

Warszawa, 8 lutego 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



COA C 73/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24246.

Kl. 12 o, 11.

J. R. Short Milling Company
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania produktów organicznych zawierających czynny tlen i służących do bielenia materiałów organicznych.

Zgłoszono 22 grudnia 1933 r.

Udzielono 5 grudnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 27 grudnia 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek niniejszy dotyczy utleniania produktów organicznych w obecności materiału enzymowego.

Produkty utleniania wytworzone tym sposobem służą do bielenia np. ciasta, olejów, tłuszczów, wosków i innych produktów spożywczych.

Według wynalazku niniejszego przeprowadza się utlenianie kwasów tłuszczowych lub ich estrów przez zetknięcie tych związków lub ich mieszanin z gazami, zawierającymi wolny tlen, w obecności materiału enzymowego powodującego katalityczne utlenienie takich mieszanin.

Ilość czynnego tlenu w utlenionym produkcie organicznym można określić ilościowo liczbą cząsteczek M nadtlenu wodoru równoważną 1000 g materiału organicznego

albo liczbą gramów nadtlenu wodoru równoważną 100 g materiału organicznego. Wartości M wyrażono w sposób według przykładu pierwszego.

Okazało się, że im dłużej trwa traktowanie pewnych związków organicznych powietrzem, tlenem lub ozonem, tym większa jest wartość M otrzymanych produktów. Wartość tę można również zwiększyć przez dodanie materiału enzymowego. Okazało się, że pewne materiały enzymowe w danych warunkach wykazują duży wpływ katalityczny. W celu osiągnięcia jak największej ilości czynnego tlenu w materiale utlenianym np. powietrzem, jako źródłem tlenu, należy materiał przeznaczony do utlenienia stale zasilać dużą ilością powietrza, tak aby stykało się ono w danej

jednostce ~~ciężci~~ z możliwie największą powierzchnią obrabianego materiału organicznego.

Jako źródło materiału enzymowego zawierającego peroksydazę, oksydazę, katalazę lub perhydrazę można stosować materiały rozmaite. Naprzykład mąka z ziarn soi okazała się niedrogim i odpowiednim materiałem. Można również stosować i inne rośliny strączkowe, np. groch żółty oraz bób albo ich mieszaniny. Zamiast całych nasion albo mąki można stosować z powodzeniem ich wyciągi, ewentualnie po ich sklarowaniu. Mąkę z bobu lub nasiona należy przygotować tak, ażeby zachować w nich zawartość enzymu.

W celu otrzymania wyciągu z ziarn soi ziarna te w całości przemywa się i moczy w nadmiarze (2 — 3-krotnej ilości w porównaniu z ilością ziarn) zimnej wody, najlepiej wody z lodem, w ciągu 6 — 16 godzin, czasami nawet dłużej. Wymoczone ziarna rozciera się mialko, aby umożliwić jak najdokładniejsze wyługowanie enzymów za pomocą wody, jednak bez zatykania porów sączka stosowanego do oddzielania stałej pozostałości od cieczy. Około 2000 części wagowych rozartych wymoczonych ziarn zanurza się w około 6500 częściach wagowych zimnej wody, a ciecz wytłacza się w odpowiednich urządzeniach po kilku minutach moczenia, przy czym otrzymuje się mleczny wyciąg. Około 20 części wagowych chlorku wapniowego rozpuszcza się w wodzie i mieszając dodaje do mleka z ziarn soi. Po starannym wymieszaniu pozostawia się mieszaninę w spokoju na przeciąg kilku godzin. Sklarowaną ciecz dekantuje się i przesącza.

Stężenie wyciągu można zmieniać, należy tylko dbać o usunięcie całej ilości kazeiny sojowej straconej za pomocą chlorku wapniowego. Lepsze wyniki otrzymuje się stosując wyciągi o możliwie dużym stężeniu enzymów utleniających.

Jak zaznaczono powyżej, można w pro-

cesie niniejszym stosować niesklarowany wyciąg z ziarn soi albo mleko ziarn soi; w tym przypadku pomija się traktowanie chlorkiem wapniowym. Zastosowanie mleka utrudnia jednak wydzielenie stosunkowo czystego produktu utlenienia.

Bób i groch, jako źródło enzymów utleniających, posiadają pewną wyższość wobec ziarn soi, ponieważ nie zawierają protein i gum stanowiących szkodliwe składniki mleka sojowego. Dzięki temu proces ekstrakcji jest znacznie uproszczony i otrzymuje się bardziej stężone wyciągi.

Wyciąg z ziarn bobu otrzymuje się jak niżej: 500 części wagowych ziarn bobu moczy się około 16 godzin w około 2000 części wagowych zimnej wody. Wymoczony bób rozciera się, po czym zanurza się go w wodzie pozostałej po moczeniu. Wyciąg oddziela się od miazgi przez dekantację, sączenie lub odwirowanie.

Kwasy tłuszczowe albo ich estry dają się łatwo utleniać za pomocą niniejszego sposobu i stanowią odpowiednie środki bielące. Oleje zwierzęce lub roślinne albo tłuszcze nadają się do tego celu. Można poddawać utlenieniu np. oleje z ziarn kaowych, olej z ziarn nasienia bawełny, olej kukurydziany, olej makiowy, masło, smalec, tłuszcze utwardzone lub oleje i kwasy tłuszczowe albo estry zawarte we wspomnianych olejach i tłuszczach. Jako materiały wyjściowe do niniejszego procesu odpowiednie są handlowe gatunki kwasu olejowego. Jako źródło tlenu można stosować powietrze, czysty tlen lub ozon, tlen lub ozon rozcieńczony powietrzem, azotem lub innym obojętnym gazem oraz takie związki, jak nadtlenek wodoru. Tlen wydziela się pod wpływem katalazy zawartej zwykle w pewnych źródłach enzymów utleniających. Zamiast poruszać mieszaninę mieszadłem mechanicznym można uskutecznić mieszanie za pomocą gazu zawierającego tlen.

Utlenianie związków organicznych ga-

zem zawierającym wolny tlen można przeprowadzać pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym od atmosferycznego. Stosowanie wyższych ciśnień jest rzeczą korzystną, zwłaszcza przy użyciu większych stężeń tlenu.

Również podniesienie temperatury do temperatury około 50°C wpływa korzystnie na utlenianie w obecności enzymów.

Poniższe przykłady wyjaśniają sposób wytwarzania produktów utlenienia nadających się do bielenia materiałów organicznych.

Przykład I. Mieszaninę złożoną w przybliżeniu z 300 części wagowych oleju bawełnianego częściowo uwodornionego (wykazującego początkowo wartość M równą 0,0095) oraz z zawiesiny 90 części wagowych mąki sojowej, zawierającej enzymy, w około 360 częściach wagowych wody poddaje się działaniu gazu, zawierającego wolny tlen, przy energicznym mieszanin w ciągu około 4 godzin w temperaturze 48,8° — 60°C. Materiał tłuszczowy oddziela się od innych składników mieszaniny przez odwirowanie lub ekstrakcję odpowiednimi rozpuszczalnikami.

Próbka produktu utlenionego enzymatycznie i wydzielonego przez odwirowanie wykazywała wartość M równą 0,1676. Próbka produktu wydzielonego przez ekstrakcję eterem etylowym lub naftowym i ogrzewanie do sucha aż do osiągnięcia temperatury około 104,4°C wykazywała wartość $M = 0,1503$. Tę różnicę w wartościach M należy przypisać podwyższonej temperaturze stosowanej do suszenia wyciągniętego produktu. Różnica jest bardzo nieznaczna i wykazuje, że produkt utlenienia enzymatycznego jest trwały.

Przykład II. Około 138 części wagowych oleju kukurydzianego miesza się z zawiesiną około 40 części wagowych mąki sojowej w 200 częściach wagowych wody. Do tej mieszaniny dodaje się około 3 części wagowych 40%-owego nadtlenu wodoru.

Całą mieszaninę poddaje się działaniu gazu, zawierającego wolny tlen, w ciągu około 45 minut. Z otrzymanej mieszaniny wydziela się następnie kazeinę przez koagulację albo zmniejszenie lub zupełne pozabawienie jej zdolności pęcznienia. Dodaje się w tym celu kilka części wagowych 40%-owego aldehydu mrówkowego i ogrzewa mieszaninę do wrzenia. Po ostygnięciu mieszaniny wytwarzają się dwie warstwy. Górną warstwę usuwa się i uwalnia od zawartej w niej wody przez odwirowanie, a następnie wysala się z niej olej utleniony. Olej dekantuje się, pozostałość zaś poddaje się odwirowaniu i wytłoczeniu. Próbka otrzymanego oleju wykazywała wartość $M = 0,1654$, co dowodzi, że nadtlenek wodoru przyspiesza utlenienie enzymatyczne. Po 45-ciu minutach działania gazu zawierającego wolny tlen otrzymuje się większą wartość M , niż po 240 minutach przewietrzania w przykładzie I. W przykładzie II okazało się, że można stosować aldehyd mrówkowy jako środek koagulujący białek.

Korzystnie jest stosować mąkę sojową w ilości równej 16 — 30% ilości oleju. Ilość materiału enzymowego w mieszaninie można zmieniać w szerokich granicach zależnie od sprawności urządzeń stosowanych do mieszania lub przetłaczania gazów oraz stopnia utlenienia dającego się osiągnąć w danych warunkach. Ilości innych stosowanych materiałów można również zmieniać w szerokich granicach.

Przykład III. Około 1380 części wagowych oleju kukurydzianego, najlepiej rafinowanego, oraz około 3000 części wagowych wyciągu z ziarn soi przygotowanego w sposób opisany powyżej poddaje się działaniu tlenu w ciągu około 4 i pół godzin wprowadzając do mieszaniny małą ilość czystego tlenu. Wytworzony materiał zostawia się w spokoju przez krótki czas aż do wytworzenia 2 warstw. Warstwę górną usuwa się, uwalnia od wody przez

odwirowanie lub dekantację i poddaje działaniu tlenu w ciągu około 4 godzin w temperaturze 48° do 55°C i w obecności około 4000 części wagowych wyciągu ze świeżych ziarn soi, przy doprowadzaniu umiarkowanych ilości czystego tlenu. Materiał tłuszczowy utleniony enzymatycznie można wydzielić z mieszaniny w następujący sposób. Mieszaninę pozostawia się w spokoju (w razie potrzeby po dodaniu małej ilości aldehydu mrówkowego w wodnym roztworze), aby przyspieszyć rozdzielanie się jej na dwie warstwy. Warstwę górną oddziela się następnie od warstwy dolnej i poddaje ją działaniu zmniejszonego ciśnienia w celu usunięcia gazu (powietrza albo tlenu) rozproszonego w całym materiale. Materiał wolny od gazu odwirowuje się w celu wydzielenia wody z materiału olejowego i proteinowego. Olej oddziela się od protein przez wysolenie, a następnie dekantację lub odwirowanie i wytlóczenie pozostałości w prasie hydraulicznej lub za pomocą płótna filtracyjnego.

Próbka wytworzonego produktu wykazywała wartość $M = 0,50$. Olej ten można oczyścić przez odwirowanie, ogrzanie na łaźni wodnej, a następnie wysuszenie w próżni. Probka oleju oczyszczonego wykazywała wartość $M = 0,44$.

Przykład IV. Około 500 części wagowych wyciągu z ziarn bobu przygotowanego w opisany sposób miesza się z około 138 częściami wagowymi oleju kukurydzianego i mieszaninę poddaje się działaniu tlenu w temperaturze 43° — 49°C w ciągu około 2 godzin. Podczas drugiej godziny przepuszcza się przez emulsję czysty tlen. Dzięki temu, że wyciąg z ziarn bobu zawiera tylko nieznaczna ilość substancji śluzowatych, w przeciwieństwie do wyciągu z ziarn soi, mieszanina pieni się słabo. Ułatwia to znacznie wydzielenie traktowanego oleju. Po dodaniu bardzo małej ilości rozcieńczającego aldehydu mrówkowego ogrzewa się całą mieszaninę do wrzenia, następnie od-

wirowuje, wysala olej z górnej warstwy, wreszcie wytłacza ciecz z pozostałej mieszaniny. Probka otrzymanego w ten sposób przezroczystego oleju wykazywała wartość $M = 0,225$.

Przykład V. Około 360 części wagowych oleju sojowego, 360 części wagowych wody i 150 części wagowych mąki sojowej miesza się i poddaje działaniu tlenu. Jeżeli w czasie utleniania mieszanina staje się zbyt gęsta, to dodaje się wody. Pod koniec 4-ogodzinnego utleniania dodaje się do mieszaniny około 400 części wagowych wody i 30 części wagowych świeżej mąki sojowej, aby otrzymać konsystencję gęstej śmietany. Utlenianie prowadzi się dalej i utrzymuje tę konsystencję dodając od czasu do czasu wody albo świeżej mąki sojowej, np. co dwie godziny. Wreszcie olej sojowy klaruje się i oczyszcza. Pod koniec 14 godzin utleniania próbka oleju wykazywała wartość $M = 0,5074$.

W powyższych przykładach oprócz mąki sojowej albo wyciągu sojowego można do mieszaniny dodawać rozdrobnionych nasion sezamowych. Powoduje to wzrost wartości M . Na przykład utlenianie mieszaniny zawierającej 300 części wagowych tłuszczu, 360 części wagowych wody, 150 części wagowych mąki sojowej i 60 części wagowych rozdrobnionych ziarn sezamowych dało po 4 godzinach produkt wykazujący wartość M w przybliżeniu o 7% wyższą od wartości otrzymanej bez użycia nasion sezamowych po 7-ogodzinnym utlenianiu.

Przy wytwarzaniu produktów utleniania enzymatycznego zauważono pewne charakterystyczne właściwości tych produktów. Utlenianie enzymatyczne olejów i tłuszczów np. nie zmienia dostrzegalnie ich konsystencji. Gotowanie produktów utlenionych enzymatycznie w wodzie w ciągu kilku godzin nie niszczy efektów utleniania, chociaż ogrzewanie do temperatury wrzenia w ciągu dłuższego czasu wpływa

ujemnie. Ogrzewanie roztworów tłuszczów, utlenionych enzymatycznie, w rozpuszczalnikach organicznych, np. w eterze naftowym lub etylowym, do osiągnięcia temperatury 104°C, aż do odparowania rozpuszczalnika wpływa tylko nieznacznie na ich wartość M.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów organicznych zawierających czynny tlen i służących do bielenia materiałów organicznych, znamienny tym, że kwasy tłuszczowe lub estry kwasów tłuszczowych pochodzące z olejów roślinnych lub zwierzęcych albo tłuszczów poddaje się działaniu gazów, zawierających wolny tlen, w obecności materiału enzymowego zawierającego enzymy utleniające typu spotykanego np. w ziarnach soi, bobu lub grochu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny

tym, że materiał tłuszczowy oraz materiał enzymowy rozprasza się w środowisku ciekłym, najlepiej w wodzie, i otrzymaną emulsję poddaje się działaniu gazu zawierającego wolny tlen, po czym materiał utleniony za pomocą enzymu oddziela się od pozostałej mieszaniny.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że podczas działania tlenu do mieszaniny wprowadza się ciągle nowe ilości materiału enzymowego w celu przyspieszenia procesu utleniania materiału tłuszczowego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że do mieszaniny lub zawiesiny materiału tłuszczowego i materiału enzymowego dodaje się niewielką ilość nadtlenu nieorganicznego oraz poddaje się ją działaniu gazów zawierających wolny tlen.

J. R. Short Milling Company.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.