfer (Schrank Ka Bild 1), zwei andere mit einem horizontalen ganzen Querschnitt überdeckenden Plattenverdampfer (Schrank Pl) ausgerüstet (Bild 2). Abmessungen und Ausrüstung der



**Bild 2.** Schematische Darstellung des Kühlschranks mit Plattenverdampfer. (Schrank Pl)

- a Plattenverdampfer
- b Hauptrost
- c Glasplatte
- d Feuchtraumbehälter

**Tabelle 1.** Abmessungen und Ausrüstung der verwendeten Kühlschränke

Kennzeichnung der Schrankarten		Ka	Pl
Verdampferbauart		Kastenverdampfer	Plattenverdampfer
Bruttoinhalt . . . . . ltr		110	110
Innenabmessungen	Höhe . . mm	610	610
	Breite . . mm	430	415
	Tiefe . . mm	420	440
Raumbedarf des Verdampfers ltr		7,5	5,8
Verdampferabmessungen	Höhe . . mm	180	45
	Breite . . mm	140	380
	Tiefe . . mm	300	340
Außenabmessungen	Höhe . . mm	870	825
	Breite . . mm	550	530
	Tiefe . . mm	620	640
Stellfläche im Kühlschrank	Rostfläche m <sup>2</sup>	0,27 (3 Roste)	0,15 (1 Rost)
	Glasplatte m <sup>2</sup>	0,14	0,14
Sonderfächer	Feuchtraumfach ltr	11,5	11,5
	Verdampferfach ltr	3,5	11,0 *)
	Türfächer . .	2 Abstellregale Eierleiste, Butterfach	2 Abstellregale, Butterfach
Gehäusewerkstoff innen		Wände: Stahlblech emailiert, Tür: Kunststoff	Kunststoff
Kältemaschine		gekapselter Kompressor	gekapselter Kompressor
Antriebsleistung (Nennleistung des Motors)		100 W	120 W
durchschnittlicher Stromverbrauch **)		rd. 0,5 kWh/24 Std.	rd. 0,3 kWh/24 Std.

\*) Raum über der Verdampferplatte

\*\*) Angabe in den Firmenprospekten

Schränke sind in Tabelle 1 angegeben. Alle Schränke wurden in einem großen, luftigen, normal temperierten Raum nebeneinander aufgestellt und während der gesamten Versuchszeit gleich behandelt. Sowohl die Betriebszeit und -temperatur, als auch die Art und Menge der Beschickung sowie die Lüftung und die Reinigung des Schrankinnern wurden gleich gehalten. Der einzige Unterschied bestand darin, daß während des zweiten Versuchsabschnittes jeweils der eine der beiden Parallelschränke mit einer Sorptionspatrone ausgerüstet wurde.

#### Kühlschranktemperatur und Luftbewegung

Während aller Versuche herrschte in den Kühlschränken eine Temperatur von  $+4^{\circ}\text{C}$ . Diese wurde in den leeren Schränken und zwar in der Mitte des Hauptrostes (Bild 1 und 2) als Durchschnittstemperatur gemessen. Die zeitliche Schwankung betrug  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Bei Anordnung der Temperaturmeßstellen nach DIN 8950 [3] wurden räumliche Temperaturunterschiede von maximal  $1^{\circ}\text{C}$ , bezogen auf den Mittelwert, in allen Schränken gefunden. Die Temperatur wurde mit einem Schreiber vor den einzelnen Versuchen überprüft. Im Aufstellungsraum der Schränke lag die Temperatur während der Versuchszeit zwischen  $17$  und  $21^{\circ}\text{C}$ .

Wie Temperaturmessungen in einer Höhe von  $5$  cm über dem Hauptrost ergaben, ist die Aufwärtsströmung beim Kühlschrank *Pl* auf eine schmale Randzone beschränkt, die höchste Temperatur in diesem Querschnitt wird in der Nähe der Tür erreicht, so daß hier der größte Teil der Luft wieder zur Verdampferplatte zurückströmen dürfte. In den Kühlschränken *Ka* reicht die Zone fallender Kaltluft, wie *Th. E. Schmidt* zeigte [8], weit in die verdampferfreie Hälfte des Schrankes hinein, so daß sich auch im leeren Schrank mehrere Luftströme ausbilden.

Die relative Luftfeuchtigkeit in den Kühlschränken

Um einen Anhaltswert für die sich während der Versuche einstellende relative Luftfeuchtigkeit und die Größenordnung der aus den Lebensmitteln oder Testlösungen verdunstenden Wassermenge zu gewinnen, wurde auf dem Hauptrost eines jeden Schrankes eine Petrischale (Innendurchmesser  $20$  cm)

mit Wasser aufgestellt und die Gewichtsabnahme während der Lagerung bei  $+4^{\circ}\text{C}$  durch tägliche Wägungen ermittelt. Außerdem wurde die relative Luftfeuchtigkeit seitlich über der Glasplatte mit Hygrometern gemessen. Die Wägungen ergaben nur geringe Unterschiede im Gewichtsverlust der Schalen in den einzelnen Kühlschränken. Die verdunstete Wassermenge lag zwischen  $4,7$  und  $5,0$  g/dm<sup>2</sup> Wasseroberfläche in  $24$  Std.; dabei wurden die höheren Werte in den Schränken *Pl* gefunden. Weder beim Schrank *Pl* noch beim Schrank *Ka* wurde die Verdunstungsgeschwindigkeit durch eine Sorptionspatrone *a* (Tabelle 2) wesentlich beeinflusst. Das Gewicht der Patronen nahm während der  $162$  Std. dauernden Lagerung im Schrank *Pl* um  $21,5$  g, im Schrank *Ka* um  $14,1$  g zu; die am Verdampfer niedergeschlagene Wassermenge war in den Schränken mit Sorptionspatronen entsprechend kleiner.

Die relative Luftfeuchtigkeit lag in allen Kühlschränken, unabhängig davon, ob sie mit Sorptionspatronen ausgerüstet waren oder nicht, durchschnittlich bei etwa  $65\%$ . Die größten Abweichungen vom Mittelwert betragen im Durchschnitt  $\pm 5\%$ . Die Schwankungen waren praktisch unabhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit im Aufstellungsraum der Kühlschränke, die bei einer Temperatur von  $17$  bis  $21^{\circ}\text{C}$  zwischen  $60$  und  $85\%$  lag.

#### Die Sorptionspatronen

Für die Versuche wurden drei von verschiedenen Firmen hergestellte Sorptionspatronen verwendet. Alle drei Fabrikate sollten sich für die Geruchsabmilderung und die Verminderung einer Geruchsübertragung in Kühlschränken eignen. Für die Untersuchungen wurden fabrikneue Patronen verwendet. Zum Vergleich wurde auch ein Versuch mit dem 1954 geprüften Luftreiniger durchgeführt. Angaben über die Abmessungen und den Aufbau der Patronen sowie die Zusammensetzung der Sorptionsmasse enthält Tabelle 2.

Die Patrone *a* (Tabelle 2) wurde im Kühlschrank *Pl* zwischen die beiden äußersten seitlichen Stäbe des Rostes in Mitte der linken Seitenwand geklemmt, wobei der Abstand zur Wand etwa  $1$  cm betrug. Die Patronen *b*, *c* und *d* wurden mit dem gleichen Wandabstand auf den Rost gestellt.

Tabelle 2. Abmessungen, Aufbau und Zusammensetzung der verwendeten Sorptionspatronen

Kennzeichnung der Patrone . . . . .	a	b	c	d
Form der Patrone . . . . .	prismatisch	prismatisch	zylindrisch	prismatisch
Werkstoff des Mantels . . . . .	Aluminiumblech	Stahlblech lackiert	Kunststoff	Aluminiumrahmen und -drahtgeflecht
Innenverkleidung . . . . .	Glasfasergewebe	keine	Kunststoffgewebe	Glasfasergewebe
Gelochte Flächen . . . . .	Flachseiten	Flachseiten	Mantel	Flachseiten
Außenmaße ohne Verschlusskanten:				
Länge . . . . . mm	230	195	104	250
Breite (Durchmesser) . . . . . mm	95	115	64	152
Höhe . . . . . mm	15	23	—	20
Gesamtaußenfläche ohne Verschlusskanten . . . . . cm <sup>2</sup>	530	590	270	920
Gelochte Fläche bis Lochaußenkante . . . . . cm <sup>2</sup>	360	300	190	490
Lochfläche (freie Fläche) . . . . . cm <sup>2</sup>	71	37	35	196
Freie Fläche:				
bez. auf Gesamtfläche . . . . . %	13	6	13	21
bez. auf gelochte Fläche . . . . . %	20	12	18	40
Gewicht der Patrone *) . . . . . g	rd. 200	rd. 400	rd. 170	rd. 600
Gewicht der Sorptionsmasse *) . . . . . g	rd. 120	rd. 200	rd. 120	rd. 400
Schüttgewicht der Sorptionsmasse *) . . . . . g/cm <sup>3</sup>	0,56	0,38	0,38	0,55
Zusammensetzung der Sorptionsmasse:				
Aktivkohle . . . . . %	47	100	100	40
Silicagel . . . . . %	17	—	—	13
Rest **) . . . . . %	36	—	—	47

\*) Sorptionsmasse neu bzw. regeneriert

\*\*) Der Rest besteht im wesentlichen aus Calcium- und Magnesiumcarbonat (natürlicher Dolomit)

Im Kühlschrank *Ka* wurden die Patronen *a* und *d* seitlich vom Verdampfer in 4 cm Abstand von diesem aufgehängt. Die Patronen *b* und *c* wurden in der gleichen Entfernung auf den unteren Seitenrost gestellt, so daß auch sie, wie die Filter *a* und *d*, von der zum Verdampfer streichenden Luft angeströmt wurden.

Die Patronen *a* und *d* enthalten wasseradsorbierende Stoffe (Tabelle 2); deshalb wurde das Wasseraufnahmevermögen von Patrone *a* ermittelt. Dazu wurden je 40 g der Sorptionsmasse in geschlossenen Gefäßen bei 100, 86, 75 und 65% relativer Luftfeuchtigkeit offen in Petrischalen gelagert. Die Gefäße standen im Kühlraum bei +4,5°C; die eingeschlossene Luft wurde nicht bewegt. Das Gewicht der Sorptionsmasse wurde zuerst häufiger, später in größeren Abständen bestimmt (Bild 3). Aus

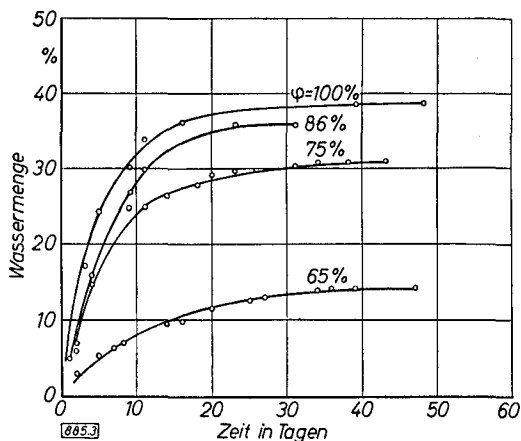


Bild 3. Wasseraufnahme der Sorptionsmasse in Patrone *a* bei verschieden hoher rel. Luftfeuchtigkeit

dem Verlauf der Kurven ist zu erkennen, daß die Wasseraufnahmefähigkeit, die je nach dem äußeren Dampfdruck verschieden groß ist, nach 30 bis 40 Tagen praktisch erschöpft war. Schon vor Ablauf dieser Zeit hört nach Untersuchungsergebnissen von *Smock* und Mitarb. [9] die geruchsadsorbierende Wirkung von Silicagel und aktiver Tonerde auf. Ein Regenerieren der Sorptionsmasse der Patrone *a* ist in Abständen von etwa 6 Monaten vorgesehen, so daß eine Wirkung der Patrone durch Entzug von Feuchtigkeit aus der Kühlschrankluft während der letzten 5 Monate nicht mehr zu erwarten ist.

Die Hauptversuche wurden mit der Patrone *a* durchgeführt. Diese wurde vor Beginn der einzelnen Versuchsreihen nach Werkvorschrift bei Backofenhitze regeneriert, so daß sie stets das volle Wasseraufnahmevermögen besaß. Auch die Patrone *d* wurde vor der Verwendung regeneriert.

#### Modellsubstanzen und Lebensmittel

Für die vergleichenden Untersuchungen wurde neben Lebensmitteln eine Reihe von reinen Substanzen verwendet, die Riechstoffe abgeben bzw. aufnehmen. Die hierfür verwendeten Stoffe wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Der Stoff sollte einen starken charakteristischen Geruch haben, der möglichst auch bei der Kühlschranklagerung von Lebensmitteln in der Praxis auftritt.
2. Der Stoff mußte wasserlöslich sein.
3. Geringste Mengen des in Lösung gegangenen Stoffes mußten quantitativ bestimmbar sein.
4. Der Stoff sollte von Aktivkohle weitgehend adsorbiert werden, um die Wirkung der Patrone deutlich zu zeigen.

Neben Essigsäure wurden Äthylalkohol, Indol und Phenol in Lösungen geringer Konzentration als Geruchsgeber verwendet. Einzelheiten über die Stoffe und ihre Lösungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt

Die meisten Versuche wurden mit 2% iger Essigsäurelösung durchgeführt, weil Essig als Zusatz von Salaten, die oft im Kühlschrank offen aufbewahrt werden, als Geruchsgeber auftritt. Auch im Hinblick auf das hohe Essigsäure-Sorptions-

vermögen von Aktivkohle (Tabelle 3) und die neutralisierende Wirkung des in den Patronen *a* und *d* vorhandenen Dolomits erschien uns dieser Stoff als besonders geeignet. Es durfte angenommen werden, daß hierbei am deutlichsten zu erkennen sein würde, ob die Geruchsübertragung durch die Patronen vermindert wird.

Tabelle 3. Kenndaten und Eigenschaften der verwendeten Modellsubstanzen

	Essigsäure	Äthylalkohol	Indol	Phenol
Chemische Formel	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Molekulargewicht	60,05	46,07	117,14	94,11
Siedepunkt bei 760 mm QS . °C	118,2	78,3	253,0	182,1
Löslichkeit in Wasser . . . .	∞	∞	0 bei 15°C*)	8,2 bei 15°C ∞ bei 65,5°C
angenähertes Haltevermögen** der Aktivkohle bei 20°C und 760 mm QS in % . . . .	40	21	25	30
Konzentration in der Versuchslösung % . . . .	2	10	0,1	0,1
pH-Wert der Versuchslösung . .	3,0	—	—	—
Geruch der Versuchslösung . .	nach Essig	alkoholisch n. Kornbranntwein	nach überreifem Käse	phenolisch, nach Carbonsäure

\*) nur in heißem Wasser löslich, flüchtig mit Dampf

\*\*) Als Haltevermögen (retentivity) wird das Gewicht des zurückgehaltenen Stoffes zum Gewicht der Aktivkohle bezeichnet. Es wird bestimmt, indem man saubere trockene Luft konstanten Drucks und konstanter Temperatur solange durch ein Bett granulierter Aktivkohle, die vorher mit dem Dampf des betreffenden Stoffes gesättigt wurde, leitet, bis das Gewicht der Kohle nicht mehr abnimmt [4].

Als Riechstoffe aufnehmende Substanz wurde Leitungswasser benutzt. Dieses erwies sich destilliertem Wasser gegenüber als überlegen, da es ein besseres Puffervermögen und einen milderen, ausgeglicheneren Geschmack hat. Das Karlsruher Leitungswasser hatte nach der Entnahme aus der Leitung durchschnittlich einen pH-Wert von 6,9, der sich innerhalb von 24 Stunden auf im Mittel 8,4 erhöhte. Für die Versuche wurde nur abgestandenes Wasser verwendet.

Zur Ergänzung der mit reinen Stoffen gewonnenen Ergebnisse wurden vergleichende Versuche mit Lebensmitteln durchgeführt. Nach Vorversuchen entschieden wir uns, als riechstoffabgebende Produkte Essigsäurelösung, Citral<sup>1)</sup>, Bückling und Harzer Käse und als riechstoffaufnehmende Produkte Vollmilch und Butter zu benutzen.

Unmittelbar vor Beginn der einzelnen Lagerversuche wurden folgende Lebensmittel vom Fachhandel bezogen: pasteurisierte Vollmilch, in Aluminiumfolie abgepackte Deutsche Markenbutter (Süßrahmbutter), Harzer Käse sowie gut geräucherte Bücklinge (mittelgroß, 100 bis 150 g/Stück).

#### Untersuchungsmethoden

Die Aufnahme der reinen Stoffe vom Wasser wurde durch chemische Analysen quantitativ, z. T. auch durch vergleichende Geruchsprüfungen qualitativ bestimmt, während die Geruchs- und Geschmacksabgabe und -aufnahme der Lebensmittel — mit Ausnahme der Versuche mit Essigsäure und Milch — nur durch subjektive Vergleichsprüfungen ermittelt wurde. Für die Untersuchungen wurden allen Schränken stets gleich große Proben entnommen.

Die chemischen Bestimmungsmethoden

Der Gehalt an Essigsäure wurde durch Titrieren mit *n*/10 Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator ermittelt. Zur Bestimmung des Säuregrads der Milch wurde mit *n*/4 Natronlauge titriert. Der Verbrauch je 100 cm<sup>3</sup> wird als Säuregrad

<sup>1)</sup> Citral ist ein ungesättigtes Aldehyd, das sich vor allem in den ätherischen Ölen der Zitronenschale befindet; es hat den charakteristischen Zitronengeruch.

bezeichnet. Die übergegangene Menge an Äthylalkohol ermittelten wir jodometrisch mit Kaliumbichromat. Zur Bestimmung des Indolgehalts wurde *p*-Dimethylbenzaldehyd (*Ehrlichs* Reagens) verwendet und die auftretende rotviolette Farbe kolorimetriert. Den Phenollösungen wurde diazotiertes *p*-Nitranilin zugesetzt, die dabei entstehenden Azofarbstoffe konnten dann kolorimetrisch ermittelt werden.

#### Die subjektiven Bestimmungsmethoden

Zur Ermittlung von Geruchs- und Geschmacksunterschieden wurde der Triangel-Vergleichstest verwendet. Hierbei werden den Prüfern insgesamt drei Proben gleichzeitig, darunter zwei gleiche Proben vorgesetzt, mit denen die dritte, unter anderen Bedingungen gelagerte Probe, verglichen werden soll.

Bei unseren Versuchen wurde in der Regel eine Probe aus dem Schrank ohne Filter mit zwei gleich großen Proben aus dem Schrank mit Filter verglichen. Es wurden nicht mehr als drei Triangelteste in einer Sitzung vorgenommen, um die Ergebnisse nicht durch Ermüdung der Prüfer zu beeinflussen.

Die Prüfgruppe bestand aus 4 Frauen und 8 Männern. Sie wurden aus einem Kreis von 24 Institutsangehörigen mit Hilfe eines Triangel-Vergleichstestes ausgewählt und zwar nach ihrer Fähigkeit, Essigsäure in feinsten Konzentration zu schmecken. Der Schwellenwert des Geschmackssinns für Essigsäure lag bei den Prüfern unterhalb einer Konzentration von 0,02%. Das Gesamturteil wurde aus 9 bis 12 Einzelurteilen gebildet.

Für die Bewertungen wurden die Proben in gleich großen Gläsern oder Schalen hergerichtet und laufend durchnummeriert; die Stellung der Parallelproben änderte sich jedoch von einer Kostprobe zur andern. Die Probenmenge reichte für wiederholte Prüfungen aus.

Dem Prüfer wurden bei jeder Kostprobe folgende Fragen vorgelegt:

1. Weicht eine der drei Proben im Geruch bzw. Geschmack ab?
2. Wenn ja, welche Probe?
3. Welche Richtung hat die Abweichung?

Auf die Frage nach abweichenden Eigenschaften einer der drei Proben können eine richtige und zwei falsche Antworten erteilt werden; es ist deshalb zu erwarten, daß  $\frac{1}{3}$  der Antworten zufällig richtig ist. Als statistisch gesichert wird ein Unterschied jedoch erst angesehen, wenn mindestens in 95% aller Fälle ein richtiges Urteil erwartet werden kann (5% Basis). Ist ein Unterschied vorhanden, der als statistisch gesichert gelten kann, so wird nicht nur ein Drittel, sondern eine größere Anzahl von Prüfern richtig urteilen. Bei unseren Prüfungen kann das Ergebnis auf der 5%-Basis als gesichert gelten, wenn von zwei Dritteln der Prüfer richtige Urteile vorliegen [7].

#### Die Verteilung von Geruchs- und Geschmacksstoffen in den Kühlschränken

Bei früheren Versuchen zur Ermittlung der Geruchsübertragung in Kühlschränken wurde festgestellt, daß es von der räumlichen Lage der Riechstoffe abgehenden und aufnehmenden Lebensmittel im Schrank abhängt, wie stark sich ihr Geruch während der Aufbewahrung verändert. Um Ergebnisse aus Parallelversuchen vergleichend beurteilen zu können, war es daher nötig, die Geruchsverteilung in den Schränken bei verschiedener räumlicher Anordnung der beteiligten Substanzen zu prüfen.

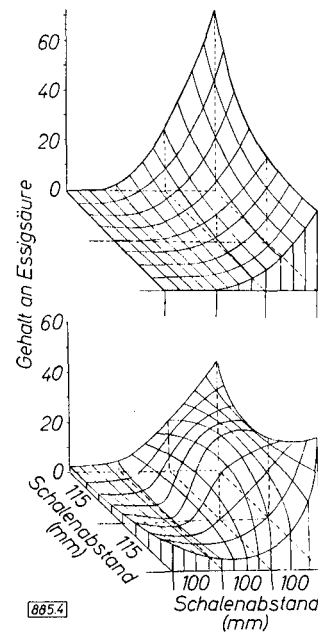
Bei dieser Untersuchung wurden Petrischalen von 20 cm Durchmesser, die mit 150 cm<sup>3</sup> 2% iger Essigsäurelösung als riechstoffabgebender Substanz gefüllt waren, in die Kühlschränke gestellt. Beim Versuch *I* stand die Schale im Kühlschrank *Pl* auf der Mitte des Hauptrostes und im Kühlschrank *Ka* auf der Mitte des unteren Seitenrostes, beim Versuch *II* in beiden Schränken auf der Mitte der Glasplatte. Als Essigsäure aufnehmender Stoff dienten je 30 cm<sup>3</sup> Leitungswasser in Schalen von 67 mm Durchmesser. Je 12 dieser Schalen wurden beim Versuch *I* auf der Glasplatte, beim Versuch *II* auf dem Hauptrost jedes Kühlschranks gleichmäßig verteilt (Bild 4 und 5) aufgestellt. Die Versuchsdauer betrug stets 65 Stunden, die Temperatur in den Schränken 4°C.

Im Anschluß an die Lagerung wurde der *pH*-Wert der einzelnen Wasserproben mit einer Glaselektrode gemessen und danach die vom Wasser aufgenommene Essigsäuremenge bestimmt. Der *pH*-Wert fiel während des Versuches *II* im Kühlschrank *Pl* von 8,4 auf im Mittel 5,3 und im Kühlschrank *Ka* auf im Mittel 5,8 ab. Die Unterschiede zwischen den *pH*-Werten des Wassers in den einzelnen Schalen waren prozentual wesentlich geringer als diejenigen im Gehalt an Essigsäure. Der durchschnittliche Gehalt der in den 12 Schalen gefundenen Essigsäure ist in Tabelle 4 aufgeführt; der Gehalt in den einzelnen Schalen ist in den Bildern 4 und 5 über der Standfläche dargestellt worden.

**Tabelle 4.** Durchschnittlicher Essigsäuregehalt des auf 12 Schalen verteilten, im Kühlschrank gelagerten Wassers. Riechstoffabgabe durch 2% ige Essigsäure, Lagerdauer 65 Stunden

Kühlschrankart	<i>Pl</i> (Plattenverdampfer)		<i>Ka</i> (Kastenverdampfer)	
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>
Versuch . . . . .	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>
Lage der Schale mit Essigsäure . . . . .	oben	unten	oben	unten
Lage der 12 Wasserschalen . . . . .	unten	oben	unten	oben
durchschnittlicher Essigsäuregehalt in mg/100 cm <sup>3</sup> Wasser . . . . .	17,4	19,8	14,7	18,2

Die Werte in Tabelle 4 lassen erkennen, daß die Riechstoffabgabe zurückgeht, wenn sich der Geruchsgeber in der Nähe des Verdampfers befindet. Dieser Rückgang dürfte durch Strahlungseinflüsse bedingt sein. Beim Kühlschrank *Ka* ist die Schalenstellung von größerem Einfluß auf die Geruchsübertragung als beim Kühlschrank *Pl*, wahrscheinlich weil die Luftströmung über der Schale sich stärker ändert. Im Kühlschrank *Pl* ist der Riechstofftransport insgesamt ein wenig größer als im Kühlschrank *Ka*, es ging hier etwas mehr Essigsäure in die Wasserschalen über.



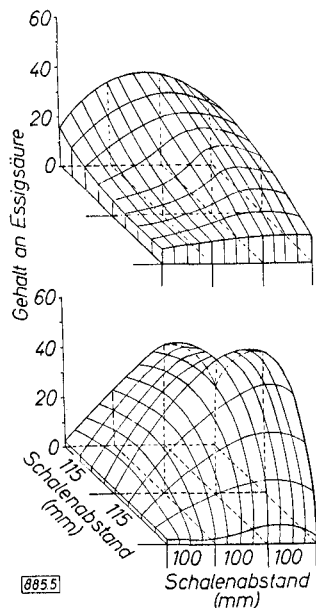
**Bild 4.** Verteilung des Essigsäuregehaltes in Wasser in mg/100 cm<sup>3</sup> (Schrank *Ka*)

Oben: Wasserschalen auf Glasplatte  
Unten: Wasserschalen auf Hauptrost

Im Kühlschrank *Ka* (Bild 4) war die Essigmenge beim Versuch *I* wesentlich ungleichmäßiger auf die einzelnen Schalen verteilt als im Kühlschrank *Pl* (Bild 5). Wenn auch bei Versuch *II* dieser Unterschied in der Verteilung der Essigsäure geringer — im Schrank *Ka* gleichmäßiger, im Schrank *Pl* ungleichmäßiger

— geworden war, so wurden doch auch jetzt noch bei beiden Schranktypen recht verschiedene Einzelwerte gefunden. Wie in Versuch I ist auch in Versuch II von den im Schrank Ka unter dem Verdampfer stehenden Schalen wesentlich mehr Essigsäure aufgenommen worden als von den auf der anderen Seite stehenden. Die Richtung der Luftbewegung an den Schalen scheint demnach von großem Einfluß auf die Riechstoffübertragung zu sein; die ersteren Schalen werden von oben, die letzteren von unten angeströmt. In einem Nebenversuch wurden auf dem unteren Seitenrost Schalen aufgestellt, welche die gleiche geringe Essigsäuremenge enthielten wie die darunter auf dem Hauptrost stehenden Schalen. Beim Versuch II hatten die Schalen in der Mitte und auf der rechten Seite im Schrank Pl einen höheren und vorn sowie auf der linken Seite einen geringeren Essigsäuregehalt als beim Versuch I. Die Luftbewegung im Schrank dürfte hier durch die veränderte Rostbelegung beeinflusst worden sein.

Zur Ergänzung der Versuche wurden je zwei Petrischalen mit Milch so auf den Hauptrost der Kühlschränke gestellt, daß eine Schale hauptsächlich die Zone starker und die andere vornehmlich die Zone schwacher Riechstoffaufnahme überdeckte. Die Essigsäurelösung als Geruchsgeber stand hier wiederum in der Mitte der Glasplatte. Innerhalb von 48 Stunden stieg der Säuregrad der Milch in der Zone starker Aufnahme von 5,7 auf 7,1 (Kühlschrank Ka) bzw. 7,2 (Kühlschrank Pl) an, während in der Zone schwacher Aufnahme ein Säuregrad von 6,2 (Kühlschrank Ka) bzw. 6,8 (Kühlschrank Pl) gemessen wurde. Bei gleicher Temperatur ohne Essigsäurelösung gelagerte Milch veränderte ihren Säuregrad während der Versuchsdauer nicht.



**Bild 5.** Verteilung des Essigsäuregehaltes in Wasser in mg/100 cm<sup>3</sup> (Schrank Pl)

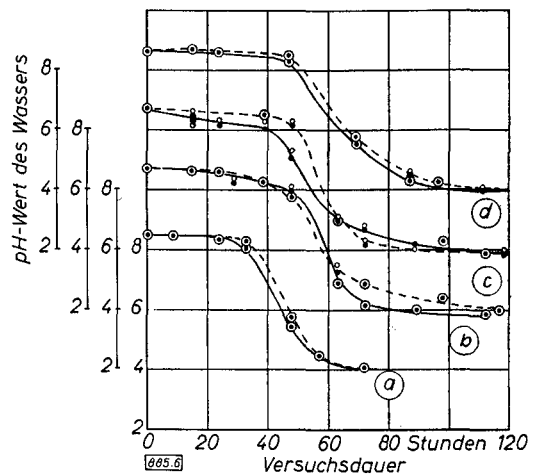
Oben: Wasserschalen auf Glasplatte  
Unten: Wasserschalen auf Hauptrost

Bei den Vergleichsversuchen in Kühlschränken mit und ohne Sorptionspatrone wurden auf Grund dieser Ergebnisse die Lösungen und Lebensmittel stets in die gleiche Zone gestellt und zwar so, daß eine möglichst starke Geruchsübertragung auftrat.

#### Versuche mit Sorptionspatronen

In Vorversuchen wurde die Verwendbarkeit der reinen Stoffe (s. oben) geprüft und die erforderliche Konzentration der Indol- und Phenollösung festgelegt. Die Konzentration der Essigsäure und der Alkohollösung wurde im Hinblick auf die im Haushalt meist verwendete Stärke gewählt. Außerdem wurden in den Vorversuchen methodische Fragen der quantitativen Bestimmung geringer Mengen der in Betracht kommenden Stoffe geklärt.

Bei den Hauptversuchen war je einer der beiden Schränke gleicher Bauart mit einer Sorptionspatrone ausgerüstet. Insgesamt wurden 11 verschiedene Lagerversuche mit allen vier Kühlschränken bei gleicher Lage des Geruchsgebers auf der Mitte der Glasplatte und des Wassers oder der geruchaufnehmenden Lebensmittel in der besonders gefährdeten Zone des Hauptrostes durchgeführt.

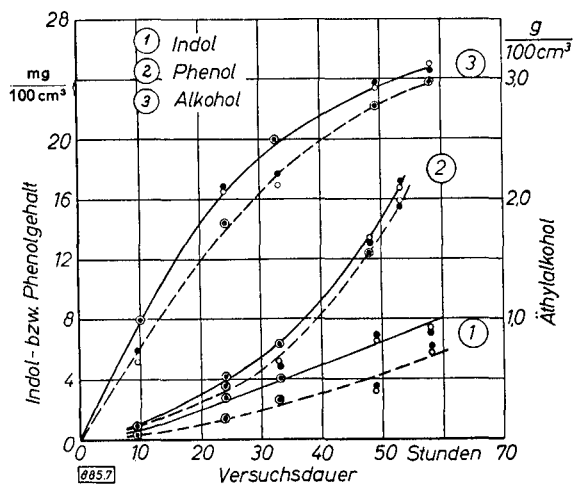


**Bild 6.** Verlauf des pH-Wertes in Wasser. Riechstoffabgabe durch 2% ige Essigsäurelösung

— Schrank Pl  
- - - Schrank Ka  
● Schrank ohne Sorptionspatrone  
○ Schrank mit Sorptionspatrone a, b, c bzw. d

Alle riechstoffabgebenden Lösungen und Lebensmittel wurden in Petrischalen mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Höhe von 2,5 cm in die Schränke gestellt. Die Menge der eingefüllten Versuchslösungen betrug je 150 cm<sup>3</sup>; vom Citral wurden je zwei Tropfen in die Schalen geträufelt. Bei der Beschickung der Schränke mit Lebensmitteln wurde darauf geachtet, daß alle Proben von einheitlicher Qualität sowie gleicher Größe und Form waren. Beim Versuch mit Räucherfisch befand sich in jedem Kühlschrank ein ganzer Bückling, dessen Haut vorher an bestimmten Stellen leicht angeritzt worden war. Vom Harzer Käse wurden jeweils zehn Scheiben in eine Schale eingelegt.

Wenn Alkohol, Indol und Phenol als Riechstoffe abgebende Modellsubstanzen dienten, wurden jeweils fünf Petrischalen (9 cm Durchmesser, 1,8 cm Höhe) mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser zur Riechstoffaufnahme eng aneinander in die ausgewählte Zone



**Bild 7.** Riechstoffgehalt in Wasser

1 Riechstoffabgabe durch 0,1% ige Indollösung  
2 Riechstoffabgabe durch 0,1% ige Phenollösung  
3 Riechstoffabgabe durch 10% igen Äthylalkohol  
— Schrank Pl  
- - - Schrank Ka  
● Schrank ohne Sorptionspatrone  
○ Schrank mit Sorptionspatrone a

jedes Kühlschranks gestellt. Die Schalen mit den Riechstoffe aufnehmenden Substanzen, Wasser, Milch oder Butter, hatten stets die gleichen Abmessungen (20 cm Durchmesser). Sie enthielten am Versuchsbeginn je 150 cm<sup>3</sup> Wasser oder je 370 cm<sup>3</sup> Vollmilch oder je 30 g Butter. Die Butterproben wurden in Form kleiner Würfel von 4 mm Kantenlänge so auf den Boden der umgedrehten Schalen gelegt, daß sie frei lagen. Für die Vergleichsprüfungen war es wichtig, Proben mit gleichem Verhältnis von Oberfläche zu Volum zu verwenden.

Ein Versuch dauerte in der Regel 48 Stunden. Die Analysen und die Geruchs- und Geschmacksbeurteilungen wurden außer am Ende nach 8 bzw. 9 und 24 Stunden vorgenommen. Bei der Verwendung von Essigsäurelösung und Wasser blieben die Proben vier bis sechs Tage im Kühlschrank. Während dieses Versuchs wurde nur der pH-Wert des Wassers morgens und abends gemessen. Die gefundenen Werte sind in Bild 6 dargestellt. Die Beeinflussung des Wassers durch Alkohol, Indol und Phenol wurde in den nach und nach entnommenen Schalen sowohl analytisch als auch durch eine Geruchsprüfung bestimmt. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen sind in Bild 7, die der Geruchsprüfungen in Tabelle 5 wieder-

**Tabelle 5.** Ergebnisse der Geruchsvergleiche von Wasser, das im Kühlschrank mit und ohne Sorptionspatronen gelagert wurde (Patrone a)

Kühlschrank	Geruchsabgabe durch	Geruchsaufnahme durch	Anzahl der Prüfer bzw. Prüfungen	Anzahl der richtigen Urteile nach			erforderliche Anzahl richtiger Urteile (0,05 Basis)
				9 Std.	24 Std.	48 Std.	
Ka	Alkohol	Wasser	11	3	6	2	7
PI	Alkohol	Wasser	11	2	6	3	7
Ka	Phenol	Wasser	9	3	4	2	6
PI	Phenol	Wasser	9	2	2	2	6
Ka	Indol	Wasser	10	1	1	1	7
PI	Indol	Wasser	10	2	1	0	7

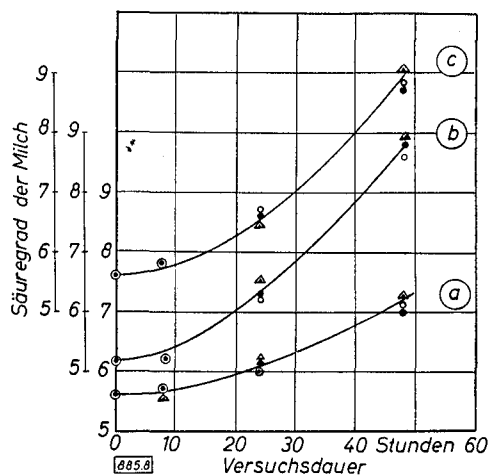
gegeben. Zur Ermittlung einer Geschmacksbeeinflussung im Kühlschrank dienten Vollmilch und Butter als empfindliche Lebensmittel. Bei der mit Essigsäurelösung zusammen gelagerten Milch wurde außerdem der Säuregrad bestimmt. In Tabelle 6 ist die Anzahl der richtigen Urteile einer Prüfgruppe aufgeführt, die im Triangeltest bei Verwendung verschiedener Riechstoffe abgebender Lebensmittel und Patronen gegeben wurden. Die Zunahme des Säuregrades der Milch ist in Bild 8 dargestellt.

**Tabelle 6.** Ergebnisse der Geschmacksvergleiche von Milch und Butter, die im Kühlschrank mit und ohne Sorptionspatronen gelagert wurden

Kühlschrank	Patronenart	Geruchs- und Geschmacksabgabe durch	Geruchs- und Geschmacksaufnahme durch	Anzahl der Prüfer bzw. Prüfungen	Anzahl der richtigen Urteile nach			erforderliche Anzahl richtiger Urteile (0,05 Basis)
					8 Std	24 Std	48 Std	
Ka	a	Essigsäure	Milch	10	0	2	3	7
PI	a	Essigsäure	Milch	11	4	2	4	7
Ka	b	Essigsäure	Milch	10	1	2	1	7
PI	b	Essigsäure	Milch	10	3	2	3	7
Ka	c	Essigsäure	Milch	10	0	3	6	7
PI	c	Essigsäure	Milch	10	1	2	2	7
Ka	a	Käse	Milch	11	5	4	1	7
PI	a	Käse	Milch	11	0	2	2	7
Ka	a	Käse	Butter	11	2	5	3	7
PI	a	Käse	Butter	11	2	3	4	7
Ka	a	Büchling	Milch	11	2	2	4	7
PI	a	Büchling	Milch	11	3	5	5	7
Ka	a	Büchling	Butter	12	4	5	5	8
PI	a	Büchling	Butter	12	2	3	4	8
Ka	a	Zitrone *)	Milch	11	3	3	4	7
PI	a	Zitrone *)	Milch	11	3	3	3	7

\*) Citral

Die in den Bildern 6, 7 und 8 aufgetragenen Kurven zeigen, daß die analytisch bestimmte, vom Wasser oder von der Milch aufgenommene Riechstoffmenge in den Schränken eines Typs praktisch gleich hoch war und zwar unabhängig davon, ob der Schrank mit einer Sorptionspatrone ausgerüstet war oder nicht.



**Bild 8.** Säuregrad von Milch. Riechstoffabgabe durch 2% ige Essigsäurelösung

- Schrank Ka ohne Sorptionspatrone
- ▲ Schrank PI ohne Sorptionspatrone
- Schrank Ka mit Sorptionspatrone a, b, bzw. c
- △ Schrank PI mit Sorptionspatrone a, b, bzw. c

Dieses Ergebnis wird durch die in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellten Werte bestätigt, nach denen ein gesicherter Unterschied im Geruch bzw. im Geschmack zwischen den mit und ohne Patronen gelagerten Proben nicht festgestellt werden konnte. Bei allen Vergleichsprüfungen urteilten stets weniger als 50% aller Prüfer richtig mit Ausnahme einer Teilbewertung über die Wirksamkeit der Patronen c, aber auch bei der Ausnahme reichte die Zahl der Treffer nicht aus, um den Unterschied auf der 5% Basis statistisch zu sichern. Alle verwendeten Sorptionspatronen erwiesen sich demnach sowohl im Schrank mit Kastenverdampfer als auch in demjenigen mit Plattenverdampfer als praktisch unwirksam.

Sowohl nach den analytischen Werten (Bild 7), als auch nach den Urteilen der Prüfer war die Riechstoffübertragung in den Schränken mit Plattenverdampfer etwas stärker. Dieser Unterschied zwischen den Schränken verschiedener Bauart blieb auch bestehen, wenn Sorptionspatronen verwendet werden.

## Zusammenfassung

In vier fabrikneuen 110 ltr-Kühlschränken — je zwei mit Platten- bzw. Kastenverdampfern ausgestattet — wurden bei einer Durchschnittstemperatur von  $-7,4^{\circ}\text{C}$  Lagerversuche durchgeführt, um die Wirksamkeit von drei verschiedenen Sorptionspatronen zu überprüfen. In je einem Schrank der gleichen Bauart wurde jeweils eine der Sorptionspatronen angebracht. Als Riechstoffe abgebende Substanzen dienten Essigsäure-, Äthylalkohol-, Phenol- und Indollösungen sowie Käse, Bücklinge und Citral, die jeweils zusammen mit Wasser, Milch oder Butter als Riechstoffe aufnehmende Substanzen in den Kühlschränken derart aufgestellt wurden, daß nach den Ergebnissen von Vorversuchen die größtmögliche Geruchs- und Geschmacksübertragung zu erwarten war.

Die durch chemische Analysen und durch vergleichende Geruchs- und Geschmacksprüfungen gefundenen Ergebnisse zeigen, daß kein gesicherter Unterschied in der Geruchs- und Geschmacksübertragung festzustellen war, wenn die Proben

unter sonst gleichen Bedingungen mit oder ohne Sorptionspatrone gelagert wurden. Das gilt für alle untersuchten Patronen und ist unabhängig von der Verdampferbauart. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse erscheinen die üblichen und auf die übliche Art verwendeten Sorptionspatronen ungeeignet, eine Geruchs- und Geschmacksübertragung in Kühlschränken zu vermindern. [885].

## Schrifttum

- [1] H. Boyd: Modern Refrig. 52 (1949), S. 78.
- [2] Deutsches Patentamt Auslegeschrift 1017190 v. 10. 10. 1957.
- [3] Entwurf DIN 8950, Sept. 1957: Kältetechnik 10 (1958), Heft 1.
- [4] C. P. McCord u. W. N. Witheridge: Odors; McGraw-Hill, Book Comp., Inc. New York 1949.
- [5] R. Plank u. J. Kuprianoff: Die Kleinkältemaschinen; Springer-Verlag, Berlin 1948.
- [6] R. Plank: Kältetechnik 1 (1949), S. 205.
- [7] E. B. Roessler, J. Warren u. J. F. Guyman: Food Res. 13 (1948) S. 503
- [8] Th. E. Schmidt: Kältetechnik 7 (1955), S. 94.
- [9] R. M. Smock u. F. W. Southwick: Cornell Univ. Agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 613 (1945) und Nr. 843 (1948).