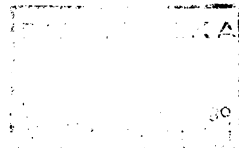


Warszawa, 30 września 1933 r. ²

A23L 1/26

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18419.

Kl. 53 h, 1/03.

Naamlooze Vennootschap Internationale Octrooi Maatschappij „Octropa”
(Rotterdam, Niderlandy).

**Sposób wytwarzania lub wzmacniania aromatu maślanego w tłuszczach jadalnych
lub zawierających tłuszcze mieszaninach zwłaszcza w margarynie.**

Zgłoszono 16 listopada 1928 r.

Udzielono 16 maja 1933 r.

Pierwszeństwo: 3 grudnia 1927 r. (Niderlandy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu aromatyzowania zapachem masła tłuszczów jadalnych lub zawierających tłuszcze mieszanin, zwłaszcza margaryny, sztucznej śmietany i produktów podobnych. Cel ten osiąga się w ten sposób, że do tłuszczów jadalnych lub do mieszanin je zawierających wprowadza się dwuacetyl, pokrewne związki dwuketonowe lub ciała, które można przetwarzać na dwuacetyl lub pokrewne związki dwuketonowe, albo też wzmiankowanym związkom dwuketonowym lub wytwarzającym je ciałom

w dowolnem stadium wytwarzania zawierających tłuszcze produktów—pozwala się powstawać w ilości, przekraczającej tę ilość, jaką się osiąga przy normalnych procesach zakwaszania. Z pokrewnych związków dwuketonowych zasługuje w szczególności na uwagę, np. pentan 2.3-dion (propionyl acetylowy), podczas gdy z substancyj przechodzących w dwuacetyl oraz pokrewne związki dwuketonowe szczególniejszą rolę odgrywają produkty redukcji tychże.

W myśl wynalazku można tłuszczom

jadalnym lub zawierającym je mieszaninom, nie zawierającym wcale dwuacetylu lub pokrewnych związków dwuketonowych, nadać zapach masła, albo też wzmocnić zapach ten w produktach, zawierających już drobne ilości wymienionych substancji.

W myśl niniejszego wynalazku można dwuacetyl i pokrewne związki dwuketonowe dodawać w dowolnym stanie skupienia lub w postaci roztworu, przyczem substancje te można albo bezpośrednio wytworzyć w roztworze i stosować te roztwory, albo też najpierw je wydzielić względnie wytworzyć, następnie rozpuścić i stosować otrzymane roztwory.

Można również dwuacetyl albo pokrewne związki dwuketonowe stosować w dowolnej mieszaninie z innymi ciałami, przyczem nie stanowi różnicy, w jaki sposób mieszanina zostaje wytworzona lub też otrzymana. Powyżej wymienione związki mogą być dodawane do podlegających aromatyzowaniu produktów w dowolnej fazie ich otrzymywania.

Według wynalazku można dwuacetyl albo pokrewne związki dwuketonowe również w ten sposób wprowadzać do podlegającego aromatyzowaniu produktu, że stosuje się ciała, z których zapomocą chemicznych i biologicznych reakcji wytwarza się dwuacetyl albo podobne substancje, a następnie wykonywa się odnośną reakcję aromatyzowania. Tak więc wprowadza się do podlegającego aromatyzowaniu produktu glikol butylenowy albo metyloacetylokarbinol lub też pokrewne związki, albo kilka takich związków razem, a następnie zapomocą działających utleniająco środków przeprowadza się je całkowicie lub częściowo w dwuacetyl i t. d.

Skoro chodzi o wytwarzanie wyższych gatunków margaryny stosuje się mleko lub produkty mleczne, w których ułatwia się lub przyspiesza powstawanie dwuacetylu i pokrewnych związków, wskutek czego pod-

nosi się również zawartość tego związku w margarynie, wytworzonej zapomocą takiego mleka lub produktów mlecznych.

Według wynalazku substancje w rodzaju glikolu butylenowego, metyloacetylokarbinolu i podobne, które wytworzono w mleku w drodze procesu mikrobiologicznego lub też do mleka zostały dodane, przeprowadza się całkowicie lub częściowo w dwuacetyl lub pokrewne związki, przy zastosowaniu środków utleniających w jakiegokolwiek fazie przeróbki (zakwaszanie) mleka, lub też podczas wytwarzania dowolnego produktu przejściowego albo końcowego przy wyrobie margaryny. Jako środki utleniające mogą być stosowane produkty wytworzone na drodze chemicznej lub biologicznej.

Pokazało się następnie, że aromatyzujące działanie mleka lub produktów mlecznych można znacznie zwiększyć, prowadząc zakwaszanie w ten sposób, aby wzrastało powstawanie glikolu butylenowego, metyloacetylokarbinolu lub pokrewnych związków. W tym przypadku przez utlenianie zwiększa się zawartość dwuketonów, a wskutek tego potęguje się działanie aromatyzujące.

Wytwarzanie glikolu butylenowego, metyloacetylokarbinolu i pokrewnych związków przy zakwaszaniu mleka, można, na przykład zwiększyć w ten sposób, że do związków tych przed lub podczas jakiegokolwiek fazy zakwaszania mleka dodaje się takich substancji, jakie sprzyjają wytwarzaniu się wspomnianych związków.

Drobnoustroje, powodujące powstawanie 2,3-glikolu butylenowego, metyloacetylokarbinolu lub też związków pokrewnych z różnych ciał chemicznych, jak np. węglowodanów, aldehydu octowego, wielozasadowych kwasów organicznych, oksykwasów, ketokwasów, aldehydokwasów i t. d., należą do różnych gatunków mikroorganizmów, jak np. pleśniaki, bakterje kwasu octowego, bakterje Coli, bakterje kwasu

masłowego, kwasu mlecznego, wytwarzające zarodniki tlenowce i beztlenowce i pewne gatunki drożdży.

Co się tyczy utleniania biologicznego, to okazało się, że drobnoustroje, których przemiana materji polega zasadniczo na procesie utleniania, posiadają zdolność wytwarzania z powyżej wspomnianych produktów przez częściowe utlenianie dwuacetyl i pokrewnych związków. Odnosi się to np. do pleśniaków, wytwarzających zarodniki tlenowców, bakterij kwasu octowego i t. d.

Celem wytwarzania ciał takich, jak glikol butylenowy, metyloacetylokarbinol i pokrewne związki lub też do utleniania tych związków na dwuacetyl i pokrewne związki dwuketonowe stosuje się odpowiednio dobrane hodowle bakteryjne oraz ewentualnie uszlachetnione przez przeszczepianie szczepy drobnoustrojów, które wybiera się według ich zdolności wytwarzania glikolu butylenowego, metyloacetylokarbinolu, dwuacetyl i t. d. W podobny sposób dobiera się najodpowiedniejsze warunki produkcji, jak również ciała, które dodano do mleka, sprzyjają powstawaniu wymienionych powyżej związków. Utleniającą przemianę materji można w razie potrzeby przyspieszać, a przynajmniej wypierać środkami chemicznymi, np. zapomocą odpowiedniego przewietrzania.

Niezależnie od tego, czy utlenianie zachodzi pod wpływem bakterij, czy też na drodze chemicznej można przemianę wspomnianych ciał na dwuacetyl i pokrewne związki przeprowadzić lub przyspieszyć przy dodawaniu lub wytwarzaniu 2.3-glikolu butylenowego, metyloacetylokarbinolu lub pokrewnych związków, albo też po tej reakcji przez dodanie działających utleniająco środków chemicznych.

Jako środki utleniające, odpowiednie do tego celu, szczególnie nadają się nadchloryny, organiczne nadtlarki, np. nadtlenek benzoylu, chinony, sole żelazowe, nadtlarki nieorganiczne, np. nadtlenek barowy,

nadtlenek wodoru, który może być aktywowany zapomocą organicznych katalizatorów, tlen, który może być zmieszany z ozonem lub innymi gazami, względnie może być aktywowany działającymi utleniająco ciałami organicznymi. Można także stosować kilka środków utleniających jednocześnie lub kolejno jeden po drugim. Środki te są stosowane w tak słabej koncentracji, że nie wywierają bezpośrednio lub pośrednio szkodliwego działania zarówno na rozwój drobnoustrojów, jak i na zdrowie osób spożywających w ten sposób wytworzone produkty. Można również stosować jednocześnie rozmaite środki.

Oprócz wymienionych działających bezpośrednio środków utleniających odpowiednimi są również środki działające pośrednio, jak np. substancje, które same ulegają redukcji, jak aldehyd octowy. Dodatek ten można stosować w jakiegokolwiek dowolnej fazie procesu wytwarzania produktów podlegających aromatyzowaniu. Korzystnem okazało się dalej do celów powyższych stosowanie światła o małej długości fal podczas jednej lub kilku faz przeróbki niezależnie lub też łącznie ze środkami utleniającymi.

Wreszcie w pewnych przypadkach zaleca się, celem zapobieżenia dalszemu oddziaływaniu drobnoustrojów na wytworzony aromat podczas późniejszych faz procesu wytwarzania, lub też podczas przechowywania produktu, zawierający dwuacetyl lub związki pokrewne, albo półprodukt, jak np. ciecz, która odgrywa rolę środka aromatycznego i zawiera wytworzony w drodze biologicznej dwuacetyl, poddać takiej obróbce, aby szkodliwe to działanie drobnoustrojów zostało zahamowane. Osiąga się to przez całkowite lub częściowe wyjałowienie zawierającej drobnoustroje cieczy tej w dowolnej fazie wytwarzania, np. zapomocą pasteryzacji, filtrowania lub zapomocą dodatku środków antyseptycznych albo hodowli bakterjofagów.

Płynem, w którym otrzymano dwuacetyl albo pokrewne związki dwuketonowe lub też substancje, z których związki wymienione powstać mogą przez utlenienie, można według wynalazku aromatyzować tłuszcze jadalne pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego lub oleje, zwłaszcza margarynę lub surowce służące do jej wytwarzania w ten sposób, że płyn ten zostaje dokładnie zmieszany z tłuszczami, tak że żądane substancje przechodzą do tłuszczu; poczem płyn ten zostaje ponownie oddzielony od tłuszczów. Sposób ten posiada szczególną wartość praktyczną, gdy w charakterze wzmiankowanego powyżej płynu (w którym rozwija się aromat) stosuje się mleko lub produkty mleczne. Utlenienie na dwuacetyl i pokrewne produkty dwuketonowe może być w danym razie zakończone. W ten sposób można otrzymywać silnie aromatyczną margarynę, która pomimo to będzie pozbawiona składników mleka, jak białko i cukier mleczny. Sposób niniejszy posiada duże zalety ze względu na to, że wspomniane składniki mleka powodują pogorszenie smaku i zapachu przez zachodzące w nich procesy bakterjologiczne.

Dzięki niniejszemu wynalazkowi staje się również możliwym zapomocą dodatku chemicznych substancyj otrzymywanie silnie aromatycznej margaryny, wogóle bez stosowania mleka albo produktów mlecznych, co było dotychczas koniecznem w celu otrzymania lepszych gatunków tego produktu. Tak otrzymana margaryna nie zawiera białka i węglowodanów i jest produktem bardzo trwałym.

Poniżej przytoczone przykłady służą do wyjaśnienia niniejszego wynalazku.

Przykład I. Wytwarzanie silnie aromatyzowanej margaryny bez użycia mleka lub produktów mlecznych.

1. a) 90 kg Premier Jus, t. j. delikatnego, najlepszego łożu wołowego, 90 kg tłuszczu kokosowego, 300 kg tłuszczu z orze-

chów palmowych i 120 kg oleju z orzechów ziemnych ogrzewa się w sposób zwykły do 39° C i dokładnie miesza. Do mieszaniny dodaje się powoli w kierzni 150 l wody i 50 kg tłuszczonego lodu i miesza aż do otrzymania jednorodnego produktu, poczem dodaje się 2 g dwuacetyl, a następnie miesza ponownie w ciągu 5 minut celem osiągnięcia równomiernego rozdzielania. Poza tem dalszą przeróbkę wykonywa się w znany sposób.

1. b) 90 kg Premier Jus, 90 kg tłuszczu kokosowego, 300 kg tłuszczu z orzechów palmowych i 120 kg oleju z orzechów ziemnych ogrzewa się w sposób zwykły do 39° C i dokładnie miesza. Do mieszaniny dodaje się w kierzni powoli 150 l wody i 50 kg rozdrobnionego lodu i miesza do otrzymania całkowicie jednorodnego produktu, poczem dodaje się 3 g metyloacetylokarbinolu. Zestaloną emulsję, po przeprowadzeniu przez oziębiacz, wystawia się na działanie powietrza; wskutek utleniania powstaje dwuacetyl.

Przykład II. Wytwarzanie silnie aromatyzowanej margaryny przy zastosowaniu ciał aromatycznych otrzymywanych w drodze biologicznej.

Do 100 l mleka dodaje się 2 l preparatu zakwaszającego, otrzymywanego np. w drodze wielokrotnego przeszczepiania znajdujących się w handlu aktywowanych kultur zakwaszających (t. j. kultur bakteryj, stosowanych do uzyskania określonego rodzaju zakwaszenia mleka) i utrzymuje się mleko w temperaturze 21° C. Po okresie inkubacyjnym, trwającym około 7½ godzin, podczas którego drobnoustroje wzmiankowanego preparatu silnie się rozwijają, poddaje się hodowlę działaniu słabo ozonizowanego powietrza (zawartość ozonu np. 0,01%) okresowo co pół godziny w ciągu 6 — 7 minut. Prąd powietrza doprowadza się okresowo tak długo, aż mleko osiągnie kwasowość wynoszącą 59° Dornic, poczem doprowadza się ozonizowane powietrze z

zawartością 0,03% ozonu w ciągu 15 minut. Dzięki temu stopień kwasowości dochodzi do 75° Dornic. Po osiągnięciu tego stopnia kwasowości mleko przerabia się z 600 kg mieszaniny tłuszczowej na margarynę.

Przykład III. Wytwarzanie silnie aromatyzowanej margaryny przez dodatek ciał, z których powstaje acetylometylokarbinol, a przez utlenienie tegoż dwuacetyl.

100 l mleka zakwasza się w taki sam sposób, jak w przykładzie II, bez poddawania działaniu ozonizowanego powietrza. Gdy kwasowość osiągnie 50° Dornic, dodaje się 0,5 g aldehydu octowego i dodatek ten powtarza się dziesięć razy co 1½ godziny. Następnie dodaje się do mleka 10 cm³ 3% roztworu nadtlenu wodoru i 0,5 g rozpuszczonego w wodzie siarczanu żelazowego. Skoro po upływie 15 minut nadtlenek wodoru całkowicie zniknie, mleko dodaje się w zwykły sposób do mieszaniny tłuszczowej i ubija.

Przykład IV. 90 kg Premier Jus, 90 kg tłuszczu kokosowego, 300 kg tłuszczu z orzechów palmowych i 120 kg oleju z orzechów ziemnych ogrzewa się w zwykły sposób do 39°C i miesza dokładnie.

Do tej mieszaniny dodaje się w kierzni płyn, otrzymany w sposób następujący: z 1 kg cukru i 50 kg wody wytwarza się płyn fermentujący i dodaje podczas fermentacji 4 g aldehydu octowego w równych odstępach czasu. Po skończonej fermentacji płyn filtruje się. Jednocześnie dodaje się czystą hodowlę pleśni (*Oidium lactis*) i nieco mleka, wskutek czego zachodzi utlenienie

metyloacetylokarbinolu. Po 24 godzinnem wolnem mieszanii i poruszaniu, płyn ten poddaje się pasteryzacji, a następnie ubija się go z mieszaniną tłuszczową.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania lub wzmacniania aromatu w tłuszczach jadalnych oraz w zawierających tłuszcze mieszaninach, wytwarzanych ewentualnie oprócz innych materiałów wyjściowych również i z zakwaszonego mleka, znamienny tem, że bądź podczas wytwarzania bądź po ukończeniu wytwarzaniu wymienionych produktów dodaje się do tychże albo do materiałów, z których się je wytwarza, dwuacetyl, pokrewne mu związki lub substancje wywołujące powstawanie dwuacetylu albo pokrewnych mu związków.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dwuacetyl, pokrewne mu związki albo substancje, które można przemienić w dwuacetyl lub związki pokrewne, wprowadza się do tłuszczu, mieszając z tłuszczem płynnym cieczą, zawierającą wzmiankowane materiały, przyczem substancje zapachowe przechodzą do tłuszczu, poczem ciecz oddziela się.

Naamlooze Vennootschap
Internationale Octrooi
Maatschappij „Octropa”.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.