

①9



Octrooiraad
Nederland

①1

Publikatienummer: **9101463**

①2 **A TERINZAGELEGGING**

②1

Aanvraagnummer: **9101463**

⑤1

Int.Cl.⁵:
C02F 1/00

②2

Indieningsdatum: **29.08.91**

④3

Ter inzage gelegd:
16.03.93 I.E. 93/06

⑦1

Aanvrager(s):
**Coöperatieve Verkoop- en Productievereniging
van Aardappelmeel en Derivaten Avebe B.A. te
Veendam**

⑦2

Uitvinder(s):
**Johannes de Vries te Vries. Guillaume Joseph
Marie Antoinne Heyen te Valthermond**

⑦4

Gemachtigde:
**Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 97
2587 BN 's-Gravenhage**

⑤4

Werkwijze voor het conserveren en bewaren van vloeistoffen die biologisch afbreekbare verbindingen bevatten

⑤7

Er is een werkwijze gevonden voor het conserveren en bewaren van vloeistoffen die biologisch afbreekbare verbindingen bevatten. Deze werkwijze omvat dat men de pH van deze vloeistoffen met behulp van salpeterzuur tot beneden 4 instelt. Als te behandelen vloeistof komt bijvoorbeeld eiwitbevattend aardappelsap in aanmerking. Door toepassing van de onderhavige werkwijze kan een bewaartijd van meer dan 4 maanden worden bereikt.

NL A 9101463

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: Werkwijze voor het conserveren en bewaren van
 vloeistoffen die biologisch afbreekbare verbindingen
 bevatten.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor
het conserveren en bewaren van vloeistoffen die biologisch
afbreekbare verbindingen bevatten. Dergelijke vloeistoffen
zijn onderhevig aan microbiologisch bederf, waardoor
5 onaanvaardbare emissie van geurcomponenten en/of giftige
 gassen kan optreden.

In veel gevallen is het gewenst om vloeistoffen met
biologisch afbreekbare verbindingen gedurende langere tijd te
bewaren, alvorens deze vloeistoffen verder te verwerken.
10 Hierdoor is het mogelijk om de verdere verwerking over een
 langere tijdsduur te spreiden. Dit is bijvoorbeeld het geval
 bij de industriële behandeling van land- en tuinbouwprodukten
 zoals aardappelen, suikerbieten, groenten en fruit. De
 verwerking van deze produkten is meestal seizoengebonden,
15 namelijk in de laatste maanden van het jaar. Hierbij ontstaan
 vloeistofstromen die biologisch afbreekbare verbindingen
 bevatten. Vanwege het campagnekarakter van deze industrieën,
 zou een zuiveringsinstallatie die de gehele afvalwaterstroom
 direkt kan verwerken, het grootste gedeelte van het jaar
20 vrijwel werkeloos staan. Wanneer echter een deel van de
 vloeistofstroom op een eenvoudige wijze tijdelijk kan worden
 opgeslagen, kan worden volstaan met een relatief kleine
 zuiveringsinstallatie die over een groter deel van het jaar
 benut kan worden.

25 Gewoonlijk werden deze vloeistoffen tijdelijk opgeslagen
 in gegraven lagunes. De huidige wetgeving staat dit niet meer
 toe, omdat infiltratie van verontreinigde vloeistoffen in de
 bodem en de emissie van geurcomponenten en/of giftige gassen
 in de lucht, niet meer worden geaccepteerd. De wens blijft
30 echter bestaan om de vloeistofstromen tijdelijk op te slaan,
 waardoor deze vloeistoffen meer geleidelijk over een grotere
 periode van het jaar verder verwerkt kunnen worden. Hierdoor

9 1 0 1 4 6 3 .

kan men kleinere verwerkingsinstallaties toepassen terwijl ook de bedrijfskosten voor personeel en onderhoud geringer worden.

De uitvinding heeft tot doel om vloeistoffen met biologisch afbreekbare verbindingen te conserveren en te bewaren
 5 zonder dat een onaanvaardbare emissie van geurcomponenten en/of giftige gassen optreedt. Volgens de uitvinding worden vloeistoffen die biologisch afbreekbare verbindingen bevatten geconserveerd en opgeslagen door de pH van deze vloeistoffen met behulp van salpeterzuur te verlagen tot beneden 4 en bij
 10 voorkeur tot beneden 3,5.

Het is bekend om biologisch afbreekbare vloeistoffen te conserveren door pH-verlaging met de zuren melkzuur, zoutzuur, fosforzuur en zwavelzuur. Volgens een tijdschriftartikel van M. Baczkowicz en P. Tomasik in Starch/Stärke, 1985,
 15 blz. 241-248 wordt aardappelsap zodanig verhit dat de coaguleerbare aardappeleiwitten precipiteren, waarna het precipitaat afgescheiden wordt. De resterende vloeistof (aangeduid als "decoagulated juice") kan worden geconserveerd door aanzuren met zwavelzuur. Na aanzuren tot pH 3 treedt bij
 20 4 maanden bewaren schimmelgroei (grown mold) op.

Bij toepassing van de bekende werkwijzen treden meestal bepaalde bezwaren op met betrekking tot de kosten en/of de beperkte bewaartijd en/of problemen bij de verdere verwerking van de bewaarde vloeistoffen in biologische zuiverings-
 25 installaties of bij het gebruik als meststof in de landbouw.

Volgens de uitvinding worden vloeistoffen die biologisch afbreekbare verbindingen bevatten geconserveerd en bewaard door verlaging van de pH door toevoeging van salpeterzuur. Bij voorkeur wordt de pH met salpeterzuur verlaagd tot beneden
 30 3,5. De uitvinding is toepasbaar voor alle vloeistoffen die biologisch afbreekbare componenten bevatten. De uitvinding is met name toepasbaar in die gevallen waarbij, door seizoen-gebonden behandeling van agrarische produkten, gedurende relatief korte tijd vloeistofstromen vrij komen die men over
 35 een langere tijd wil bewaren en verwerken. De werkwijze volgens de uitvinding is zeer geschikt om aardappelsap, zoals

9 1 0 1 4 6 3 .

dat bij de verwerking van aardappels in een aardappelzetmeel-fabriek vrij komt, te conserveren en te bewaren. Hierbij kan het salpeterzuur nagenoeg direct na de afscheiding van het aardappelsap toegevoegd worden, zonder dat het nodig is het
 5 aardappelsap te verhitten en de coaguleerbare eiwitten af te scheiden. Het aangezuurde aardappelsap kan in grote open opslagbassins bewaard worden. Een probleemloze bewaring van meer dan 4 maanden is zeer goed mogelijk.

De toepassing van salpeterzuur voor het conserveren en
 10 bewaren van biologisch afbreekbare vloeistoffen heeft voordelen boven het gebruik van andere zuren. Verrassenderwijs is gebleken dat het nitraation een additioneel conserverend effect heeft. Bij gelijk ingestelde pH van de te conserveren vloeistof, heeft salpeterzuur een betere conserverende werking
 15 dan zoutzuur. Hierdoor kan de vloeistof bij toepassing van salpeterzuur langer bewaard worden dan bij toepassing van zoutzuur, zonder dat een onaanvaardbare emissie van geurcomponenten en/of giftige gassen optreedt.

Na het bewaren van de geconserveerde vloeistof wordt deze
 20 verder verwerkt. Een belangrijke mogelijkheid is de verdere verwerking in een biologische zuiveringsinstallatie. De volgens de uitvinding toegevoegde nitraationen (NO_3^-) kunnen gedeeltelijk door denitrificatie omgezet worden in een biologische verzuringsreactor. Hierbij ontstaan o.a. hydroxyl-
 25 ionen, waardoor men bij latere neutralisatie van de vloeistoffen minder loog nodig heeft.

Uit onderzoek is gebleken dat in de biologische verzuringsreactor, bij een influent-pH van 3,3, de verzuring en denitrificatie van geconserveerd aardappelsap goed op gang
 30 komt. Een positief effect werd nog gevonden bij de dosering van 0,01 tot 0,1 mg/l Cu en molybdaat. Onder deze omstandigheden bleek de invoerconcentratie van 2-2,5 g/l NO_3^- verlaagd te worden tot 0-325 mg/l NO_3^- (nitraat) in het effluent, met daarnaast nog 0-100 mg/l NO_2^- (nitriet) in het
 35 effluent. Het uit de verzuringsreactor verkregen effluent wordt vervolgens toegevoerd aan een zogenaamde anaerobe

upflow-reactor (methaanreactor) waarin de biologische synthese van methaan plaatsvindt.

Een andere mogelijkheid om de volgens de uitvinding geconserveerde vloeistoffen na bewaring verder te verwerken is de toepassing als meststoffen voor de landbouw.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt toegelicht met behulp van het volgende voorbeeld.

Voorbeeld

De volgende proeven hebben betrekking op het conserveren en bewaren van aardappelsap door middel van aanzuren tot lagere pH. Het aardappelsap is afkomstig uit een aardappel-zetmeelfabriek en wordt verkregen door isolering uit geraspte aardappelen. Het aardappelsap heeft een pH van 5,7. Het conserveren geschiedt door aanzuren van het aardappelsap met zoutzuur (0,113 N) of salpeterzuur (0,126 N) tot pH 3,0. De bewaarproeven worden uitgevoerd in vaten bij 20°C.

Uit opslagproeven is gebleken dat er een vrij goed verband bestaat tussen het ammoniumgehalte ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) van het bewaarde aardappelsap en de geurdrempel, gemeten aan de lucht. Beneden 400 mg/l $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in het bewaarde aardappelsap treedt geen onacceptabele stank op.

In onderstaande tabel is het verloop van de pH en van het $\text{NH}_4^+\text{-N}$ -gehalte van het bewaarde aardappelsap weergegeven. De bewaartijd is vermeld in weken. Een stijging van de pH-waarde is een teken dat in de bewaarde vloeistof ongewenste omzettingen plaatsvinden.

5	Bewaar- tijd in weken	Zoutzuur; pH 3		Salpeterzuur; pH 3	
		pH	NH ₄ ⁺ -N mg/l	pH	NH ₄ ⁺ -N mg/l
10	0	3,0	180	3,0	160
	1	3,0	250	2,8	190
	5	3,2	265	3,0	195
	10	4,5	885	2,9	135
	12	6,2	1425	2,9	215
	13	6,2	1430	2,9	-
	15			2,9	160
	20			3,0	130

15 Uit de tabel blijkt dat de conservering met salpeterzuur
 veel betere resultaten oplevert dan de conservering met zout-
 zuur. Bij toepassing van zoutzuur stijgt bij 10 weken bewaring
 de pH boven 4 en wordt het ammoniumgehalte van het
 aardappelsap zodanig hoog dat onaanvaardbare stankvorming
 20 optreedt. Bij toepassing van salpeterzuur is bij 20 weken
 bewaring de pH nagenoeg onveranderd en is het ammoniumgehalte
 laag gebleven. Dit alles wijst op een goede conservering
 zonder dat onacceptabele stankvorming optreedt.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het conserveren en bewaren van vloeistoffen die biologisch afbreekbare verbindingen bevatten, met het kenmerk, dat men de pH van deze vloeistoffen met behulp van salpeterzuur tot beneden 4 instelt.
- 5 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de pH tot beneden 3,5 instelt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat als vloeistof eiwitbevattend aardappelsap wordt toegepast.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de
10 bewaartijd meer dan 4 maanden bedraagt.