

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 28849.

A 21 d 15/00
Kl. 53 c, 6/01.

Ward Baking Company, New York.

Sposób zapobiegania pleśnieniu produktów pleśniejących, a zwłaszcza produktów spożywczych.

Zgłoszono 5 stycznia 1937 r.

Udzielono 14 lipca 1939 r.

Pierwszeństwo: 1 grudnia 1936 r. dla zastrz. 1—5, 9, 10 i 11; 26 czerwca 1936 r.
dla zastrz. 6, 7 i 8 (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób zapobiegania rozwojowi pleśni na produktach, na których pleśń taka łatwo się rozwija.

Wiadomo, iż produkty spożywcze, jak chleb, pieczywo i podobne produkty ze zboża, produkty z mleka, jak masło i ser, cukry, owoce, mięso, wino, w ogólności zaś liczne wytwory pochodzenia zwierzęcego i roślinnego pleśnieją w rozmaitym stopniu i nie nadają się w tym stanie do spożycia.

Pleśń jest wytwarzana przez pewien rodzaj mikroorganizmów, które znajdują pożywienie na rozmaitych materiałach naturalnych lub przerobionych. Mikroorga-

nizmy te rozwijają i mnożą się szybko, jeżeli wilgotność i temperatura otoczenia i podłoża odpowiadają korzystnym warunkom ich rozwoju. Jeżeli natomiast warunki są niekorzystne, np. zawartość wilgoci w materiale jest niedostateczna, to powstają z tych mikroorganizmów zarodniki, które wytwarzają natychmiast grzybnięć pleśniową, skoro tylko warunki staną się korzystne dla ich rozwoju.

Na przykład chleb, który zawiera pewną ilość wilgoci i jest porowaty, jest doskonałym podłożem odżywczym dla pleśni. Wszelkiego rodzaju pleśniaki, jak *aspergillus niger*, *penicilium glaucus*, *penicilium expansum*, *rhizopus nigricans*, tri-

chothecium rosenum oraz inne rozmaite gatunki pleśni, rozwijają się szybko na powierzchni bochenka chleba względnie pomiędzy jego kromkami, mianowicie wtedy, gdy chleb nie jest suchy. Otaczanie chleba powłoką względnie opakowywanie go, jako też dzielenie go na kromki przed opakowywaniem jest niekorzystne, ponieważ powłoka nie przepuszczająca wilgoci zapobiega jej wydzielaniu się z chleba, to jest utrzymuje wilgoć w chlebie. Ponieważ chleb spleśniały nie nadaje się do spożycia względnie spożywanie takiego chleba jest niebezpieczne, pleśnienie chleba nawet po opakowaniu go i sprzedaniu jest powodem strat i niedogodności. To samo dotyczy innych produktów, np. produktów ze zboża, masła, polew z cukru. Ponieważ zarodniki pleśni rozmnażają się i rozdziela, nie jest w praktyce rzeczą możliwą zapobiec ich dostępowi do przechowywanych produktów spożywczych. Pleśń powstaje szybko, jeżeli podczas wytwarzania środków spożywczych lub przechowywania ich powietrze ma do nich dostęp, a warunki temperatury i wilgoci są dla rozwoju pleśni korzystne.

W celu zapobiegania pleśnieniu stosuje się rozmaite metody. Na przykład opakuje się produkty spożywcze tak, iż około nich pozostaje przestrzeń wypełniona gazami obojętnymi lub też przyrządza się te produkty, np. chleb, w otoczeniu, oczyszczonym z zarodników pleśni, albo też poddaje się produkty spożywcze działaniu materiałów niszczących zarodniki pleśni. Sposoby te są kosztowne lub stosowanie ich wpływa niekorzystnie na smak produktów spożywczych, ich woń, możliwość spożywania ich lub na ich wartość spożywczą, wobec czego nie nadają się do zastosowania w przemyśle. Nie rozwiązano więc w sposób wykonalny w praktyce zadania, polegającego na zapobieganiu powstawaniu pleśni.

Według wynalazku niniejszego można

uniknąć wyżej wymienionych wad, a stosowanie go jest tanie i nie wpływa szkodliwie na jakość produktów.

Sposobem według wynalazku zapobiega się rozwojowi pleśni w materiałach, stanowiących dobrą pożywkę dla pleśni, poddając te materiały działaniu stosunkowo małej ilości soli nasyconego jednozasadowego kwasu alifatycznego z 3—12 atomami węgla w cząsteczce o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym albo działaniu większej liczby takich soli. Można również wmieszać wymieniony środek ochronny do przerabianego materiału lub dodać go do tego materiału w jakikolwiek sposób. Jako wymienione sole należy rozumieć sole rozmaitych metali, szczególnie potasowców i wapniowców, a także sole amonu lub pochodnych amonu, powyższego kwasu z 3 — 12 atomami węgla w cząsteczce. Wzmiankowaną sól można stosować jako taką lub w postaci środka, który przemienia się w obecności wilgoci co najmniej częściowo w taką sól, np. w postaci amidów, wytwarzających w obecności wody sól amonową. Jeżeli soli dodaje się wraz ze związkiem zasadowym względnie przed dodaniem takiego związku lub po dodaniu go, należy stosować takie ilości tego związku, aby ewentualnie uwalniający się przy tym kwas z 3 — 12 atomami węgla w cząsteczce został zubożniony.

Liczba środków chroniących przed pleśnią, które mogą być zastosowane sposobem według wynalazku, jest bardzo wielka. W tym celu można stosować małe ilości następujących środków lub ich mieszanin: sól sodową kwasu propionowego, masłowego, izomasłowego, walerianowego, kapronowego, laurynowego oraz sole tychże kwasów: wapniowe, potasowe, magnezowe, rtęciowe, cynkowe, amonowe i podobne. W produktach spożywczych nie jest dozwolone stosowanie soli trujących wymienionych kwasów, jak np. soli cynkowej, rtęciowej, barowej i strontowej,

pomimo iż zapobiegają one powstawaniu pleśni.

Sposób według wynalazku umożliwia również ulepszanie smaku i jakości produktów spożywczych, które zostały ochronione od pleśnienia, a szczególnie pieczywa. W tym celu wciiera się w produkt spożywczy małą ilość związku zasadowego, np. węglanu sodowego lub amonowego, a także kwaśnego węglanu sodowego lub amonowego, karbaminianu mocznika lub też mieszaniny takich związków. Przy stosowaniu soli kwasu propionowego, np. propionianu wapniowego, ilość węglanu lub dwuwęglanu amonowego, odpowiadająca w przybliżeniu $\frac{1}{8}$ ilości propionianu wapnia, ulepsza w znacznym stopniu jakość chleba, jako też jego smak. Ilość np. stosowanego węglanu lub dwuwęglanu amonowego może wahać się w zakresie szerokich granic, a mianowicie odpowiadając $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{4}$ ilości stosowanego środka zapobiegawczego przeciw pleśni. Najkorzystniej działa ilość w przybliżeniu pośrednia pomiędzy wymienionymi ilościami granicznymi.

Ilość soli kwasu lub mieszaniny takich soli, konieczna do najkorzystniejszego zapobiegania pleśnieniu, zależy również od wartości p_H przyrządzanego materiału i zmienia się wraz z tą wartością. W ogólności jednak najkorzystniej jest stosować ilość soli odpowiadającą 0,01—2,3% wagowych produktu ze względu na zawartość wody w przyrządzanym materiale. Ilość ta wystarcza, aby ochronić od pleśnienia materiały o wartości p_H odpowiadającej 3—7. Mniejszą ilość soli stosuje się przy mniejszych wartościach p_H , a większą ilość soli — przy większych wartościach p_H . Konieczne wahania w stężeniach soli ze względu na zmianę wartości p_H są uwidocznione na rysunku. Wykres na tym rysunku przedstawia zależność stężenia soli wapniowej kwasu propionowego od wartości p_H produktu podlegają-

cego obróbce, przy czym odcięte oznaczają wartości p_H , a rzędne — w procentach ilość soli niezbędną do zapobieżenia pleśnieniu, przy określonej zawartości wody w przyrządzanym materiale. Jest rzeczą jasną, iż działanie innych soli lub soli innych kwasów jest podobne. Liczne próby wykazały, iż wahania ilości stosowanych soli, odmiennych od soli wapniowej kwasu propionowego, nie są proporcjonalnie zbyt wielkie, pomimo iż przy stosowaniu soli wyższych kwasów korzystniej jest zastosować nieco większe ich ilości, aby osiągnąć pożądany stopień zapobieżenia pleśnieniu.

Sól można stosować w postaci stałej lub rozpuszczoną i oddziaływać nią na przyrządzany materiał w dowolny odpowiedni sposób. Przy przyrządzaniu powierzchni, np. powierzchni produktu spożywczego lub innego pleśniejącego materiału albo też powierzchni naczynia lub narządu, w którym wytwarza się względnie przechowuje węglowodany lub inne produkty spożywcze, powierzchnie skrapia się roztworem soli o odpowiednim stężeniu i odpowiedniej wartości p_H . Jeżeli chodzi o zastosowanie środka ochronnego do produktu spożywczego, np. do chleba podczas wytwarzania go, to można dodać środka ochronnego do składników chleba przed zmieszaniem ich ze sobą, podczas mieszania lub po zmieszaniu. Tak np. roztworu soli dodaje się do ciasta lub masy polewowej z cukru lub też miesza się ten roztwór z mąką, krupami i podobnymi materiałami względnie posypuje się środkiem ochronnym te materiały. Środek ten można mieszać ze świeżym masłem, ciastkami, kremami, cukrami, serami śmietankowymi i innymi lub też wymienione materiały spożywcze można posypywać nim względnie skrapiać roztworem tego środka. Roztwór środka ochronnego można zastosować również do owoców, np. pomarańcz, bananów, ananasów, winogron, ja-

blek i gruszek. Owoce te zanurza się w roztworze lub skrapia nim.

Wymienione środki spożywcze zawierają wodę lub pochłaniają ją i tworzą korzystny podkład odżywczy dla grzybków pleśniowych. W razie dodania małych ilości środka ochronnego rozpuszcza się on w tej wodzie tworząc roztwór soli, który zapobiega pleśnieniu. Jeżeli środek według wynalazku służy jako ochrona materiałów pleśniejących, jak owoców, jarzyn, tytoniu, papieru, skór, materiałów włókienniczych, drzewa, pasów i innych materiałów stosowanych przy wyrobie środków spożywczych, środek ten działa korzystnie zarówno w postaci roztworu, jak i w postaci suchej. Jedną z zalet wynalazku stanowi, iż środki ochronne mogą być łatwo przewożone, przechowywane i używane, ponieważ można je stosować jako suche proszki i jako roztwory. Dalszą zaletą jest możliwość stosowania większej ilości wody podczas wytwarzania chleba, co działa korzystnie na świeżość chleba i jego trwałość. Jest to szczególnie ważne, jeżeli chleb jest podzielony na kromki.

Przykład wykonania. Do chleba dodawano soli wapniowej kwasu propionowego. Stosowano chleb biały o wartości p_H w przybliżeniu 5,1—6,0. W celu wytwarzania chleba zmieszano 120 kg mąki, 82 kg wody, 3 kg drożdży i 1 kg środków odżywczych dla drożdży. Wytworzone ciasto fermentowało przez $4\frac{1}{4}$ godzin w temperaturze 25° C. Następnie do prefermentowanego ciasta dodano 60 kg mąki, 33 kg wody, 9 kg cukru, 6 kg suchego (zbieranego) mleka, $5\frac{1}{2}$ kg środków nadających kruchość, $3\frac{1}{3}$ kg soli, 2 kg wyciągu słodowego i $\frac{1}{2}$ kg soli wapniowej kwasu propionowego.

Korzystne jest oprócz tego domieszanie 62,5 g kwaśnego węglanu amonowego. Dodawanie kwaśnego węglanu amonowego lub związku podobnego nie jest jednak konieczne, ponieważ dodatki te nie mają

wpływu na odporność produktu przeciw pleśnieniu. Przez domieszanie takiego związku osiąga się jednak ulepszenie smaku i jakości chleba.

Ciasto mieszano przez 8—10 minut w temperaturze około 27° C, po czym fermentowało ono podczas $\frac{3}{4}$ godzin, zanim wyrobiono z niego bochenki. Ponieważ stosowano $\frac{1}{2}$ kg soli wapniowej na 115 kg wody, ilość tej soli odpowiadała 0,4% wagowym, przewyższała więc ona znacznie ilość, jaką należy stosować przy wartości p_H odpowiadającej 5,5, jak wynika z rysunku. Soli wapniowej można dodać w dowolnym okresie wytwarzania chleba, korzystnie jest jednak domieszać ją podczas wytwarzania ciasta. W podobny sposób można stosować sól magnezową kwasu propionowego, sól sodową lub potasową tegoż kwasu, związki te bowiem podobnie jak sól wapniowa działają szczególnie korzystnie. W razie domieszania soli wapniowej dołącza się jednak do produktu wielce wartościowy mineralny środek odżywczy, wobec czego najlepiej jest stosować właśnie tę sól.

Otrzymany chleb był w porównaniu z chlebem, posiadającym takie same składniki z wyjątkiem soli kwasu propionowego, znacznie odporniejszy na działanie pleśni. Wytworzono w sposób opisany dwa bochenki chleba, z których jeden zawierał wymienioną sól, a drugi jej nie zawierał. Zaszczepiono te bochenki różnymi zarodnikami pleśni, owinięto następnie papierem parafinowym i umieszczono w urządzeniu, w którym temperatura wynosiła w przybliżeniu 35° C. Bochenek, nie zawierający soli kwasu propionowego, znacznie spleśniał po upływie 3 dni, podczas gdy na drugim bochenku nawet po upływie 6 dni nie był widoczny rozwój pleśni.

Przez przechowywanie w ogrzewanym urządzeniu dwóch bochenków chleba, wytworzonych w tej samej piekarni i w ta-

kich samych warunkach, z których jeden bochenek poddano działaniu środka ochronnego sposobem według wynalazku, okazało się, iż na chlebie nie zawierającym soli kwasu propionowego utworzyła się pleśń po upływie 3 dni, a po upływie 10 dni był on w zupełności pokryty pleśnią, podczas gdy na drugim bochenku nawet po tym okresie czasu nie był widoczny rozwój pleśni.

Sposób zapobiegania pleśnieniu i środki służące do tego celu nadają się do wszelkich produktów podlegających pleśnieniu. Tak np. zaszczerpiono grzybkami pleśni ser śmietankowy i inne podobne sery, jako też masło, po czym poddano te produkty działaniu środka ochronnego sposobem według wynalazku, mianowicie wmieszano w nie 0,3% wagowych soli wapniowej kwasu propionowego, a wreszcie umieszczono je w zamkniętym naczyniu, w którym utrzymywano temperaturę w przybliżeniu 25°—30° C i w przybliżeniu 50%-ową lub większą wilgotność. Po upływie jednego miesiąca pleśń na tych produktach nie ukazała się, pomimo warunków sprzyjających jej rozwojowi, podczas gdy wymienione produkty, nie zawierające środka ochronnego, pleśniały po upływie 48 godzin.

Przykład wykonania sposobu według wynalazku przez nakrapianie produktu środkiem ochronnym. Ser śmietankowy i podobny, jako też świeże masło zaszczerpiono pleśnią i skropiono ich powierzchnie 2%-owym wodnym roztworem soli wapniowej kwasu propionowego, po czym produkty te umieszczono w zamkniętym naczyniu, w którym utrzymywano (podczas lata) temperaturę 25 — 30° C i 50%-ową lub też większą wilgotność. Skrapiano tak, iż cała powierzchnia produktu była pokryta roztworem tej soli wapniowej. Po upływie jednego miesiąca nie były widoczne ślady pleśni, podczas gdy produkty nie skropione środkiem ochronnym

pleśniały w tych samych warunkach po upływie 48 godzin.

W podobny sposób przyrządzano tytoń mieszając z drobno mielonym tytoniem w przybliżeniu 0,3% wagowych soli wapniowej kwasu propionowego (obliczonych w stosunku do zawartości wody w tytoniu) lub też skrapiając tytoń 2—3%-owym wodnym roztworem tej soli. Tytoń ten, jak również tytoń, nie przyrządzony w sposób opisany, umieszczono w zamkniętym naczyniu po zaszczerpieniu tytoniu zarodnikami pleśni. Okazało się, iż na tytoniu przyrządzonym ze środkiem ochronnym pleśń nie ukazywała się dłużej, niż przez 1 miesiąc, podczas gdy tytoń nie przyrządzony pleśniał w znacznej mierze po upływie 3—4 dni. W podobny sposób przeprowadzono próby z jabłkami, gruszkami, winogronami, pomarańczami i innymi owocami, jak również jarzynami, skrapiając je 2%-owym roztworem wymienionej soli wapniowej, przy czym okazało się, iż środek ten zapobiegał w warunkach opisanych powyżej powstawaniu pleśni przez długi okres czasu, podczas gdy na produktach nie przyrządzonych pleśń ukazywała się po upływie kilku dni.

Zamiast soli wapniowej kwasu propionowego, wymienionego w powyższych przykładach, można stosować inne sole, w danym przypadku również sole innych kwasów. Tak np. zaszczerpiono wielką ilością zarodników pleśni galaretę winogronową, która pleśnieje nadzwyczaj łatwo, po czym do pewnej ilości tej galarety dodano w przybliżeniu 0,3% wagowych soli sodowej kwasu propionowego (obliczonych z uwzględnieniem zawartości wody w galarecie). Całkowitą ilość galarety umieszczono w zamkniętym naczyniu, w którym utrzymywano temperaturę w przybliżeniu 25 — 30° C i 50%-ową lub większą wilgotność. Po upływie 1 miesiąca na części galarety przyrządzonej ze środkiem ochronnym jeszcze nie ukazy-

wały się ślady pleśni, podczas gdy reszta galarety pleśniała po upływie 48 godzin.

W przykładach użyto do mieszania z produktem ilość soli wapniowej odpowiadającą 0,3% wagowym, a do skrapiania — 2—3%-owe roztwory. Stężenie może być jednak większe lub mniejsze nie działając niekorzystnie na skuteczność środka ochronnego i odporność produktów na działanie pleśni.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zapobiegania pleśnieniu produktów pleśniejących, a zwłaszcza produktów spożywczych, w szczególności zaś chleba, znamienny tym, że do tych produktów dodaje się soli nasyconego, jednozasadowego kwasu alifatycznego o 3 — 12 atomach węgla w cząsteczce.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że sól miesza się z produktem lub pokrywa się nią powierzchnię produktu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że obok soli stosuje się związek zasadowy.

4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że dodaje się ilość soli odpowiadającą 0,01—2,3% wagowych obliczając je w stosunku do zawartości wody w produkcie.

5. Sposób według zastrz. 1, 3 lub 4, znamienny tym, że obok wymienionej ilości soli dodaje się 0,001—0,3% wagowych związku zasadowego, przy czym ilość tych środków oblicza się w stosunku do zawartości wody w produkcie.

6. Sposób według zastrz. 1—5, zna-

mienny tym, że stosuje się sól wapniową kwasu propionowego.

7. Sposób według zastrz. 3 lub 5, znamienny tym, że jako sól stosuje się sól wapniową kwasu propionowego, a jako związek zasadowy dwuwęglan amonu.

8. Sposób według zastrz. 1—6, w zastosowaniu do chleba, znamienny tym, że dodaje się do chleba taką ilość soli wapniowej kwasu propionowego, iż osiąga się stężenie soli, odpowiadające 0,01—2,3%, obliczając je w stosunku do ciężaru wody w chlebie, o ile wartość p_H chleba odpowiada 3 — 7.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tym, że do chleba o wartości p_H odpowiadającej 3—7 dodaje się dwuwęglanu amonu w takiej ilości, iż osiąga się stężenie tej soli w przybliżeniu 0,001—0,3% obliczając je w stosunku do zawartości wody w chlebie.

10. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że zamiast jednej soli stosuje się mieszaninę soli lub materiałów, które wytwarzają jedną taką sól lub ich większą liczbę.

11. Środek do zapobiegania pleśnieniu produktów sposobem według zastrz. 1—9, znamienny tym, że zawiera sól nasyconego, jednozasadowego, alifatycznego kwasu o 3—12 atomów węgla w cząsteczce, mieszaninę takich soli lub materiały, wytwarzające takie sole względnie ich mieszaniny.

Ward Baking Company.
Zastępca: inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

