

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163952 B

(21) Patentansøgning nr.: 5624/86

(22) Indleveringsdag: 24 nov 1986

(41) Alm. tilgængelig: 26 maj 1987

(44) Fremlagt: 27 apr 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 nov 1985 CH 5013/85

(51) Int.Cl.5

A 23 L 1/227

A 23 J 3/14

A 23 J 3/30

(71) Ansøger: SOCIETE DES *PRODUITS NESTLE S.A.; Boite postale 353; 1800 Vevey, CH

(72) Opfinder: Roland *Faesi; CH, Ursula *Wolfensberger; CH, Giancarlo *Werner; CH

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde og apparat til fremstilling af et krydderi

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5624-86

Fremgangsmåde, i hvilken man hydrolyserer vegetabiliske proteiner ved hjælp af koncentreret saltsyre, man neutraliserer hydrolysatet, man fraskiller den første uopløselige andel, og man fraskiller efter henstand den anden uopløselige andel.

Efter fraskillelse af den første eller den anden uopløselige andel underkaster man hydrolysatet en dampdestillation under reduceret tryk og under opretholdelse af densiteten af hydrolysatet på en i det væsentlige konstant værdi til fjernelse af 1,3-dichlor-2-propanol. Der beskrives yderligere et apparat til udgøvelse af fremgangsmåden.

DK 163952 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af et krydderi, hvorved man hydrolyserer vegetabil-
ske proteiner med koncentreret saltsyre, neutraliserer
hydrolysatet, fraskiller en første uopløselig andel og
5 efter henstand fraskiller en anden uopløselig andel, så-
vel som et vanddampdestillationsapparat til udøvelse af
fremgangsmåden.

Nyere undersøgelser har vist, at flydende ikke-
affarvede krydderier, fremstillet ved hydrolyse af vege-
10 tabilske proteiner med koncentreret saltsyre, indeholder
en ikke uvæsentlig mængde chlorholdige forbindelser, of-
test med overvægt af 1,3-dichlor-2-propanol. Problemet
er at fjerne disse forbindelser, og man kan benytte for-
skellige fremgangsmåder dertil.

15 Man har specielt iagttaget, at pastaer man opnår
ved at indkoncentrere sådanne krydderier ved inddampning
eller at sådanne krydderier, der er affarvede ved hjælp
af aktivt kul, kun indeholder uvæsentlige mængder af så-
danne chlorholdige forbindelser. Imidlertid vil en ind-
20 dampning medføre et betydeligt energiforbrug. Affarv-
ning med aktivt kul, f.eks. i filterpresser, medfører
betydelig investering i apparatur og i drift, men ændrer
også i betydelig grad krydderiernes organoleptiske egen-
skaber, de mister deres karakteristiske smag, idet de
25 dog bevarer deres evne til aromaforstærkning.

En anden mulighed er, at man ved hydrolysen be-
nytter et udgangsstof, som ikke indeholder fedtstoffer,
idet glycerinet er precursor for dannelse af de chlor-
holdige forbindelser med saltsyre. Imidlertid er på den
30 ene side sådanne udgangsstoffer næsten utilgængelige som
handelsvarer, og på den anden side vil de organoleptiske
egenskaber af krydderiet, fremstillet derfra, vise sig
at være meget ændrede.

Man kan også tænke sig at udføre hydrolysen ved
35 hjælp af en mineralsyre uden chlor, såsom svovlsyre el-
ler phosphorsyre. Men en sådan ændring af den traditio-

nelle fremgangsmåde har også uheldige konsekvenser for de organoleptiske egenskaber af det opnåede krydderi.

En yderligere mulighed består i ved rensning at fraskille en del af hydrolysatet, der indeholder de 5 chlorholdige forbindelser. Ved en sådan fremgangsmåde er det imidlertid nødvendigt i det mindste at benytte to adskillelsestrin, hvis man i slutproduktet vil bevare de komponenter, der spiller en vigtig rolle for de organoleptiske egenskaber, men som er mere flygtige end de 10 chlorholdige forbindelser.

Opfindelsens formål er at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af et sådant krydderi, hvor man herfra fjerner de chlorholdige forbindelser og især 1,3-dichlor-2-propanol på en simpel og effektiv måde, 15 uden ændring af densiteten, aminosyresammensætningen eller krydderiets organoleptiske egenskaber.

Til dette formål er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at man efter fraskillelsen af den første eller anden uopløselige andel underkaster hydrolysatet en dampdestillation under reduceret tryk og 20 under opretholdelse af en i det væsentlige konstant værdi for densiteten af hydrolysatet til fjernelse af 1,3-dichlor-2-propanol.

Opfindelsen omfatter yderligere et vanddampdestillations-
25 ~~apparat til udøvelse af fremgangsmåden, omfattende~~ en destillationskolonne, som består af et hoved, et cylindrisk legeme forsynet med kontaktfremmende midler, og en bunddel; en anordning til pumpning af gas tilsluttet hovedet; en tilførselsledning for hydrolysat tilsluttet kolonnen mellem hovedet og det cylindriske legeme; 30 en indsprøjtningsledning til vanddamp tilsluttet kolonnen mellem det cylindriske legeme og bunddelen; og en bortførselsledning for hydrolysat tilsluttet bunddelen. Apparatet er ejendommeligt ved, at

35 (i) diameteren af hovedet er væsentligt større end diameteren af det cylindriske legeme, og at hovedet

er forbundet til det cylindriske legeme med en kegle-
stubformet hals, at en cylindrisk afspændingsring med i
det mindste en afløbsåbning er anbragt mod den indre væg
af halsen og koncentrisk med denne, at tilførselsled-
5 ningen for hydrolysat udmunder i det ringformede rum be-
grænset af den keglestubformede hals og afspændingsrin-
gen, og at en fordelingsindretning for hydrolysat er
anbragt under afspændingsringen; og at

(ii) det yderligere omfatter en indretning til
10 regulering af hydrolysatets temperatur tilsluttet til-
førselsledningen og elektrisk forbundet via et elektro-
nisk temperaturkontrolløbsløb til en målecelle for den-
siteten af hydrolysatet tilsluttet bortførselsledningen.

Man har overraskende fundet, at det på denne måde
15 er muligt i et enkelt trin efter fraskillelsen af den
første eller den anden uopløselige andel at fjerne i det
væsentlig al 1,3-dichlor-2-propanol fra hydrolysatet, at
denne fjernelse kan udføres under opretholdelse af hy-
drolysatets densitet på en i det væsentlige konstant
20 værdi, og at aminosyresammensætningen og det væskefor-
mige krydderis organoleptiske egenskaber er praktisk
taget uændrede i forhold til, hvad man finder ved kryd-
derier opnået ved traditionelle fremgangsmåder.

I beskrivelsen benyttes forkortelsen DCP for 1,3-
25 dichlorpropan-2-ol. Som nævnt ovenfor vil et krydderi,
fremstillet ved hydrolyse af vegetabiliske proteiner ved
hjælp af koncentreret saltsyre, kunne indeholde andre
chlorholdige forbindelser end DCP, især 3-chlor-1,2-pro-
pandiol og 2,3-dichlor-1,2-propanol. Imidlertid er for
30 det første koncentrationen af disse chlorholdige forbin-
delser i krydderiet i almindelighed lavere end DCP og
for det andet har man konstateret, at de andre chlor-
holdige forbindelser i praksis i lige så høj grad bliver
fjernet samtidig med DCP, når man udøver fremgangsmåden
35 ifølge opfindelsen. Man kan derfor nøjes med at bestem-
me krydderiets indhold af DCP, når man skal analysere,

om indholdet af chlorholdige forbindelser i krydderiet er blevet bragt under en vis grænse eller ej.

Derudover benytter man i beskrivelsen betegnel-
sen "fjerne" samt udtryk som "fjerne DCP fra krydderiet"
5 for at angive, at man fjerner hovedparten af de omtalte
stoffer, og at der kun er uvæsentlige mængder tilbage.
Man må i denne sammenhæng bemærke, at den analysemetode
man anvender til at bestemme indholdet af DCP i krydde-
riet, mere nøjagtigt koncentrationen af DCP i krydderi-
10 et, spiller en betydelig rolle for resultaternes repro-
ducerbarhed. I denne sammenhæng er en meget pålidelig
fremgangsmåde, der tillader med sikkerhed at bestemme
koncentrationer, der endog er mindre end en tiendel ppm,
blevet udviklet. Detaillerne ved denne fremgangsmåde
15 vises neden for lige før eksemplerne.

Ved udøvelsen af fremgangsmåden kan man som udgangsmateriale benytte forskellige kilder for vegetabiliske proteiner. Man kan f.eks. benytte olie­kager fra olieholdige frø, gluten fra korn eller affedt­et soja-
20 mel.

Ved hydrolysen benytter man koncentreret salt-
syre. Man kan f.eks. benytte en 4N - 8N koncentreret
saltsyre, foretrukken 6N med en vægtekonzentration på ca.
15-25%, foretrukken 20%. Man kan udføre hydrolysen i
25 emaillerede beholdere, hvor udgangsmaterialet holdes un-
der langsom omrøring i syren ved en temperatur på 70 -
120°C i adskillige timer, f.eks. 6-13 timer. På dette
første trin opnår man almindeligvis et mørkfarvet hydro-
lysat, der indeholder en stor andel af uopløselige, så-
30 kaldt humusagtige substanser, som her vil blive benævnt
den første uopløselige andel. Man kan neutralisere hy-
drolysatet med en koncentreret base, fortrinsvis natri-
umcarbonat, på tør eller pastaagtig form indtil en pH-
værdi i området 5,0 - 6,0. Man kan derefter filtrere
35 det neutraliserede hydrolysat for at fjerne denne første
uopløselige andel. Man kan på dette andet trin underka-

ste hydrolysatet nævnte vanddampdestillation, eller man kan lade det henstå. Denne henstand kan være mere eller mindre langvarig, nogle timer op til nogle uger, f.eks. alt efter den fremtidige anvendelse af produktet, hvorved man tillader udskillelsen af substanser, der udkrystalliserer langsomt og af kolloide partikler, der langsomt sammenklumpes. Dette benævnes i denne sammenhæng den anden uopløselige andel. Man kan fraskille denne anden uopløselige andel ved filtrering. Man kan derefter underkaste hydrolysatet nævnte vanddampdestillation på dette tredje trin, hvis man ikke har gjort det efter fraskillelsen af den første uopløselige andel. Man opnår et væskeformigt, mørkfarvet hydrolysat, hvis kvaliteten regnes for bedre, jo større densiteten er. Af denne grund foretrækker man, som nedenfor, at gå frem, så man opnår et hydrolysat, hvis densitet er i området $1,250 - 1,265 \text{ g/cm}^3$.

Efter den nævnte fraskillelse af den første eller af den anden uopløselige andel underkaster man hydrolysatet en vanddampdestillation under reduceret tryk og under opretholdelse af en i det væsentlige konstant værdi for densiteten til fjernelse af DCO. Det har vist sig vigtigt at udføre hele destillationsoperationen under moderate temperaturbetingelser, hvorved de organoleptiske egenskaber bevares i hydrolysatet og under betingelser, som i praksis ikke medfører nogen fortynding af hydrolysatet og fører til en maksimal effektiv fjernelse af DCP.

Man foretrækker at udføre denne vanddampdestillation ved en temperatur på $45-70^\circ\text{C}$ under et tryk på $100-320 \text{ mbar}$, idet man bringer en opadstigende strøm på $10-20 \text{ vægtdele/time}$ af vanddamp i kontakt med en nedadgående strøm af hydrolysat på $100 \text{ vægtdele/time}$ i en med kontaktfremmende midler forsynet kontaktzone med en højde på $5-15 \text{ m}$. Man har konstateret, at det er en fordel ikke at lade destillationstemperaturen overskride 70°C ,

hvis man især vil undgå en ændring af hydrolysatets organoleptiske egenskaber. Man arbejder ved temperaturer i øverste ende af det angivne interval for ikke at få et unødigt energiforbrug, på den ene side til at reducere trykket i kolonnen, og på den anden side til at kondensere vanddampen med indhold af DCP.

Det angivne trykområde på 100-320 mbar svarer i praksis til vanddampes tryk ved 45-70°C. Man arbejder altså fortrinsvis under betingelser, hvor hydrolysatet og destillationsdampen praktisk taget er i termisk ligevægt over hele højden af kontaktzonen. Hydrolysatet udviser i praksis ingen kogepunktsforhøjelse i forhold til vand.

Mængderne af hydrolysat og af vanddamp, der bringes i kontakt med hinanden, afhænger især af, hvilket restindhold af DCP i hydrolysatet, man ønsker at opnå, af højden af kontaktzonen og af kontaktoverfladen til rådighed i denne zone.

Det angivne forhold mellem mængderne af hydrolysat og vanddamp i zonen tillader én at reducere koncentrationen af DCP i krydderiet med en faktor på ca. 10-100. Med andre ord kan man reducere en koncentration af DCP i hydrolysatet fra f.eks. 1-10 ppm til mindre end 0,02-0,5 ppm. For at opnå den ønskede reduktionsfaktor er det tilstrækkeligt at nøjes med at anvende den nødvendige mængde vanddamp og således forbruge et minimum af energi. Man kan vælge de absolutte værdier for mængden af vanddamp og hydrolysat, som bringes i kontakt pr. time, også kaldet ydelserne, på en måde, så man opnår en næsten optimal mængde DCP overført inden for et temmelig stort område, der ovenfor er begrænset af risikoen for medrivning af ikke ubetydelige mængder hydrolysat af en for kraftig vanddampstrøm.

Hvad angår kontaktoverfladen, der er til rådighed i nævnte zone, er den foretrukket så stor som muligt og opbygget på en passende måde, så man undgår dannelse af

foretrukne kanaler for vanddampen og samtidig sikrer en ubesværet gennemstrømning af hydrolysat. Til dette formål er kontaktzonen forsynet med kontaktfremmende midler. Hvad angår tilfældigt fordelte kontaktfremmende midler kan man anvende spiraler eller ringe, men man anvender foretrukken kontaktfremmende midler, anbragt efter et forudbestemt mønster, såsom bølgeformede metalplader forsynet med huller og anbragt skiftevis på den ene led og på den anden led. Sådanne kontaktfremmende elementer vil give en kontaktoverflade pr. volumenenhed i kontaktzonen, der kan være så stor som f.eks. 250 m²/m³ pr. kubikmeter. De medfører også, at man kan begrænse det uundgåelige trykfald mellem den øverste del og den underste del af kontaktzonen, med andre ord mellem hovedet og bunddelen af kolonnen, til nogle få tiere mbar. Den-ne forskel bør foretrukken ikke overskride ca. 100 mbar, hvilket medfører, at når temperaturen af hydrolysatet og vanddampen f.eks. er 60°C i underkanten af kontaktzonen, vil den ikke overskride 70°C i overkanten af kontaktzonen.

Ved en foretrukken udførelsesform af fremgangsmåden ifølge opfindelsen opretholder man temperaturen af hydrolysatet før destillation på en værdi, der er 1-5°C højere end temperaturen af hydrolysatet ovenfor kontaktzonen. Man har fundet, at det er muligt at kompensere for en let fortynding af hydrolysatet, forårsaget af kondensationen af en lille mængde vanddamp langs kontaktzonen. Denne kondensering er i praksis svær fuldstændig at forhindre, idet man mister en vis mængde varme trods isoleringsforanstaltninger fra kontaktzonen og til omgivelserne.

Ved en speciel udførelsesform af fremgangsmåden ifølge opfindelsen opretholder man densiteten af hydrolysatet på en i det væsentlige konstant værdi ved at regulere temperaturen af hydrolysatet før destillationen som funktion af densiteten af hydrolysatet efter destil-

lationen. Denne udførelsesform er især egnet, når man lader hydrolysatet undergå nævnte vanddampdestillation efter fraskillelsen af den anden uopløselige andel. I dette tilfælde vil densiteten af hydrolysatet kunne ændres som funktion af dets henstandstid. Hvis man udtager hydrolysat fra forskellige hydrolysebeholdere til opnåelse af en passende blanding til fyldning af lagerbeholdere, kan man ved denne udførelsesform automatisk tilpasse densiteten nøjagtigt til den ønskede værdi.

5 I tilfælde af, at man vil regulere hydrolysatets temperatur før destillationen, kan man lade denne temperaturværdi automatisk bestemme som funktion af densiteten af hydrolysatet efter destillationen. Hvis den målte densitet er en smule for lille, forøger man temperaturen af

10 det tilførte hydrolysat en smule, så hydrolysatet underkastes en let indkoncentrering ved fordampning under det nævnte reducerede tryk. Omvendt, hvis den målte densitet er for høj, gør man temperaturen af det tilførte hydrolysat en smule lavere, så hydrolysatet undergår en

15 let fortynding ved kondensation af vanddamp under nævnte reducerede tryk. Dette reguleringsprincip har vist sig særlig simpelt og effektivt, så densiteten af det flydende krydderi, der bringes i handelen, kan tilfredsstille meget strenge kvalitetskriterier.

25 Indretningen og ejendommelighederne ved dampdestillationsapparatet til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er nævnt nedenfor. Hvad angår destillationskolonnen, består den af et hoved, et cylindrisk legeme forsynet med kontaktfremmende midler og en

30 bunddel. Den er foretrukken fuldstændig indhyllet i en isolerende kappe, der i så høj grad som muligt skal begrænse varmetabet fra det indre til det ydre. Det cylindriske legeme begrænser den nævnte kontaktzone. Den kan indeholde kontaktfremmende midler, der er tilfældigt

35 fordelt såsom f.eks. spiraler eller ringe. Den er foretrukken fyldt med kontaktfremmende midler, der er anbragt på en forudbestemt måde.

Kolonnens hoved har en diameter, der er betydelig større end diameteren af legemet. Man har fundet, at denne forstørring af kolonnehovedet i høj grad tillader, at man overvinder et opskumningsproblem for hydrolysatet, der indføres i kolonnen. Hvis kolonnens hoved har samme diameter som selve kolonnen, vil skummet, frembragt af den udgående lavtryksgas i hydrolysatet, i det øjeblik hvor det indføres i kolonnen, hvor det lave tryk hersker, kunne stige for højt op i kolonnehovedet, og dampen som forlader kolonnen kan derved medrive en ikke uvæsentlig mængde hydrolysat.

Ved en foretrukken udførelsesform af nævnte apparat er hovedet af kolonnen forbundet med legemet med en keglestubformet hals. Der findes en cylindrisk afspændingsring med i det mindste én afløbsåbning anbragt mod den indre væg af halsen og koncentrisk med denne. Tilførselsledningen for hydrolysat udmunder i det ringformede rum, begrænset af halsen og afspændingsringen, og der findes en fordelingsindretning for hydrolysat anbragt under afspændingsringen. Denne udførelsesform repræsenterer en forbedring af apparatet, som yderligere bidrager til at løse nævnte problem med skumning i hydrolysatet. Derved vil ikke blot skummet have en større plads til rådighed til at falde sammen, inden det stiger for højt op, men hydrolysatet, der indføres i kolonnen, vil ligeledes have en større plads til rådighed, hvilket begunstiger et mindre voldsomt udslip af den indespærrede gas og dermed en mindre produktion af skum. Afspændingsringen indeholder i det mindste én afløbsåbning, hvorigennem det i det væsentlige afgassede hydrolysat kan løbe til en fordelingsindretning, der skal fordele det jævnt over de kontaktfremmende elementer over hele tværsnittet af det cylindriske legeme.

Indretningen til pumpning af gas skal skabe og opretholde det nævnte reducerede tryk og er foretrukket tilsluttet kolonnehovedet i dets øvre del, så det ikke

skal indsuge skummet, der er frembragt, når den indesparrede gas slippes løs og møder hydrolysatet, der indføres i kolonnen. Denne pumpningsindretning består foretrukket af en mekanisk pumpe, såsom en centrifugalpumpe, til
5 at fjerne luft, og en kondensator til fortætning af vanddamp med indhold af DCP anbragt i rækkefølge. I en foretrukket udførelsesform for apparatet ifølge opfindelsen består indretningen til regulering af nævnte reducerede tryk af en måleindretning for trykket, anbragt
10 på toppen af kolonnehovedet, en ventil, der skal regulere mængden af hjælpeluft anbragt i pumpeindretningen og et elektronisk reguleringskredsløb, forbundet elektrisk med trykmåleren og med ventilen. Denne indretning viser sig at være særlig fordelagtig, idet den udviser en re-
15 aktionstid, der er meget kortere end en indretning, der er baseret f.eks. på regulering af temperaturen i kondensatoren. Derudover kan man anbringe en indretning til fjernelse af DCP fra kondensatet i kondensatoren. En sådan indretning kan simpelt hen bestå af en stødpu-
20 debeholder, der er anbragt mellem kondensatoren og en samlebeholder til brugt vand, og som skal modtage kondensatet, der flyder ud af kondensatoren og tillade, at man neutraliserer det. Man har fastslået, at de 30-50 ppm DCP, som kondensatet kan indeholde, kan ødelægges
25 ved neutralisering, hovedsagelig ved tilsætning af natriumhydroxid.

Den nævnte bunddel af kolonnen udgør kolonnens nedre del. Den er beregnet til at indsamle hydrolysatet, som har passeret det cylindriske legeme, forsynet
30 med kontaktfremmende midler. Indsprøjtningsledningen til vanddamp er tilsluttet kolonnen mellem det cylindriske legeme og bunddelen og kan ende i en dyse, beregnet til at fordele vanddampen jævnt under kontaktelementerne i hele tværsnittet af det cylindriske legeme. Bortførselsledningen for hydrolysat er tilsluttet bunddelen,
35 foretrukket så langt nede som muligt. I en foretrukket

udførelsesform af apparatet omfatter den også en indretning til regulering af hydrolysatniveauet i bunddelen, tilsluttet bortførselsledningen. Denne indretning kan f.eks. omfatte en niveaumåler anbragt i bunddelen under
5 dampindsprøjtningssdyse, en mængdereguleringsventil anbragt i serie med bortførselsledningen og et elektronisk reguleringskredsløb elektrisk forbundet til denne måler og til denne ventil.

Som angivet ovenfor indeholder apparatet også en
10 indretning til regulering af hydrolysattemperaturen tilsluttet tilførselsledningen for hydrolysat til kolonnen. Denne indretning kan omfatte en varmeveksler anbragt i serie med en del af tilførselsindretningen og med et hjælpe-kredsløb, hvori en varmetransporterende væske cirkulerer, et kredsløb til ophedning af dampen af den
15 nævnte varmebærende væske tilsluttet det lukkede kredsløb, en ventil, der styrer mængden af damp til opvarmning, en måler for hydrolysattemperaturen anbragt på tilførselsledningen efter varmeveksleren og et elektronisk reguleringskredsløb for hydrolysattemperaturen,
20 forbundet elektrisk til måleren og til ventilen. Denne reguleringsindretning for hydrolysattemperatur kan være forbundet elektrisk via et elektronisk kredsløb til styring af temperaturen til en celle, som måler densitet
25 af hydrolysatet, og som er tilsluttet bortførselsledningen for hydrolysat.

Ved en foretrukket udførelsesform af apparatet omfatter det derudover en indretning til regulering af mængden af hydrolysat tilsluttet tilførselsledningen
30 og forbundet elektrisk ved hjælp af et elektronisk kredsløb til styring af hydrolysatmængden med en indretning til regulering af mængden af vanddamp tilsluttet indsprøjtningssledningen. Disse to indretninger til regulering af mængden kan hver for sig bestå af en målecelle
35 for mængden, en ventil til regulering af mængden og et elektronisk kredsløb, der er elektrisk forbundet med må-

lecelle og ventil. Det elektroniske kredsløb, til styring af mængden, kan forudbestemt regulere mængden af vanddamp som funktion af mængden af hydrolysat. Man kan manuelt indstille en værdi for forholdet mellem de to mængder på kredsløbet til styring af mængden, når man har bestemt dette forhold som funktion af indhold af DCP i hydrolysatet før destillation og det tolererede restindhold efter destillationen.

Vanddampdestillationsapparatet til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives nedenfor med henvisning til tegningen, som skematisk repræsenterer en foretrukket udførelsesform.

Det viste apparat består af en destillationskolonne 1 sammensat af et cylindrisk legeme 2 forsynet med kontaktfremmende midler 3, et hoved 4 og en bunddel 5. Kolonnen 1 er fuldstændig indhyllet i en isolerende kappe 22. Hovedet 4 har en diameter, der er betydelig større end diameteren af legemet 2, til hvilket det er forbundet med en keglestubformet hals 17. En indretning til pumpning af gas, der består af en kondensator 8, afkølet med koldt vand, og en centrifugalpumpe 9 er tilsluttet hovedet 4 i dets øverste del. I den viste udførelsesform omfatter apparatet en indretning til regulering af det reducerede tryk, og som omfatter en trykmåler 23 på toppen af hovedet 4, en elektropneumatisk ventil 24 til regulering af mængden af hjælpeluft anbragt på pumpeanordningen efter kondensatoren 8 og før pumpen 9, og et elektronisk reguleringskredsløb 25 forbundet elektrisk med måleanordningen 23 og ventilen 24. En vis mængde hjælpeluft bliver konstant pumpet af pumpen 9. Hvis trykket, målt af måleanordningen 23, er mindre end en forud manuelt indstillet værdi for trykket i reguleringskredsløbet 25, vil dette sørge for, at ventilen 24 åbnes mere, så mængden af hjælpeluft, der indføres i pumpningsindretningen vokser, og omvendt. Derudover er kondensatoren

8 forbundet med en opsamlingsindretning til brugt vand
26 via en indretning til fjernelse af DCP fra kondensa-
tet, der i princippet består af en stødpudebeholder 27,
forsynet med en omrører 48, hvori kondensatet kan bli-
5 ve neutraliseret.

En cylindrisk afspændingsring 18 er anbragt
koncentrisk med den keglestubformede hals 17 sammen
med hvilken den afgrænser et ringformet rum 20. En
tilførselsledning for hydrolysat 7, forbundet til i
10 det mindste én højereliggende hydrolysebeholder eller
via en pumpe til en lavereliggende hydrolysebeholder,
ikke vist på tegningen, udmunder i det ringformede rum
20. Der findes i det mindste én udløbsåbning 19 i den
nederste del af afspændingsringen 18, så hydrolysatet
15 kan strømme fra bunden af det ringformede rum 20 via
en fordeler 21, anbragt under afspændingsringen 18 og
over de kontaktfremmende midler 3, der er anbragt i det
cylindriske legeme 2.

Bunddelen 5 i kolonnen er beregnet til indsam-
20 ling af hydrolysatet, som har passeret det cylindriske
legeme 2. En indsprøjtningsledning 6 for vanddamp,
forbundet med en fremstillingsindretning til mættet
trykdamp, som ikke er vist, er tilsluttet kolonnen mel-
lem bunddelen 5 og legemet 2. Indsprøjtningslednin-
25 gen 6 udmunder via en dyse 28 under de kontaktfrem-
mende midler 3. En bortførselsledning 10 til hydro-
lysat er tilsluttet helt nederst i bunddelen 5. En
sugepumpe 29 er anbragt i serie med bortførselslednin-
gen 10. I den viste udførelsesform omfatter apparatet
30 en indretning til regulering af hydrolysatets niveau i
bunddelen. Denne indretning omfatter en måler til ni-
veau 30, anbragt i bunddelen 5 under dysen 28, en
elektropneumatisk ventil 31 til regulering af den
fjernede mængde hydrolysat anbragt i serie med bortfør-
35 selsledningen 10, og et elektronisk reguleringskreds-
løb 32, forbundet elektrisk til denne måler 30 og
til denne ventil 31.

Apparatet omfatter derudover en indretning 11 til regulering af temperaturen, der består af en varmeveksler 35, anbragt i serie på den ene side med tilførselsledningen 7 til hydrolysat, og på den anden side med et hjælpe kredsløb 33, hvori en varmbærende væske cirkulerer ved hjælp af pumpen 34; et opvarmingskredsløb for den varmbærende væske med en tilførselsledning til damp 36, en elektropneumatisk ventil 37 til regulering af dampmængden, en dyse 38 til indsprøjtning af vanddamp i hjælpe kredsløbet 33, og en ledning 39 til fjernelse af kondensat og forsynet med en trykventil 49; en indretning 40 til måling af hydrolysattemperaturen, anbragt på tilførselsledningen 7 nedenfor varmeveksleren 35; og et elektronisk reguleringskredsløb 41, forbundet elektrisk til måleindretningen 40 og til ventilen 37. I den viste udførelsesform indeholder apparatet også et elektronisk kredsløb 15 til styring af temperaturen og forbundet elektrisk, dels til en målecelle 16 for hydrolysatets densitet, tilsluttet bortførselsledningen 10, og dels til et elektronisk reguleringskredsløb 41, som den automatisk påtvinger en forudbestemt værdi af temperaturen som funktion af densiteten af det fjernede hydrolysat.

I den viste udførelsesform består apparatet også af en indretning 12 til regulering af mængden af hydrolysat, der indføres i kolonnen, og en indretning 14 til regulering af mængden af vanddamp, der indføres i kolonnen. Begge indretningerne består af måleceller 42, 43 for mængderne, elektropneumatiske ventiler 44, 45 til regulering af mængderne og elektroniske reguleringskredsløb 46, 47 forbundet elektrisk til målecellerne 42, 43 og til ventilerne 44, 45. Det elektroniske kredsløb 46 skal regulere mængden af hydrolysat ved hjælp af en manuelt indstillet værdi, og det er forbundet elektrisk til et elektronisk styrekredsløb 13 for mængden. Styringskredsløbet 13 skal automatisk på-

tvinge reguleringskredsløbet 47 en forud bestemt værdi for vanddampmængde som funktion af hydrolysatmængde. Man kan indstille en værdi for et bestemt forhold, der skal opretholdes mellem de to mængder, manuelt i sty-
5 ringskredsløbet 13.

De følgende eksempler skal illustrere fremgangsmåden ifølge opfindelsen. De angivne procenter og andele repræsenterer vægtprocenter og vægtandele, hvis ikke andet er angivet. Som bemærket ovenfor giver vi før ek-
10 semplerne en beskrivelse af fremgangsmåden, der er benyttet i opfindelsens sammenhæng til bestemmelse af indholdet af DCP i hydrolysater, kondensater og krydderier.

15 Fremgangsmåde til bestemmelse af indhold af DCP

Princip: Ved fremgangsmåden adsorberer man det produkt, der skal analyseres, på en kolonne og eluerer DCP med en blanding af ether og pentan, hvorefter man
20 kvantitativt analyserer ved gasfasekromatografi på en kapillarkolonne med påvisning ved elektronindfangning.

Reagenser:

- 25 1. Elueringsmiddel: Blanding af 85 volumendele pentan og 15 volumendele diethylether.
2. Opløsning af 4 µg/ml trichlorbenzen i elueringsmidlet.
- 30 3. Standardopløsninger, alle med indhold af 0,1 µg/ml trichlorbenzen, men med koncentrationer på 0,125; 0,25; 0,5 og 1 µg/ml DCP i elueringsmidlet.
4. 20% opløsning af NcAl i destilleret vand.

Apparatur

- Gasfasekromatograf med kapillarkolonne med injektionsindretning og med en detektor, der udnytter elektronmindfangning (ionisering af en "reaktiv" gas, bestående af 95 andele argon og 5 andele methan ved hjælp af β -stråler, udsendt af ^{63}Ni).

- Registrering og/eller integrationsudstyr

10 Prøver

- Hvis indholdet af DCP i prøverne antages at være større end 2 ppm, fortynder man dem med en 20% opløsning af NaCl (reagens 4).
- Derudover tilsætter man 20% NaCl til kondensat.

15

Eluering

- Man anbringer 20 g prøve på den øverste del af en lille lodret cylindrisk kolonne eller patron, fyldt med granuleret materiale.
- 20 - Man lader i løbet af 15 minutter prøven sive ned gennem fyldmaterialet.
- Man påsætter derefter tre gange 20 ml elueringsmiddel (reagens 1) på kolonnen og udtapper i løbet af ca. 20 minutter omkring 40 ml eluat fra den nederste del
- 25 af kolonnen.
- Man tilsætter 1 ml opløsning af trichlorbenzen (reagens 2) til disse 40 ml eluat.

Kromatografi

- 30 - Man benytter en kapillarkolonne af kvarts 50 m i længde og 0,2 mm i diameter, med en fyldning af partikler på 0,2 μm af polyethylenglycol med en polymerisationsgrad på 20 000.
- Man indstiller kolonnens temperatur på 200°C 24
- 35 timer før forsøget.
- Man underkaster prøven et opvarmningsskema, idet man holder den 10 minutter ved 115°C, derefter hæver man

temperaturen til 200°C med en temperaturstigning på 30°C/min, og man opretholder den derefter 12 minutter ved 200°C.

- Man holder injektionsindretningen ved en temperatur på 250°C og regulerer dens åbning til 1:10.
- Man indsprøjter 1,5 µl af prøven (hvoraf kun en tiendedel gennemtrænger kolonnen).
- Man benytter hydrogen under et tryk på 1,4 bar som bæregas.
- 10 - Man indstiller temperaturen af detektoren på 300°C 24 timer før forsøget.
- Man benytter som reaktionsgas blandingen argon: methan i forholdet 95:5 med en mængde på 30 ml/min, med gassen tørret over et molekylfilter.
- 15 - Retentionstiderne er ca. 5,9 min for trichlorbenzen og ca. 8,5 min for DCP.

Resultater

- Man sammenligner højden og/eller arealet af de 20 registrerede toppe for prøven og for standardopløsningerne (reagens 3).
- For den standardopløsning, som minder mest om prøven, registrerer man højden og/eller arealet af toppene, der svarer til DCP og til trichlorethylen.
- 25 - Man foretager en tilsvarende registrering af toppene for prøven.
- Forholdet mellem de to registreringer tillader bestemmelse af indholdet af DCP i prøven.

30 Begrænsning for fremgangsmåden

Den mindst påviselige koncentration ved denne fremgangsmåde er i området 0,05 - 0,1 ppm (0,05 - 0,1 mg DCP pr. kg prøve).

Ekstraktionsudbyttet af DCP ved fremgangsmåden 35 ifølge opfindelsen er større end 90%.

Eksempel 1

Man hydrolyserer jordnøddeoliekager med 6N salt-syre ved 107°C i 13 timer. Man fra filtrerer humusagtige substanser, den første uopløselige andel. Man opnår et
5 hydrolysat med et indhold af DCP på 6-7 ppm.

Man underkaster hydrolysatet en vanddampdestillation under benyttelse af et apparat som vist på tegningen, fuldstændigt automatiseret og automatisk styret, kolonnehovedet har en diameter på 2 m og en højde på 3
10 m, kolonnelegemet har en diameter på 1 m og er over en længde på 6 m forsynet med kontaktfremmende midler, og totalhøjden af kolonnen er 11,5 m. De kontaktfremmende elementer er bølgeformede metalark med gennemhulninger og anbragt over hinanden skiftevis med krydsende bølge-
15 retninger, hvorved der opnås en kontaktoverflade på 250 m²/m³.

Ved en uges drift uden afbrydelse indførte man i kolonnen 8000 kg/time hydrolysat med en densitet på 1,260 g/cm³ og en temperatur på 62°C. I kolonnehovedet
20 opretholdt man et tryk på 200 mbar. I modretning indsprøjtede man i kolonnen 1440 kg/time af vanddamp mættet ved f.eks. 2 bar. Temperaturen i bunddelen i kolonnen var 63°C. Fra kolonnen fjernede man 8000 kg/time hydrolysat med en densitet på 1,260 g/cm³ og et indhold af
25 DCP, der var mindre end 0,1 ppm. Iøvrigt fjernede man DCP fra kondensatet, idet man i kondensatoren ved hjælp af NaOH indstillede en pH-værdi på i det mindste 11.

Hydrolysatet henstod to uger, og man fjernede derefter substanser, som var langsomt udkrystalliserede
30 og kolloide partikler, som langsomt var sammenklumpede, den såkaldte anden opløselige andel. Derved opnåede man et væskeformigt mørktfarvet krydderi med et indhold af DCP på mindre end 0,1 ppm, men hvor densiteten, aminosyre-sammensætningen og de organoleptiske egenskaber ikke var
35 forskellig fra sådanne hos et krydderi, opnået på tilsvarende måde, men uden vanddampdestillation af hydrolysa-

tet efter fraskillelse af den første eller af den anden uopløse-lige andel.

Eksempel 2

5 Man hydrolyserede gluten fra korn med 6N saltsyre ved 100°C i 12 timer, frafiltrerede de humusagtige substanser, den første uopløselige andel, og opnåede et hydrolysat med et indhold af DCP på omkring 5 ppm.

Man underkastede hydrolysatet en vanddampdestil-
10 lation ved hjælp af et apparat som vist på tegningen, fuldstændig automatiseret og automatisk styret, hvori kolonnehovedet havde en diameter på 0,9 m og en højde på 2 m, kolonnelegemet havde en diameter på 0,4 m, og en højde på 6 m var forsynet med de samme kontaktfremmende
15 midler som i Eksempel 1, og totalhøjden af selve kolonnen var 11 m.

Ved en uges uafbrudt drift indførte man 2000 kg/time hydrolysat i kolonnen med en densitet på 1,262 g/cm³ og en temperatur på 64°C. I kolonnehovedet opret-
20 holdt man et tryk på 200 mbar. I modretningen indsprøjtede man 300 kg/time af vanddamp i kolonnen, mættet ved f.eks. 2 bar. Temperaturen i bunden af kolonnen var 63°C. Man udtog fra kolonnen 2000 kg/time hydrolysat med en densitet på 1,262 g/cm³ og et indhold af DCP, der
25 var mindre end 0,1 ppm. Derudover fjernede man DCP fra kondensatet i kondensatoren, idet man ved hjælp af NaOH tilpassede pH-værdien heri til mindst 11.

Efter nogle timers henstand fjernede man den såkaldte anden uopløselige andel ved filtrering. Man op-
30 nåede et væskeformigt mørktfarvet krydderi med et indhold af DCP på mindre end 0,1 ppm, men hvor densiteten, sammensætningen af aminosyrer og de organoleptiske egenskaber ikke var forskellige fra egenskaberne hos et krydderi opnået på tilsvarende måde, men hvor hydroly-
35 satet ikke var underkastet en dampdestillation efter fraskillelsen af den første eller den anden uopløselige andel.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et krydderi, hvorved man hydrolyserer vegetabiliske proteiner med koncentreret saltsyre, neutraliserer hydrolysatet, fraskiller en første uopløselig andel og efter henstand
5 fraskiller en anden uopløselig andel, k e n d e t e g -
n e t ved, at man efter fraskillelsen af den første eller anden uopløselige andel underkaster hydrolysatet en vanddampdestillation under reduceret tryk og under opretholdelse af en i det væsentlige konstant værdi for
10 densiteten af hydrolysatet til fjernelse af 1,3-dichlor-2-propanol.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at man underkaster hydrolysatet denne vanddampdestillation ved en temperatur på 45-70°C og et
15 tryk på 100-320 mbar, idet man i en med kontaktfremmende midler forsynet kontaktzone med en højde på 5-15 m bringer en opadgående strøm af damp på 10-20 vægtdele/time i kontakt med en nedadgående strøm af hydrolysat på 100 vægtdele/time.

20 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at man opretholder temperaturen af hydrolysatet før destillationen ved en værdi, der er 1-5°C højere end temperaturen af hydrolysatet oven for kontaktzonen.

25 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at man opretholder en i det væsentlige konstant værdi for densiteten af hydrolysatet ved regulering af dets temperatur før destillationen som funktion af dets densitet efter destillationen.

30 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at man opretholder en i det væsentlige konstant værdi for densiteten af hydrolysatet i området 1,250-1,265 g/cm³.

6. Vanddampdestillationsapparat til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1, omfattende en destillationskolonne (1), der består af et hoved (4), et cylindrisk legeme (2) forsynet med kontaktfremmende midler (3) og en bunddel (5), en anordning til pumpning af gas (8, 9) tilsluttet hovedet, en tilførselsledning for hydrolysat (7) tilsluttet kolonnen mellem hovedet og det cylindriske legeme, en indsprøjtningssledning for vanddamp (6) tilsluttet kolonnen mellem det cylindriske legeme og bunddelen, og en bortførselsledning for hydrolysat (10) tilsluttet bunddelen, k e n d e t e g n e t ved, at

(i) diameteren af hovedet (4) er væsentlig større end diameteren af det cylindriske legeme (2), og at hovedet (4) er forbundet til det cylindriske legeme (2) med en keglestubformet hals (17), at en cylindrisk afspændingsring (18) med i det mindste en afløbsåbning (19) er anbragt mod den indre væg af halsen og koncentrisk med denne, at tilførselsledningen for hydrolysat (7) udmunder i det ringformede rum (20) begrænset af den keglestubformede hals (17) og afspændingsringen (18), og at en fordelingsindretning for hydrolysat (21) er anbragt under afspændingsringen (18); og at

(ii) det yderligere omfatter en indretning (11) til regulering af hydrolysatets temperatur tilsluttet tilførselsledningen (7) og elektrisk forbundet via et elektronisk temperaturkontrolløbs kredsløb (15) til en målecelle (16) for densiteten af hydrolysatets tilsluttet bortførselsledningen.

7. Apparat ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det derudover omfatter en indretning (12) til regulering af mængden af hydrolysat tilsluttet tilførselsledningen (7) og elektrisk forbundet via et elektronisk flowkontrolløbs kredsløb (13) til en indretning (14) til regulering af mængden af vanddamp tilsluttet indsprøjtningssledningen (6).

