

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93120580.8

[51]Int.Cl⁵

C02F 1/50

[43]公开日 1994年9月21日

[22]申请日 93.12.1

[30]优先权

[32]93.3.17 [33]US[31]08 / 032,624

[71]申请人 埃克雷伯公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 基思D·洛肯斯莫

基思E·奥尔森

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

A01N 37/02 A01N 59/00

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 抑制水流中微生物生长的方法

[57]摘要

本发明是通过将过乙酸施用于水流来防止水流中微生物生长的方法。通常,本发明方法可用于具有任何一些用途的水流,如用于将水果或蔬菜输送到加工环境并通过各种加工步骤的水流。

权 利 要 求 书

1、一种控制水流中微生物生长的方法，包括用抗微生物有效剂量的过羧酸处理用于输送食品的水流的步骤。

2、按权利要求1的方法，其中所述的过羧酸包括过乙酸。

3、按权利要求1的方法，其中所述过羧酸包括C₂-C₁₂过羧酸。

4、按权利要求3的方法，其中所述过羧酸选自过乙酸，过辛酸，过癸酸，过琥珀酸，过戊二酸或它们的混合物。

5、按权利要求1的方法，还包括过氧化氢。

6、按权利要求5的方法，其中所述过氧化氢在水流中存在的起始浓度为5ppm-500ppm。

7、按权利要求6的方法，其中所述过羧酸包括在水流中起始浓度为5ppm-100ppm的过乙酸。

8、按权利要求6的方法，其中所述过羧酸选自以总浓度为5ppm-100ppm存在的过乙酸、过辛酸或它们的混合物。

9、由权利要求1的方法得到的经处理的食物输送水流。

10、一种通过给水流施用抗微生物组合物，控制水流中微生物生长的方法，所述抗微生物组合物包括：

(i) 开始存在于输送流中的5-100ppm的

过羧酸；和

(i i) 开始存在于输送流中的 5 - 500 ppm 的过氧化氢，

所述方法包括下列步骤：

(a) 通过将含过氧化氢的第一种浓缩物与含羧酸的第二种浓缩物混合，配制所述抗微生物组合物；和

(b) 向用于输送食品的水流施用所述抗微生物组合物。

11、按权利要求10的方法，其中所述过羧酸包括过乙酸。

12、按权利要求10的方法，其中所述过羧酸包括 C₂ - C₁₂ 过羧酸。

13、按权利要求10的方法，其中所述过羧酸选自过乙酸、过辛酸、过癸酸、过琥珀酸、过戊二酸，或它们的混合物。

14、按权利要求11的方法，其中所述过乙酸以 5 - 100 ppm 浓度存在于食品输送流中。

15、按权利要求10的方法，其中所述过羧酸选自以 5 - 100 ppm 起始浓度存在的过乙酸、过辛酸或它们的混合物。

16、按权利要求10的方法，其中所述抗微生物组合物包括以约 0 - 1 wt % 浓度存在的润湿剂。

17、用权利要求10的方法得到的经处理的食品输送水流。

18、一种控制水流中微生物生长的方法，所述方

法包括用抗微生物剂处理用于输送食品的水流的步骤，所述抗微生物组合物包括：

(a) 起始存在于输送流中的浓度为 5 - 100 ppm 的过乙酸；和

(b) 起始存在于输送流中的浓度为 5 - 500 ppm 的过氧化氢。

19、按权利要求 18 的方法，其中所述抗微生物组合物包括非离子表面活性剂。

20、按权利要求 18 的方法，其中所述过乙酸 5 - 60 ppm 的浓度存在于食品输送流中。

21、按权利要求 18 的方法，其中所述过氧化氢以 5 - 300 ppm 的浓度存在。

22、由权利要求 18 的方法得到的经处理的食品输送水流。

23、一种控制水流中微生物生长的方法，所述方法包括下列步骤：

(a) 将含 5 - 70 wt% 的 H_2O_2 的第一种浓缩物与含约 50 - 100 wt% 羧酸的第二种浓缩物混合，配制抗微生物组合物；

(b) 在所述抗微生物组合物内形成过羧酸；和

(c) 用所述抗微生物组合物处理用于输送食品的水流。

24、按权利要求 23 的方法，其中所述过羧酸包括过乙酸。

25、按权利要求 23 的方法，其中所述过羧酸包

括 $C_2 - C_{12}$ 过羧酸。

26、按权利要求 25 的方法，其中所述过羧酸选自过乙酸、过辛酸、过癸酸、过琥珀酸、过戊二酸、或它们的混合物。

27、按权利要求 23 的方法，其中所述过氧化氢在处理食品的输送水流中的起始浓度为 5 - 500 ppm。

28、按权利要求 23 的方法，其中所述过羧酸包括在食品输送水流中浓度为 5 - 100 ppm 的过乙酸。

29、按权利要求 23 的方法，其中所述过羧酸选自以总浓度为 5 - 100 ppm 存在的过乙酸、过辛酸或它们的混合物。

30、用权利要求 23 的方法得到的经处理的食物输送水流。

说 明 书

抑制水流中微生物生长的方法

本发明是关于控制水流中微生物的生长的。具体而言，本发明涉及对在加工环境中用于输送食品如水果、蔬菜及象蘑菇、禽类，番茄等食品的水流中微生物生长的控制。

食品加工工业的出现早已使食品的可购性和消费者有望得到众多品种的高质量食品这两方面发生了巨大变革。最初，食品加工技术包括罐头制造，稍后有冷藏，冷冻，冷冻干燥以及真空包装。通过利用各种基于成份和基于工艺的保藏系统使人们能够更多地得到高质量的食物。

而食品的价格和可购性通常受到各种约束，包括环境危害和大自然的气候周期变化，挑选和加工方面的考虑，及整个经济和市场的限制。由于每年挑选和加工的食品量很大，也由于相对无法控制的如环境和市场因素的影响，厂商努力使食品的挑选和加工更经济节俭。加工大量食品如水果和蔬菜的一种方式是在筛选之后，通过水介质将这些不同的食品输送至不同的加工步骤和环境。

例如，在具体的应用中，可利用加工厂的食品处理设备，通过水流输送新鲜水果和蔬菜。经过挑选的水果和蔬菜进入水作为输送介质和清洗介质的水槽系统。可用水将水果或蔬菜从卸料处载运到最后的贮存或包装或

加工处。输送过程中，水可将食品从最初的地点，通过一系列稍微分离的步骤，输送到终点，在该终点，产品与水分离并予以包装。每一步骤中的水都可能载带有不同程度的任何数量的沉淀物或可溶物形式的有机物负荷。这种水一般循环使用。

由于被输送食品的性质以及沉淀物及可溶物的存在，水、水槽及其它输送或加工设备可能遇到不希望的微生物生长的问题。对输送的食品、水和水槽而言，这些微生物一般是不希望存在的，而且这些微生物可能堆积在所有水接触的残渣或生物膜的表面，需要经常清除。此外，由于加工用水和设备与食品接触，对不需要的微生物进行控制存在因食物接触含微生物的环境而引起的某些问题。

理想地，用于这种系统的抗微生物制剂或化合物除具有抗微生物功效外，还具有几种重要性能。该化合物或该制剂不应在食物上残留抗微生物的活性。这种残留活性是指存在有继续发挥抗微生物作用的抗微生物材料的薄膜，这就需要进一步清洗食物。抗微生物制剂优选无臭味的，以避免将不希望的气味带入食品中。抗微生物制剂还应由直接的食物添加剂材料组成，在出现污染时，不会对食物有不利的影晌，也不应导致人们意外地摄取。此外，抗微生物制剂应优选由天然存在的或无毒的成份组成，这些成份在化学上符合环境要求，并不会在水槽内的水中留下毒性残留物。

众所周知在各种应用场合，可使用其它抗微生物制

剂控制微生物。例如，**Grosse Bowling**等人的**US4, 051, 058**和**4, 051, 059**将过乙酸用作各种用途的食品级消毒剂。此外，**Greenspan**等人的**US2, 512, 640**介绍了在喷洒器中用含**500ppm**或更多过乙酸的过乙酸组合物处理各种水果和蔬菜成份。**Greenspan**等人在**Food Technology, Vol. 5, No. 3, 1951**中类似地公开了可用于新鲜水果和蔬菜的含有过乙酸的喷洒组合物。**Langford**在**GB2 187958A**中公开了用过乙酸和丙酸处理生长中的植物且特别是食用作物上微生物植物病原体中的真菌。

在其它出版物中，**Baldry**等人在“**Disinfection of Sewage Effluent with Peracetic Acid**” (**Wat. Sci. Tech, Vol. 21, No. 3, pp. 203-206, 1989**)；和**Poffe**等人在“**Disinfection of Effluents from Municipal Sewage Treatment Plants with Peroxy Acids**”， (**Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B 167, 337-346 (1978)**)都公开了用过氧酸处理水流和城市污水的用途。**Hutchings**等人在“**Comparative Evaluation of the Bactericidal Effi**

ciency of Peracetic Acid, Quaternaries, and Chlorine-Containing Compounds" (Society of American Bacteriologists, Abstracts of Papers Presented at the 49th General Meeting) 中公开了过乙酸与其它各种抗微生物化合物相比的一般效力。

此外，**Branner-Jorgensen**等人在**US4, 591, 565**中公开了通过使用水基脂肪族或无机过氧酸可降低粗制凝乳酶 (**rennet**) 的热稳定性。**Block**的 "**Disinfection, Sterilization, and Preservation**" (**Fourth Edition, Chapter 9, pp. 167-181**) 公开了过氧化合物的各种特征和属性。但是，一般而论，该领域一直反对将过羧酸用于水流中，原因在于高浓度有机物质的存在影响化合物的稳定性。

过去，一般一直是用次氯酸钠和二氧化氯处理水槽设备。这些物质通常可有效地阻止不需要的微生物的生长。但这类氯基抗微生物剂的耗用率太高，因为它们很容易被水果或蔬菜和污物中高负荷的有机物迅速消耗掉。此外，在消耗过程中，像二氧化氯这样的化合物分解产生如亚氯酸盐或氯酸盐等副产物，而次氯酸盐会生成在浓度很低时就有毒性的三氯甲烷。最后，二氧化氯是一

种毒性气体，在空气中允许的浓度极限为 0.1 ppm。暴露于 ClO_2 中常常导致头痛，恶心和呼吸障碍，因此使用时要求用昂贵复杂的安全设备和装置。

碘递体抗微生物剂也已用于各种抗微生物的用途。但碘递体化合物用于水介质时易于分解成可因蒸发而损失。因此，要长期保持活性需要很高的碘递体浓度。

结论是，食品加工业中需要提供一种食品输送手段，利用这种手段可同时控制污染和微生物载荷而不需用高浓度的抗微生物剂如氯化化合物和其它卤化成份。

本发明是一种阻止微生物在水流中生长的方法，包括向水流中施用过羧酸或过羧酸混合物的步骤。

本发明方法在阻止不需要的微生物在食品输送设备中生长方面的效果是出人意料的。相对于水果或蔬菜和水槽中水内微生物污物两者的有机物，过乙酸的消耗出不意料地低。

本发明方法提供了一种用于输送食品加工用水的抗微生物剂，该制剂抗微生物的效力大，人体吸收安全而无环境污染。

抗微生物的“杀菌”或“抑菌”活性是用来定义效力程度的，上述活性的区别以及正式实验室测定该效力的方案，是了解抗微生物剂和组合物相关性的重要因素。抗微生物组合物可造成两种微生物细胞损害。第一种是真正致命的，不可逆的作用，导致微生物细胞完全破坏或无能力。第二种类型的细胞损害是可逆的，即如果生物体脱离试剂，可重新繁殖。前者称作杀菌作用，后者

称作抑菌作用。卫生洗涤剂 and 消毒剂定义为具有抗菌的或杀菌活性的制剂。相反地，防腐剂通常认作为抑制剂或抑菌组合物。

附图简要说明：

图 1 是工作实例 4 的结果的图示说明。

图 2 和图 3 是工作实例 5 的结果的图示说明。

图 4 是用于工作实例 7 的水槽系统的简图。

图 5 是工作实例 7 的一些结果的图示说明。

本发明提供一种阻止微生物在水流中生长的方法，该方法包括向该水流施用有效抗微生物浓度的过羧酸组合物。

除了其它成份之外，本发明包括一种羧酸。一般地，羧酸分子式为 $R - COOH$ ，其中 R 可表示任何数目的不同的基团，包括脂肪基，脂环基，芳基，杂环基，各个基团都可是饱和的或不饱和的，都可以是取代的或未被取代的。羧酸亦可带一个、二个、三个、或更多个羧基。

羧酸易于酸化含这些羧酸的含水组合物，因为羧基的氢原子是活泼原子，可以阴离子形式出现。本发明组合物中的羧酸成份与过氧化氢水溶液组合后，因存在活泼氢原子而作为抗微生物剂。此外，本发明组合物内的羧酸成分使组合物 pH 保持酸性。

通常用于本发明方法的羧酸是包括过羧酸的那些羧酸。过羧酸一般的分子式为 $R (CO_2H)_N$ ，式中 R 是烷基，芳烷基，环烷基，芳基或杂环基， N 是 1 或 2，

或由加在母酸前的过氧确定。

尽管过氧羧酸不很稳定，但其稳定性一般随分子量增加而增大。通过游离基和非游离基途径，光分解作用或自由基引发的分解作用，或金属离子或络合物的作用，通常可使这些酸发生热分解。利用 **30-98 wt%** 过氧化氢与羧酸的直接的酸催化平衡作用，利用醛或从酰氯，氢化物或羧酸酐与过氧化氢或钠的自动氧化作用可制备出过羧酸。

可用于本发明的过羧酸包括过乙酸，过辛酸，过戊二酸，过琥珀酸，过癸酸或其混合物。已发现这些过羧酸具有良好的抗微生物作用，同时在水流中具有良好的稳定性。

优选地，本发明方法采用过乙酸和过辛酸的组合。已发现这种过羧酸的组合具有很好的抗微生物效力并在高浓度有机物存在下有很高的稳定性。通常，在卫生洗涤剂内，过辛酸的浓度为约 **10 wt% - 90 wt%**，最好为 **10 wt% - 20 wt%**。过乙酸的浓度为约 **10 wt% - 90 wt%**，最好约 **80 wt% - 90 wt%**。

在最优选实施方案中，本发明方法使用过乙酸。过乙酸是一种过氧羧酸，分子式为：**CH₃COOOH**。

一般地，过乙酸是一种液体，带辛辣气味，可任意溶于水、醇、醚和硫酸。可通过所属领域技术人员公知的任何一些手段，包括在乙酸钴存在下由乙醛和氧反应制备过乙酸。将乙酸酐、过氧化氢和硫酸混合可制出 **5**

0%过乙酸溶液。配制过乙酸的其它方法包括作为本文参考文献的US. 2, 833, 813中公开的那些方法。

过氧化氢

本发明的抗微生物组合物也可包括过氧化氢成份。尽管有高负荷的有机沉淀物存在，过氧化氢与过羧酸的组合所具有的抗微生物作用达到出人意料的水平。此外，过氧化氢可产生发泡作用，这种作用可以冲洗其施用的任何表面。施用 H_2O_2 与机械冲洗同时作用可进一步清洗施用表面。过氧化氢的另一个优点是这种组合物具有在使用和分解过程中的食品相容性。例如，过乙酸和过氧化氢组合，分解时生成乙酸、水和氧，这些都与食物相容。

虽然可以使用众多氧化剂，但有若干理由优选过氧化氢。使用 H_2O_2 /过乙酸杀菌剂后，剩下的残留物仅仅是水和一种酸性成份。这些产物沉积在使用表面如水槽上，不会对工艺和其中输送的食品产生有害作用。

过氧化氢 (H_2O_2) 分子量为 34.014，是一种弱酸性的、透明无色液体。四个原子以非极性 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 结构共价结合。一般情况下，过氧化氢的熔点为 -0.41°C ，沸点 150.2°C ， 25°C 时的密度为 1.4425 g/cm^3 ， 20°C 时的粘度为 1.245 厘泊。

通常，本发明方法使用的组合物中过氧化氢的浓度

约为 1 wt% - 50 wt%，优选约为 3 wt% - 40 wt%，最优选约为 5 wt% - 30 wt%。过氧化氢的这一浓度因提供了抗微生物的最佳效果而成为最优选浓度。

可增加或降低过氧化氢的这些浓度，但仍保持在本发明范围内。

辅料

本发明的抗微生物组合物还可包括任何数目的辅料。具体而言，在可添加到组合物中的任何数目的成份中，本发明组合物可包括稳定化剂，润湿剂，以及颜料或染料。

可将稳定化剂加到本发明组合物中，以稳定过酸和过氧化氢，并防止该成份在本发明组合物中过早氧化。一般可采用螯合剂或多价螯合剂，只要本发明的稳定化剂包括烷基二胺多乙酸型螯合剂如 EDTA（乙二胺四乙酸四钠盐），丙烯酸或聚丙烯酸型稳定化剂，膦酸和膦酸盐型螯合剂。优选的多价螯合剂包括膦酸和膦酸盐以及烷基金属盐，铵盐或醇胺盐如一、二或四乙醇胺盐，上述膦酸和膦酸盐包括 1-羟基次乙基-1,1-二膦酸 ($\text{CH}_3\text{H}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{OH}$)，氨基[三(亚甲基膦酸)] ($[\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2]_3$) (乙二胺(四亚甲基-膦酸)]，2-磷杂环戊二烯丁烷-1,2,4-三羧酸。稳定化剂的使用浓度约为组合物的 0 wt% - 20 wt%，优选为组合物的 0.1 wt% - 10 wt%

t %，最优选为组合物的 **0.2 wt % - 5 wt %**。

润湿剂和消泡剂亦可用于本发明组合物。润湿剂的功能是提高本发明抗微生物组合物的穿透活性。可用于本发明组合物的润湿剂包括该领域公知的那些提高本发明组合物表面活性的成份中的任何一种。

按照上述方式，表面活性剂，尤其是非离子表面活性剂也可用于本发明。可用于本发明的非离子表面活性剂包括环氧乙烷部分，环氧丙烷部分及它们的混合物的那些表面活性剂，和在混合结构或嵌段结构中有环氧乙烷-环氧丙烷部分的那些表面活性剂。另外可用于本发明的非离子表面活性剂包括烷基环氧乙烷化合物，烷基环氧丙烷化合物，及它们的混合物，和其中环氧乙烷环氧丙烷部分或在混合结构或在嵌段结构中的烷基环氧乙烷-环氧丙烷化合物。还可用于本发明的非离子表面活性剂带有与烷基链相连接的环氧乙烷-环氧丙烷部分的任何混合或组合形式，其中的环氧乙烷和环氧丙烷部分可以是无序或有序排列并可具有任何确定的长度。可用于本发明的非离子表面活性剂也可包括混合和嵌段环氧乙烷环氧丙烷的无序部分，或环氧乙烷-环氧丙烷。

一般地，用于本发明的非离子表面活性剂的浓度可为组合物的 **0 wt % - 5 wt %**，优选为 **0 wt % - 2 wt %**，最优选为组合物的 **0 wt % - 1 wt %**。

用于本发明方法的组合物必要时也可含有有助于消泡的其它成份。

通常，根据本发明可使用的消泡剂包括氧化硅和（

聚) 硅氧烷; 脂肪酸或酯; 醇; 硫酸盐(酯)或磺酸盐(酯); 胺或酰胺; 卤代化合物如氟氯烃; 植物油; 蜡; 矿物油及其硫酸化衍生物; 脂肪酸皂如碱金属皂、碱土金属皂; 磷酸盐和磷酸酯如二磷酸烷基酯和碱性二磷酸盐以及磷酸三丁酯等; 及它们的混合物。

如用于本发明方法, 特别优选的防沫剂或消泡剂是具有食品级质量的那些试剂。所以, 较有效的防沫剂中的一种包括(聚)硅氧烷。(聚)硅氧烷如二甲基硅氧烷, 乙二醇聚硅氧烷, 甲基苯酚聚硅氧烷, 三烷基或四烷基硅烷, 疏水性氧化硅消泡剂及它们的混合物都可用于消泡用途。通常可商购到的消泡剂中包括(聚)硅氧烷, 如购自 **Armour Industrial Chemical Company** 的 **Ardefoam[®]**, 其是一种结合有机乳液中的(聚)硅氧烷; 购自 **Krusable Chemical Company** 的 **Foam Kill[®]** 或 **Kresser[®]**, 其是(聚)硅氧烷和非(聚)硅氧烷型消泡剂及(聚)硅氧烷酯; 和购自 **Dow Corning Corporation** 的 **Anti-Foam A[®]** 和 **DC-200TM**, 这两种均是食品级(聚)硅氧烷。这些消泡剂一般存在的浓度范围约为 0-5wt%, 优选约 0-2wt%, 更优选约 0-1wt%。

本发明也可包含应用时必需的任何一些其它成份, 这些成份是所属领域技术人员公知的, 且可有助于本发明的功率。

用于本发明的组合物可包括：

	组成 (wt%)		
	可用量	使用量	优选量
过羧酸	2 - 25	2 - 20	4 - 20
H ₂ O ₂	1 - 45	5 - 35	7 - 30
乙酸	1 - 70	3 - 55	5 - 45
水	余量	余量	余量

成份	输送水中的起始浓度		
	可用量	使用量	优选量
过羧酸	5-100ppm	5-60ppm	10-50ppm
H ₂ O ₂	5-500ppm	5-300ppm	5-250ppm

本发明的抗微生物剂一旦用于任何给定的输送流后，该抗微生物剂将达到该输送流中存在的微生物及其它有机或无机物所致的需求量。作为一般性指导而非限制本发明，需求量达到后可检测到下面的抗微生物剂的浓度。

成份	需求量达到后的残留浓度 (ppm)		
	可用量	使用量	优选量
过羧酸	1 - 85	1 - 45	1 - 35
H ₂ O ₂	1 - 490	1 - 290	1 - 240

虽然需求量达到后可将抗微生物剂浓度减少到零，但一般优选至少约 1 ppm 的 POAA (过乙酸)，以

提供所需的效力。

也可通过使用过氧酸浓缩组合物开始本发明方法。此时，过羧酸即可自然生成，也可通过使用如Lokk esmoe等人在作为本文参考文献的US5, 122, 538 (1991. 6. 16公布) 中公开的方法，将过氧化氢浓缩物与羧酸浓缩物组合在一起生成。在后一种情况下，可由包括不同含量过氧化氢的过氧化氢浓缩物和稳定剂配制成组合物，如下表所示。

成份	可用量	浓度 (wt%)	
		使用量	优选量
过氧化氢	5 - 70	15 - 70	25 - 60
稳定剂	0 - 10	0 - 5	0.1 - 3
H ₂ O	20 - 95	25 - 85	37 - 75

与羧酸组合时，两种浓缩物生成过氧羧酸。通常，羧酸浓缩物包括羧酸和水，如下表所示。

成份	可用量	浓度 (wt%)	
		使用量	优选量
羧酸	50 - 100	65 - 100	80 - 100
水	0 - 50	0 - 35	0 - 20

下面通过实例更详细地说明本发明。对这些实例唯一合适的解释是，作为非限制性的举例说明性实例，说明本发明的各种配方，稳定性和用途。

工作实例 1

为了配制用于水槽实验的浓缩过乙酸（或“**POAA**”）配方的储备溶液，将下列成份混合。

成份	wt%
乙酸	43.85
35%过氧化氢	50.85
Dequest 2010 (60%活性)	1.5
1-羟基次乙基-1,1-二膦酸	
H₂O	3.8

混合得到具有下列成份的组合物。

	wt%
乙酸	32.0
H₂O₂	11.1
Request 2010	0.90
H₂O	41.0
过乙酸	15.0

工作实例 2

在第2个工作实例中，测定1%和3%番茄溶液对**POAA**的即时需求量。将**POAA**在纯水中的溶液（对照）与在1%和3%番茄溶液中的类似稀溶液进行比

较。

表 1

对照

	(无番茄)	1%番茄	3%番茄
POAA平均浓度 (ppm)	111.8	112.25	111.0
H ₂ O ₂ 平均浓度 (ppm)	65.2	65.3	64.7
实验次数	3	2	1
标准偏差 (POAA)	0.61	0.21	--
标准偏差 (H ₂ O ₂)	0.10	0.14	--

未见POAA浓度开始降低。

工作实例 3

第3个工作实例将由5%和15%POAA配方得到的20ppm POAA溶液的实验时间延长到8天。同样地，用1%番茄溶液。表2-5示出93-100%的POAA仍存留如初。4天后，5%和15%POAA配方接触1%番茄溶液后，分别余留32%到61%POAA。表4和5示出采用相同分析方案进行比较的过氧化氢对照溶液。

表 2
(5% POAA)

日	对照		1% 番茄	
	POAA PPM	%余留	POAA PPM	%余留
0	17.66	100%	16.47	100%
1	19.66	111%	13.23	80%
2	16.04	91%	10.23	62%
3	16.04	91%	7.22	44%
4	--	--	5.24	32%
5	--	--	--	--
6	--	--	--	--
7	13.38	76%	--	--
8	12.77	72%	--	--

pH=4.01

pH=4.60

对照的初始百分数=93%

表 3
(15% POAA)

日	对照		1% 番茄	
	POAA PPM	%余留	POAA PPM	%余留
0	17.19	100%	18.87	100%
1	17.04	99%	15.86	84%
2	15.20	88%	14.71	78%
3	13.76	80%	13.00	69%
4	--	--	11.55	61%
5	--	--	--	--
6	--	--	--	--
7	7.90	46%	--	--
8	6.99	41%	7.30	39%

pH=3.92

pH=4.13

对照的初始百分数=110%

表 4
(5% POAA)

日	对照		1% 番茄	
	POAA PPM	%余留	H2O2 PPM	%余留
0	83.45	100%	82.27	100%
1	84.69	101%	81.54	99%
2	83.77	100%	80.89	98%
3	84.32	101%	79.53	97%
4	--	--	75.85	92%
5	--	--	--	--
6	--	--	--	--
7	84.35	101%	--	--
8	84.66	101%	--	--

pH=4.01

pH=4.60

对照的初始百分数=99%

表 5
(15% POAA)

日	对照		1% 番茄	
	H2O2 PPM	%余留	H2O2 PPM	%余留
0	10.27	100%	10.89	100%
1	10.99	107%	10.40	96%
2	11.15	109%	10.64	98%
3	11.15	109%	10.23	94%
4	--	--	10.00	92%
5	--	--	--	--
6	--	--	--	--
7	10.18	99%	--	--
8	10.57	103%	8.06	74%
	pH=3.92		pH=4.13	

对照的初始百分数=106%

工作实例 4

第4个工作实例提供了一组扩大到使用豌豆、菜豆和玉米的稳定性实验。表6-13示出主要是过乙酸（其中过辛酸大约占过乙酸和过辛酸总量的10wt%）的配方在这些蔬菜的1%溶液中的稳定性。对玉米、菜豆和豌豆起始浓度分别是其对照溶液（无蔬菜）的70%、100%和90%。3天后，过酸如POAA的起始浓度对这些蔬菜而言分别余留31%、47%和32%。在含高浓度有机物的溶液中，过酸显示出惊人的稳

定性。

表 6
(对照)

总过酸 (POAA)		
日	ppm	%余留
0	18.85	100%
1	19.76	100%
2	18.77	100%
3	16.80	100%

表 7
(1% 玉米)

总过酸 (POAA)		
日	ppm	%余留
0	13.15	100%
1	8.51	65%
2	6.16	47%
3	4.03	31%

对照的起始浓度 = 70%

表 8
(1% 菜豆)

总过酸 (POAA)		
日	ppm	%余留
0	21.36	100%
1	17.48	82%
2	14.36	67%
3	9.96	47%

对照的起始浓度 = 113%

表 9
(1% 豌豆)

总过酸 (POAA)		
日	ppm	%余留
0	18.09	100%
1	12.46	69%
2	10.41	58%
3	5.70	32%

对照的起始浓度 = 96%

表 10
(对照)

日	H2O2 ppm	%余留
0	10.30	100%
1	10.98	107%
2	10.91	106%
3	10.85	105%

表 11
(1% 玉米)

日	H2O2 ppm	%余留
0	15.67	100%
1	7.21	46%
2	5.71	36%
3	1.70	11%

对照的起始浓度 = 152%

表 12
(1% 菜豆)

日	H2O2 ppm	%余留
0	8.84	100%
1	3.09	35%
2	1.63	18%
3	1.09	12%

对照的起始浓度 = 86%

表 13
(1% 豌豆)

日	H2O2 ppm	%余留
0	8.57	100%
1	4.83	56%
2	3.37	39%
3	0.78	9%

对照的起始浓度 = 83%

工作实例 5

测定 POAA 对霉菌和细菌的效力的实验表明，在 1% 豌豆溶液中 POAA 浓度为 5、10 和 20 ppm 时，无微生物生长。如图 1 所示，后面的实验表明，用 10 - 30 ppm 的 POAA 在 1% 豌豆溶液中可很好

地控制霉菌。

工作实例 6

完成该实验可以更清楚地理解过氧化氢酶对POAA/H₂O₂溶液的作用。该实验中，将POAA和H₂O₂加到含各种浓度过氧化氢酶的溶液中，其中一个金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 的过夜培养物的 1:50 稀释液。然后在过氧化氢酶存在下，利用滴定，按照每一溶液中过氧化氢酶活性来调节POAA和H₂O₂的浓度。实验结果示于表 14 和图 2 和图 3 中。

表 14

在过氧化氢酶 (CTS) 存在下POAA的稳定性

样品	* 过氧化氢酶活性	起始PPM	
		POAA	H ₂ O ₂
空白 (P04)	0	100	277
金黄色葡萄球菌	2.8	158	505
0.5 U/ml	0.34	65	185
1.0 U/ml	0.66	95	225
20 U/ml	20	95	155

续表 1 4

样品	* 过氧化氢 酶活性	1小时	
		POAA	H ₂ O ₂
空白 (PO4)	0	82	268
金黄色葡萄球菌	1.1	158	27
0.5 U/ml	ND**	68	102
1.0 U/ml	ND	76	71
20 U/ml	10	65	4

样品	* 过氧化氢 酶活性	4小时 PPM	
		POAA	H ₂ O ₂
空白 (PO4)	0	65	267
金黄色葡萄球菌	0.08	131	8
0.5 U/ml	ND	65	82
1.0 U/ml	ND	57	66
20 U/ml	21	52	7

*活性用 1min 内水解的 H₂O₂ 的微摩尔数表示。

** 未检测

实验在室温下进行，所用过氧化氢酶的浓度低于培养物中可见的浓度。在这些浓度下，过氧化氢酶的存在的确促进了 H₂O₂ 的分解，但未促进 POAA 的分解。

工作实例 7

通过实际的水槽输送系统分析本发明。如图 4 所示，

包括配料槽 10，流料管线 11，水槽箱 12，带有排放管或排放装置 13 的溢流槽 14，泵管 15，泵 16 和循环管线 18 的水槽系统模拟食品加工厂所用食品输送水槽的条件装配。含 16 格令/加仑 (0.27 g/l) CaCO_3 的配料用水以 343 ml/min 的流速流入水槽。将硬水中含 10% 磨碎豌豆的豌豆溶液加入配料槽。通过 42.5 ml/min 的流速使豌豆溶液在水槽内稀释到 1%。再向配料用水中加入含 3.6% 浮土的脏溶液，该溶液通过 35 ml/min 的流速在槽内稀释到 0.3%。最后，向水槽系统加入卫生洗涤剂，并通过 42 ml/min 的流速，稀释到因数 (factor) 100。对卫生洗涤剂的起始浓度和配方的分析可见于下面表 15。

表 15

工作实例	活性/浓度	条件
7A	30 ppm POAA	消毒豌豆
对照 1	--	消毒豌豆
7B	NaOCl/110 ppm Cl	--
7C	NaOCl/30 ppm Cl	--
7D	30 ppm POAA	用脉冲输料
7E	40 ppm POAA	连续输料
7F	3 ppm POOA*/	--
对照 2	--	--
7G	20 ppm ClO ₂	3.7ml/min流速
7H	1.5 ppm POOA*/ 13.5 POAA	--

• POOA是过辛酸

水槽中总流速为 425ml/min，由泵 16 产生的循环流速为 3 加仑 (11 升)/分钟。水槽总容积为 2.25 加仑 (8.5 升)，溢流槽 14 排出的溢流料进入排放池 13。对前面实验的水槽内水中金属的分析得到平均含 13.4 ppm 铁 (Fe)，0.28 ppm 铜 (Cu) 和 0.52 ppm 锰 (Mn)。

分析结果可见于表 16 和图 5。

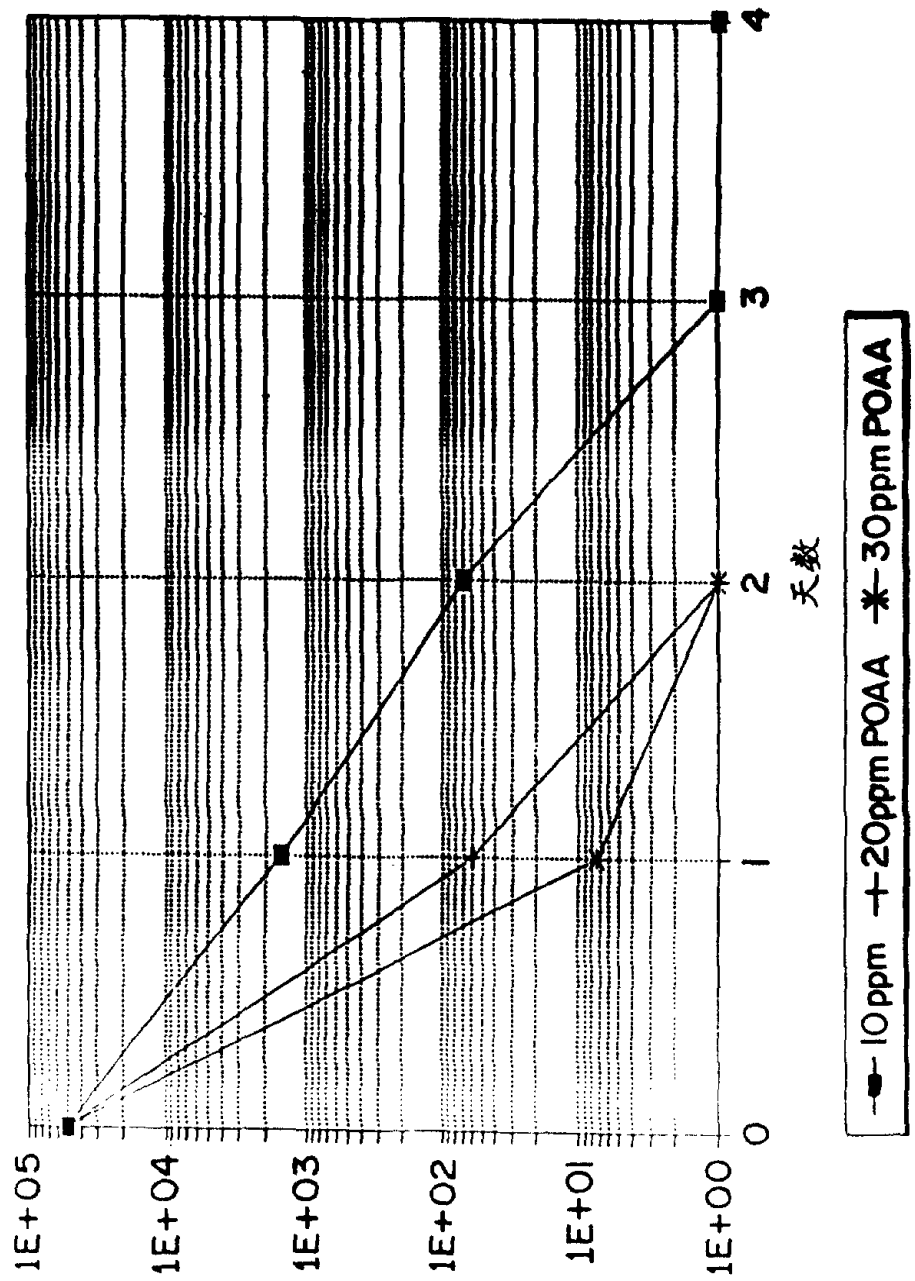
表 16

工作实例	平均残留量 (ppm)	平均需求量 (ppm)	平均 pH	水槽中平均过氧化氢酶	平均 Log Red. 对照	豌豆平均过氧化氢酶
7A	14.9	15.1	7.5	1.7E+03	2.8	5.0E+04
对照 1	--	--	NA	1.0E+06		3.9E+04
7B	41	69	8.4	2.2E+04	2.0	1.2E+06
7C	19	11	8.2	4.9E+04	1.7	1.2E+06
7D	15.7	14.3	7.53	9.5E+03	2.4	2.0E+06
7E	24.1	15.9	7.4	1.5E+04	2.2	7.1E+04
7F	20	10	6.3	9.5E+03	2.4	2.3E+04
对照 2	--	--	NA	2.2E+06	--	1.4E+05
7G	0	17.5	NA	1.4E+04	2.2	1.7E+05
7H	5	10	7.2	4.0E+04	1.7	5.0E+05

上述讨论，实例和数据具体说明了我们对发明的理解。但是，由于对本发明可进行许多变换而不背离发明的精神和范围，所以，本发明完全存在于后面的权利要求书中。

图 1

水槽内水研究
POAA 抗霉菌



在过氧化氢酶存在下 POAA 的稳定性

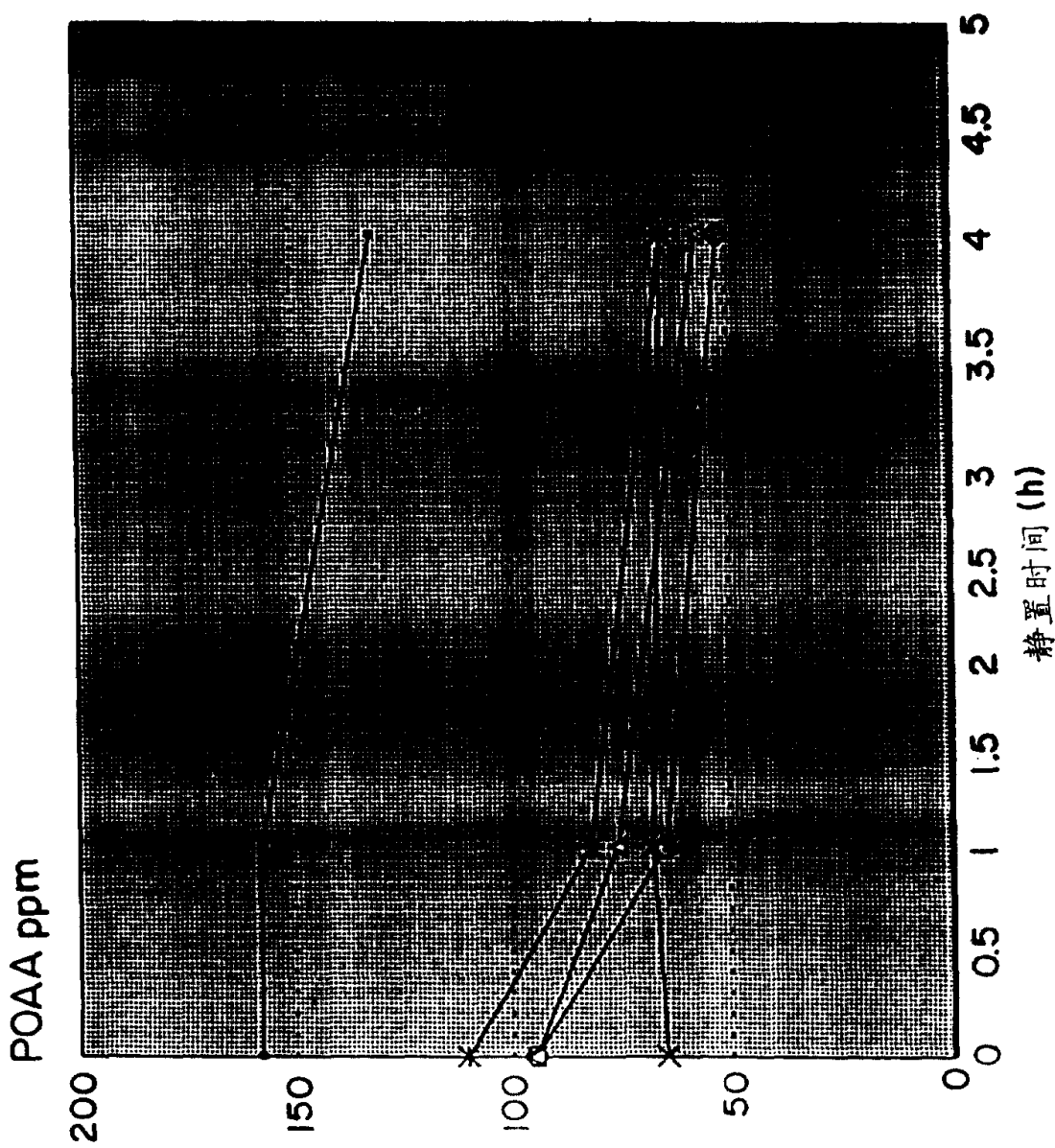


图 2

- Sour. POAA
- *— 空白 POAA
- *— 0.5U/ml POAA
- △— 1.0U/ml POAA
- 20U/ml POAA

在过氧化氢酶存在下 H_2O_2 的稳定性

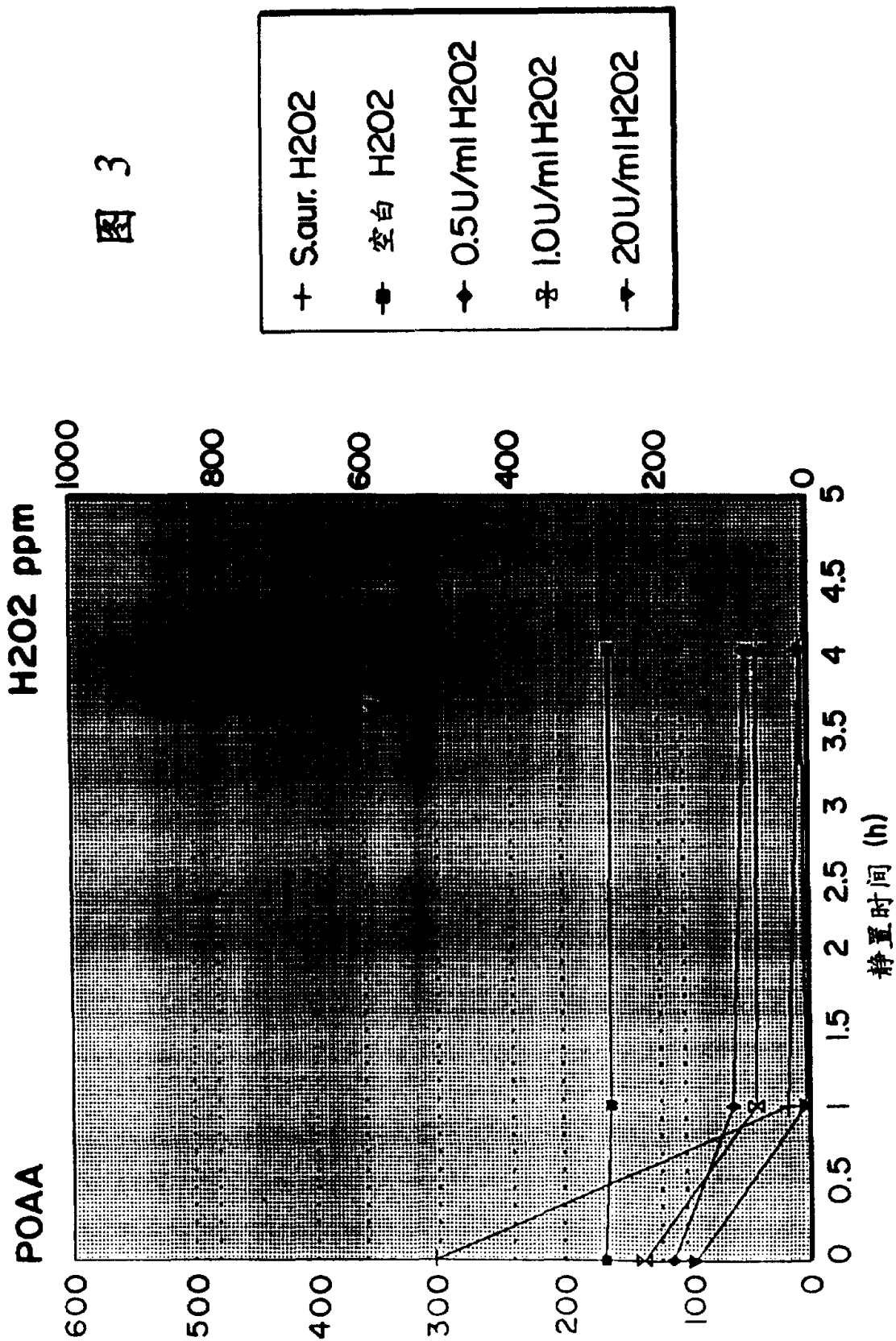


图 3

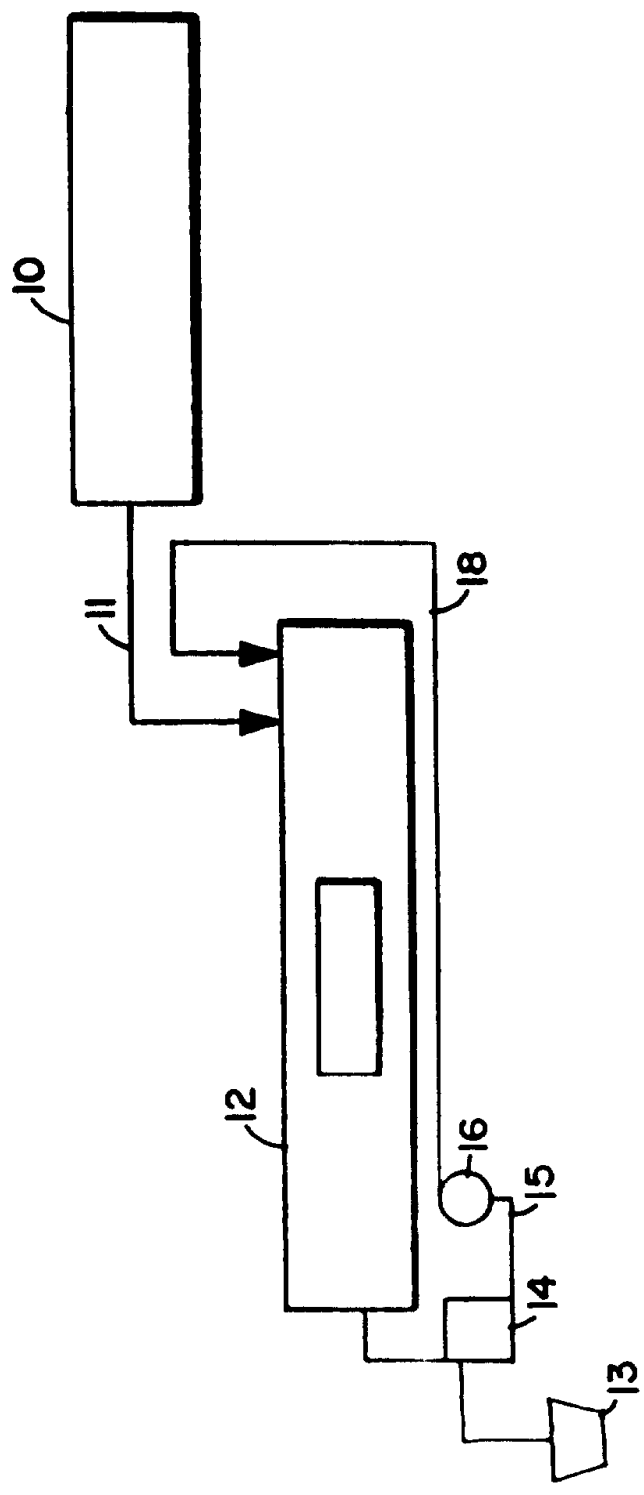


图 4

水槽, 1% 豌豆, 0.3% 脏土
两个槽系统的对照

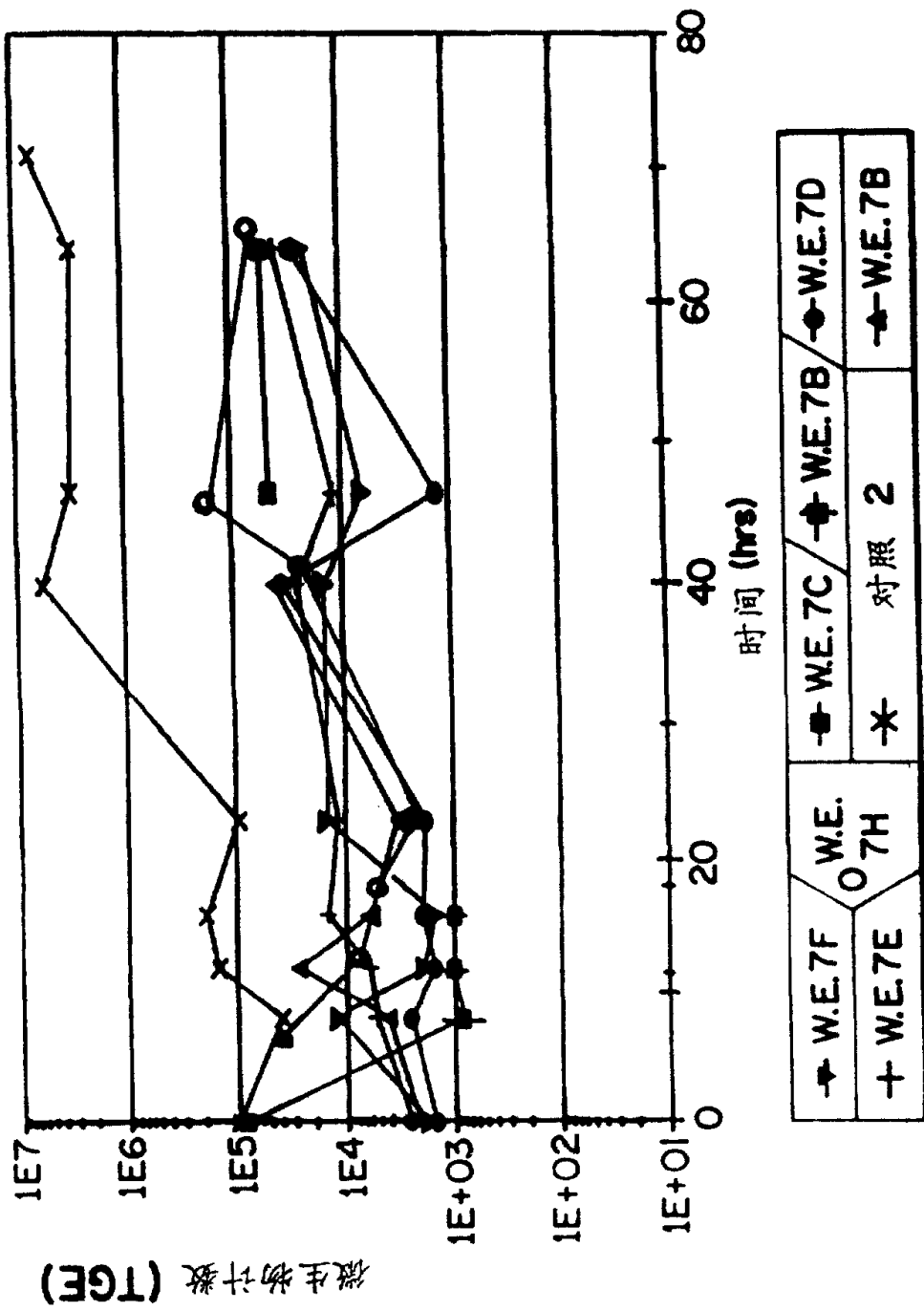


图 5