

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A23L 3/3508



[12] 发明专利申请公开说明书

A23L 3/3526 A23L 3/358
A23B 7/10 A23B 4/12

[21] 申请号 01816647.4

[43] 公开日 2004 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN1468067A

[22] 申请日 2001.8.30 [21] 申请号 01816647.4
[30] 优先权
[32] 2000. 9. 5 [33] US [31] 09/655,131
[86] 国际申请 PCT/US01/41954 2001.8.30
[87] 国际公布 WO02/19846 英 2002.3.14
[85] 进入国家阶段日期 2003.3.31
[71] 申请人 米奥尼克斯公司
地址 美国加利福尼亚
[72] 发明人 M·C·凯姆普 R·B·拉卢姆
D·E·刘易斯 R·H·卡彭特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 6 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 在金属阳离子存在时含有有机酸的
强酸性组合物

[57] 摘要

一种强酸性的金属化有机酸组合物及其制备。
所述酸性组合物可以在一种强羧基酸存在时，通过
混合单价或多价阳离子和有机酸来制备，其中与具
有相同的酸性 pH 值的无机酸溶液相比，所形成的
酸性组合物对含铁金属的腐蚀性更小，并且与具有
相同酸当量值的有机酸与有机酸金属盐的混合物相
比，所述的酸组合物具有更强的杀生物作用。 所
述酸性组合物可以通过混合至少一种再生酸、至少
一种金属碱以及至少一种有机酸来制备，其中再生
酸的量对金属碱的当量量来说是过量的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种具有酸性 pH 值和酸当量值的酸性组合物, 所述酸性组合物包括:

一种单价或多价阳离子;
一种有机酸; 以及
一种强羟基酸的阴离子,

其中所述酸性组合物与具有相同酸性 pH 值的无机酸溶液相比, 对含铁金属有更小的腐蚀性, 以及,

其中所述酸性组合物与具有相同酸当量值的有机酸和有机酸金属盐的混合物相比, 有更强的杀生物性。

2. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中单价阳离子包括第 IA 族元素的离子。

3. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中多价阳离子包括第 IIA 族元素的离子, 但铍除外。

4. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中多价阳离子包括第 IIIA 族元素的离子, 但硼除外。

5. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中多价阳离子包括第一过渡系列的金属。

6. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中多价阳离子包括镁、钙、铁、铜或锌的离子。

7. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中多价阳离子包括铅、铋或锡的离子。

8. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中有机酸包括羧酸或酸性维生素。

9. 权利要求 8 的酸性组合物, 其中酸性维生素包括维生素 C。

10. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中有机酸包括单羧酸、二羧酸或三羧酸。

11. 权利要求 1 的酸性组合物, 其中有机酸包括乙酸、乳酸、甲酸或丙酸。

12. 权利要求 1 的酸性组合物，其中有机酸包括氨基酸。

13. 权利要求 12 的酸性组合物，其中有机酸包括甘氨酸、缬氨酸、亮氨酸、苯基丙氨酸、赖氨酸、丝氨酸、天冬酰胺酸、谷氨酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸、组氨酸、羟基赖氨酸、羟基脯氨酸、异亮氨酸、蛋氨酸、脯氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、氨基己二酸、二氨基丁酸、鸟氨酸、哌啶 (pepcolic) 酸、肌氨酸和三碘化甲状腺原氨酸。

14. 一种通过混合如下组分制备的酸性组合物：

至少一种再生酸，所述再生酸具有第一当量数；

至少一种金属碱，所述金属碱具有第二当量数；以及

至少一种有机酸，

其中再生酸的第一当量数大于金属碱的第二当量数。

15. 权利要求 14 的酸性组合物，其中再生酸包括硫、磷、氮、铬或碘的强羟基酸。

16. 权利要求 14 的酸性组合物，其中再生酸包括钼、钨或硒的强羟基酸。

17. 权利要求 14 的酸性组合物，其中再生酸包括硫酸、磷酸或微溶的第 IIA 族络合物的酸性溶液。

18. 权利要求 17 的酸性组合物，其中酸性微溶第 IIA 族络合物通过混合包括无机酸和第 IIA 族的氢氧化物或第 IIA 族的二元酸盐或共混合物的组分来制备。

19. 权利要求 18 的酸性组合物，其中第 IIA 族氢氧化物包括氢氧化钙，无机酸包括硫酸，第 IIA 族的二元酸盐包括硫酸钙。

20. 权利要求 14 的酸性组合物，其中金属碱包括氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐或金属氧化物。

21. 权利要求 14 的酸性组合物，其中金属碱包括第 IA 族元素的碱。

22. 权利要求 14 的酸性组合物，其中金属碱包括第 IIA 族元素的碱，但铍除外。

23. 权利要求 14 的酸性组合物，其中金属碱包括第 IIIA 族元素的碱，

但硼除外。

24. 权利要求 14 的酸性组合物，其中金属碱包括第一过渡系列的金属的碱。

25. 权利要求 14 的酸性组合物，其中金属碱包括镁、钙、铁、铜或锌的碱。

26. 权利要求 14 的酸性组合物，其中金属碱包括铅、铋或锡的碱。

27. 权利要求 14 的酸性组合物，其中有机酸包括羧酸或酸性维生素。

28. 权利要求 27 的酸性组合物，其中酸性维生素包括维生素 C。

29. 权利要求 14 的酸性组合物，其中有机酸包括单羧酸、二羧酸或三羧酸。

30. 权利要求 14 的酸性组合物，其中有机酸包括乙酸、乳酸、甲酸或丙酸。

31. 权利要求 14 的酸性组合物，其中有机酸包括含有氨基基团的氨基酸，并且再生酸的当量数大于金属碱与氨基酸氨基基团的总当量数。

32. 权利要求 31 的酸性组合物，其中有机酸包括甘氨酸、缬氨酸、亮氨酸、苯基丙氨酸、赖氨酸、丝氨酸、天冬酰胺酸、谷氨酸、丙氨酸、精氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸、组氨酸、羟基赖氨酸、羟基脯氨酸、异亮氨酸、蛋氨酸、脯氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、氨基己二酸、二氨基丁酸、鸟氨酸、哌啶(pepicolic)酸、肌氨酸和三碘化甲状腺原氨酸。

33. 一种通过混合如下组分制备的酸性组合物：

至少一种再生酸，所述再生酸具有第一当量数；以及

至少一种有机酸的金属盐，所述有机酸金属盐具有第二当量数，

其中再生酸的第一当量数大于有机酸金属盐的第二当量数。

34. 权利要求 33 的酸性组合物，其中再生酸包括硫、磷、氮、铬或碘的强羟基酸。

35. 权利要求 33 的酸性组合物，其中再生酸包括钼、钨或硒的强羟基酸。

36. 权利要求 33 的酸性组合物，其中再生酸包括硫酸、磷酸或微溶

的第 IIA 族络合物的酸性溶液。

37. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中酸性微溶第 IIA 族络合物通过混合包括无机酸和第 IIA 族的氢氧化物或第 IIA 族的二元酸盐或共混合物的组分来制备。

38. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中第 IIA 族氢氧化物包括氢氧化钙, 无机酸包括硫酸, 第 IIA 族的二元酸盐包括硫酸钙。

39. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸的金属盐包括第 IA 族元素的盐。

40. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸的金属盐包括第 IIA 族元素的盐, 但铍除外。

41. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸的金属盐包括第 IIIA 族元素的盐, 但硼除外。

42. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸的金属盐包括第一过渡系列的金属的盐。

43. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸的金属盐包括镁、钙、铁、铜或锌的盐。

44. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸的金属盐包括铅、铋或锡的盐。

45. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸包括羧酸或酸性维生素。

46. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中酸性维生素包括维生素 C。

47. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸包括单羧酸、二羧酸或三羧酸。

48. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸包括乙酸、乳酸、甲酸或丙酸。

49. 权利要求 36 的酸性组合物, 其中有机酸包括含有氨基基团的氨基酸, 其中再生酸的总当量数大于有机酸金属盐的总当量数和氨基酸的氨基基团的总当量数。

50. 权利要求 49 的酸性组合物, 其中有机酸包括甘氨酸、缬氨酸、亮氨酸、苯基丙氨酸、赖氨酸、丝氨酸、天冬酰胺酸、谷氨酸、丙氨

酸、精氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸、组氨酸、羟基赖氨酸、羟基脯氨酸、异亮氨酸、蛋氨酸、脯氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、氨基己二酸、二氨基丁酸、鸟氨酸、哌啶(pepcolic)酸、肌氨酸和三碘化甲状腺原氨酸。

51. 一种通过混合如下组分制备的酸性组合物:

至少一种再生酸, 其中再生酸包括硫酸、磷酸或微溶的第 IIA 族络合物的酸性溶液, 并且其中再生酸具有第一当量数;

至少一种多价碱, 其中多价碱为氢氧化钙、碳酸钙或氢氧化镁, 并且其中多价碱具有第二当量数; 以及

至少一种有机酸, 其中有机酸为乙酸、乳酸、甲酸或丙酸, 以及其中再生酸的第一当量数大于多价碱的第二当量数。

52. 权利要求 51 的酸性组合物, 其中酸性微溶第 IIA 族络合物通过混合包括无机酸和第 IIA 族的氢氧化物或第 IIA 族的二元酸盐或共混合物的组分来制备。

53. 权利要求 52 的酸性组合物, 其中第 IIA 族氢氧化物包括氢氧化钙, 无机酸包括硫酸, 第 IIA 族的二元酸盐包括硫酸钙。

54. 一种通过混合如下组分制备的酸性组合物:

至少一种再生酸, 其中再生酸包括硫酸、磷酸或微溶的第 IIA 族络合物的酸性溶液, 并且其中再生酸具有第一当量数;

至少一种有机酸的盐, 其中该盐为乙酸、乳酸、甲酸或丙酸的钙盐或镁盐, 并且其中的有机酸盐具有第二当量数, 以及

其中再生酸的第一当量数大于有机酸盐的第二当量数。

55. 权利要求 54 的酸性组合物, 其中酸性微溶第 IIA 族络合物通过混合包括无机酸和第 IIA 族的氢氧化物或第 IIA 族的二元酸盐或共混合物的组分来制备。

56. 权利要求 55 的酸性组合物, 其中第 IIA 族氢氧化物包括氢氧化钙, 无机酸包括硫酸, 第 IIA 族的二元酸盐包括硫酸钙。

57. 一种制备酸性组合物的方法, 包括:

在水中溶解或悬浮有机酸从而得到有机酸溶液或悬浮体;

向所述有机酸溶液或悬浮体中加入金属碱，从而得到混合物；

向混合物中加入足够量的再生酸，从而确保有机酸从其金属盐中完全再生出来；以及

除去未溶解的固体，得到酸性组合物。

58. 一种制备酸性组合物的方法，包括：

溶解或悬浮有机酸的单价、二价或三价金属盐，从而得到有机酸盐的溶液或悬浮体；

向所述有机酸盐的溶液或悬浮体中加入足够量的再生酸，从而确保有机酸从其金属盐中完全再生出来；以及

除去未溶解的固体，得到酸性组合物。

在金属阳离子存在时含有有机酸的强酸性组合物

背景:

本发明涉及强酸性的金属化有机酸及其制备。

有机酸和醇自有记载历史以来就被用作去污和保存食物及其它生物材料的成分。应用乙酸进行的浸渍处理对公众来说是最熟悉的食物保存方法。大量的其它有机酸也已被用于食物处理。向食品中加入有机酸称为酸化作用。酸化食物在联邦规定法典(the Code of Federal Regulations) (21CFR)中被定义为可食用的、pH 值小于 4.6 的任何食品, 并且其生产符合现行的关于食品和食品添加剂的良好的生产实践(Good Manufacturing Practices) (“cGMP”)。这些产品在成本和味道方面均要优于热处理的食品。酸化食品要比那些经过热处理的食品有更好的“新鲜”味道。

食品保存和制备的另一种常用方法应用加热, 然后进行干燥、打包或罐装以防止污染。热处理食品保持了新鲜制备食品的质量, 但是却有罐装食品的味道。因为能量消耗持续增加, 由于能量造成的生产成本百分率使得有些食品的制备和/或生产成本是非常昂贵的。另外, 新的包装和其它调整费用也肯定会使得食品成本增加。

更新的食物保存方法包括加入非致病性细菌以防止食物变坏和用离子辐射照射保存。这些方法在实施时都牵扯成本、质量和食品安全问题。用无机和/或有机酸进行的酸化仍是成本最低且保存食品最有效的方法。

在八十年代末和九十年代初, 日本研究者们开发了一种强电离水(“SIW”)用作消毒剂。当水的 pH 为 2.7 或更低时形成 SIW, 其氧化还原电位为 1,000mv 或更大, 氯含量为 0.8ppm 或更高。SIW 通过水的电解来制备。

自来水的电解也可以用于制备“强酸性水”和“强碱性水”; 据

称这两者都具有防腐特性。

Wurzbarger 等人的美国专利 U.S. 5,830,838 描述了一种用于清洗金属表面的溶液。所述溶液通过在水中混合氢氧化钙和氢氧化钾与等当量硫酸，然后使溶液通过一个 10 微米的过滤器来制备。根据所要处理的金属表面的氧化程度，所形成的浓缩液可以被稀释。

Overton 等人的美国专利 US 5,895,782 描述了一种用于清洗金属表面，特别是非铁合金如铜、黄铜和高强度铝合金的表面的溶液。所述溶液通过在水中混合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 KOH 与等当量硫酸，然后使溶液通过一个 10 微米的过滤器来制备。根据所要处理的金属的表面氧化程度，所形成的浓缩液可以全浓度或稀释应用。

国际公开 WO 94/09798 描述了一种用于治疗疾病、受伤及其它不适的药物组合物。该药物组合物含有在药理上可接受载体上的含钙组分和含硫酸盐组分的络合物。该文献教导了从天然材料如泥煤中分离无机组合物。该无机制剂包括碱性的、含水的或有机的泥煤的提取物或共混合物。泥煤用水溶液、有机溶液或可与水混溶的有机溶剂在低于室温直到溶剂沸点的温度下提取。优选的提取溶剂是那些 pH 至少为 9 的溶剂。通过 X-射线粉末衍射分析，精馏的泥煤制剂的生物活性组分被确定为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (石膏)、 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (钾石膏，亦称为石膏的复盐) 和 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (apthitalite)。该文献也描述了钾石膏的合成。

化学家描述并测量了以物质 pK_a 表示的物质对化学反应提供质子 $[\text{H}^+]$ 的能力，其中：



虽然水合氢离子通常以 H_3O^+ 表示，但它的真正通式是不确定的，最好表示为 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 。该聚集体可以为 H_5O_2^+ 、 H_7O_3^+ 、 H_9O_4^+ 或甚至更大。

水合的水合氢离子具有提供质子 $[\text{H}^+]$ 的能力。在许多酸的水解反应中质子的供给通常是一个中间步骤。在水溶液中酸通常为提供质子的化学反应剂。

强酸通常用于从砖和灰浆中中和并除去石灰、或生石灰。强酸如氢

氯酸，也称为盐酸，也用于清洗淋浴分隔间、窗户、玻璃、盥洗室、小便池、镜子和其它表面上的硬水斑点。盐酸也用于水塔和换热器的除垢，并调节废水流出物的 pH 值。全浓度的无机酸如盐酸对许多物质包括金属均具有极强的腐蚀性。另外，低 pH 值如 0.5 左右的盐酸能在很短时间内使敏感性的人的皮肤烧伤。由于放出刺激黏膜的烟，该酸也是非常有害的。如果将盐酸放置在其它化学物质附近，例如漂白剂，它会与其相互作用，甚至通过常用的塑料瓶来相互作用。

因此需要一种“酸性”或 H_3O^+ 源，没有这些不想要的缺点，并且能够减少与酸的水解相关的环境及安全的危险。优选地，该“酸性”源应该能够防止去污后的再污染、不诱导细菌的耐受性，不改变处理食品的味道、颜色或气味，不产生任何气味，在水中在很宽的温度范围内均有效，当过量应用时相对没有危险，应用后可以被中和，不致癌或诱导有机体突变，无毒性，对水 and 环境几乎无害，对环境友好，并且可以贮存很长时间而不分解或转变为有危险的化合物。

在许多实际情况下控制微生物生长是必须的，通过对微生物领域的研究，在农业、医药和食品科学方面已取得了很明显的进展。“控制生长”指的是阻止微生物生长。这种控制以两种基本方式中的一种来实现：(1)通过杀死微生物；或(2)通过抑制微生物的生长。控制生长通常包括使用物理或化学试剂，这些试剂杀死微生物或者阻止微生物生长。杀死细胞的试剂称为“杀死”剂；抑制细胞生长但不杀死细胞的试剂称为“抑制”剂。因此术语“杀菌的”指杀死细菌，而“抑菌的”指抑制细菌细胞的生长。“杀菌剂”指杀死细菌，“杀真菌剂”指杀死真菌。“灭菌”为完全破坏或消除在被灭菌的对象的内部或上面的所有存活的有机体。其目的是无菌或者有菌，而没有灭菌程度的说法。灭菌过程涉及使用热、辐射或化学物质或者物理除去微生物。

微生物倾向于在不同的表面上集群并且繁殖，从而形成被称为“生物膜”的连生的异源微生物聚集。生物膜可以在食品物质、原料物质、处理设备和仪器表面上形成。在生物膜中的微生物可以包括细菌、真菌、病毒和原生动物。因为食品安全是国计民生的大事，因此任何有

有助于解决与食品生产相关的众多问题的产品都是受欢迎的。除去及控制藏有危险微生物污染的生物膜是需要达到的卫生目标。通过降低 pH 值到污染物起反应且有机体不能存活水平,从而能够安全地使水和营养物去污也是希望的。

当前市场上用于此用途的消毒剂、杀菌剂和杀虫剂产品含有氯、氨、有机碘、金属盐的残余物或其它有害的残余物。因此希望找到一种方法通过在不存在有害化学物质时促进酸的水解来排除这些残余物。另外,这种方法可能会产生少量有害的挥发性气体。重要的是,特别希望能够找到一种组合物用来控制微生物的生长、杀死微生物,并同时破坏微生物产生的或与其相关的产物。

概述:

本发明涉及一种强酸性的金属化有机酸组合物及其制备。本发明的一个实施方案涉及具有酸性 pH 值和酸当量值的酸性组合物。所述酸性组合物是在强羧基酸存在时,通过混合单价或多价阳离子和有机酸来制备的,其中与具有相同酸性 pH 值的无机酸溶液相比,所形成的酸性组合物对含铁金属的腐蚀性更小,并且与具有相同酸当量值的有机酸和有机酸金属盐的混合物相比,所述酸组合物具有更强的杀生物作用。所述酸性组合物可以通过混合至少一种再生酸、至少一种金属碱以及至少一种有机酸来制备,其中再生酸的量超过金属碱的当量量。本发明的一个方面涉及制备强酸性金属化有机酸的方法。

详细描述:

本发明的一个方面涉及一种强酸性金属化有机酸(“HAMO”)的组合物。该组合物可以是非常细小的颗粒的悬浮体,并且具有单价或多价阳离子、有机酸、以及再生酸的阴离子,如强羧基酸的阴离子。术语“强酸”指的是其 pH 值在酸性区域,至少低于 4 左右。本发明的 HAMO 与具有相同酸性 pH 值的无机酸溶液相比,对含铁金属的腐蚀性更小。另外, HAMO 与具有相同酸当量值的有机酸和有机酸金属

盐的混合物相比，具有更强的杀生物作用。

广义地讲，一种可以制备 HAMO 的方法包括混合以下组分：(1)至少一种再生酸；(2)至少一种金属碱；以及(3)至少一种有机酸，其中再生酸的当量量超过金属碱的当量量。金属碱的当量量约等于有机酸的当量量。除了应用金属碱和有机酸外，可以用有机酸的金属盐替代金属碱和有机酸。通过任何常规的方法例如沉积法、过滤法或离心法除去不溶性固体。

通常，HAMO 可以按至少如下的方式通过共混或混合必需的组分来制备：

1. 再生酸 + (金属碱 + 有机酸)；
2. 再生酸 + (金属碱 + 有机酸盐)；
3. (再生酸 + 有机酸盐) + 碱； 和
4. 再生酸 + 有机酸盐。

上述方案中的括号表示“预混合”括号中所述的两种组分。通常，最后加入再生酸以制备 HAMO。虽然每一种反应试剂以单一反应试剂列出，但任选在本发明中应用多种反应试剂，例如多种再生酸或有机酸。再生酸的当量数应该大于金属碱的当量数或有机酸金属盐的当量数。当有机酸为氨基酸时，这种酸按其定义含有至少一个氨基基团，则再生酸的当量数必须大于金属碱或有机酸金属盐和氨基酸的“碱性氨基基团的总当量数。这样，所形成的强酸性金属化有机酸不同于并且不是缓冲剂。

正如这里所应用的，再生酸为一种可由有机酸盐“再生”有机酸的酸。再生酸的例子包括强二元酸、强羧基酸及其它酸。二元酸为质子直接与中心原子相连的酸，即(中心原子)-H。二元酸的例子包括 HF、HCl、HBr、HI、H₂S 和 HN₃。羧基酸为酸性质子与氧相连、然后与中心原子相连的酸，即(中心原子)-O-H。羧基酸的例子包括含有 Cl、Br、Cr、As、Ge、Te、P、B、As、I、S、Se、Sn、Te、N、Mo、W 或 Mn 作中心原子的酸。这些例子包括 H₂SO₄、HNO₃、H₂SeO₄、HClO₄、H₃PO₄ 和 HMnO₄。有些酸(例如 HMnO₄)实际上不能单独为这种形式，

仅可以存在于它们的稀溶液、阴离子和盐的形式中。“强羟基酸”指酸在水中含量为1摩尔时得到的 H_3O^+ 的浓度大于约0.8摩尔的羟基酸。

再生酸也可以是微溶的第IIA族络合物的酸性溶液(“AGIIS”)。可以在重现性好的情况下通过混合或共混如下方案中任意一个所给出的物料来制备AGIIS:

- (1) H_2SO_4 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- (2) H_2SO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ;
- (3) H_2SO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和 CO_2 (气体);
- (4) H_2SO_4 和 CaCO_3 ;
- (5) H_2SO_4 、 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- (6) H_2SO_4 、 CaCO_3 和 CO_2 (气体);
- (7) H_2SO_4 和 CaSO_4 ;
- (8) H_2SO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 ;
- (9) H_2SO_4 、 CaSO_4 和 CaCO_3 ;
- (10) H_2SO_4 、 CaSO_4 、 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- (11) H_2SO_4 、 CaSO_4 、 CaCO_3 和 CO_2 (气体); 以及
- (12) H_2SO_4 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 CO_2 (气体)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

因此,优选可以通过混合氢氧化钙与浓硫酸、有或没有任选的加入到硫酸中的第IIA族的二元酸盐(例如硫酸钙)来制备AGIIS。可以在向共混的混合物中加入氢氧化钙之前向浓硫酸中加入任选的硫酸钙。向浓硫酸中加入硫酸钙会减少制备AGIIS所需要的氢氧化钙量。其它任选的反应试剂包括碳酸钙和鼓泡加入到混合物中的气态二氧化碳。不管应用何种任选的反应试剂,已经发现使用氢氧化钙是理想的。

制备AGIIS的一种优选方法可以简要地描述如下:在混合容器向冷冻水(8-12℃)中加入浓硫酸,然后在搅拌的条件下,向冷冻水中的酸中加入硫酸钙从而得到混合物。在该过程中控制温度是极为重要的。然后向该搅拌的混合物中加入氢氧化钙在水中的浆料。然后除去该混合物中形成的固体。该方法涉及使用硫酸、硫酸钙和氢氧化钙,并且它有几个未预料到的优点。首先,这种混合不太剧烈且放热不是太多。

除了容易控制和易于重复外,这种混合应用的每种组分均已通过美国食品及药品管理局(U.S. Food and Drug Administration) (“U.S. FDA”)检查并被确定是“通常认为安全”(“GRAS”)。因此,这些组分中的每一种都可以直接加入到食品中,当然也要有一定的限制。在适当的浓度下,这些组分中的每一种都可以用作处理助剂并且用于食品接触用途。它们的应用仅受到产品适宜性和好的生产实践(“GMP”)的限制。

在 AGIIS 的制备中或针对本发明所应用的硫酸通常为 95-98%FCC 级(约 35-37N)。用于产生 AGIIS 的硫酸的浓度范围可以为约 0.05M 至约 18M(约 0.1N 至约 36N),优选为约 1M 至约 5M。这是应用比。所应用的术语“M”代表每升的摩尔数。

在 AGIIS 的制备中,通常研磨很细的氢氧化钙悬浮在水中的浆料(约 50% W/V)是在有或没有硫酸钙存在时向搅拌的硫酸溶液中逐渐增加地加入氢氧化钙的优选方法。通常,混合在低于 40℃下进行,优选在低于室温下进行,更优选在低于 10℃下进行。加入氢氧化钙的时间范围可以为约 1 小时至约 4 小时。搅拌速度可以在约 600 至约 700rpm 或更高的范围内变化。混合后,通过一个 5 微米的过滤器过滤混合物。然后将滤液静置过夜,并且通过倾析法除去细小沉积物。

用于 AGIIS 或本发明的氢氧化钙通常是 FCC 级的,纯度约 98%。对于每摩尔浓酸如硫酸来说,所应用的氢氧化钙摩尔量是应用比,其范围为约 0.1 至约 1。

碳酸钙通常为 FCC 级,纯度为约 98%。当与上述用于制备 AGIIS 的氢氧化钙一起应用时,对于每摩尔浓酸如硫酸来说,根据所应用氢氧化钙的量,碳酸钙的摩尔量范围为约 0.001 至约 0.2。

在 AGIIS 制备中任选的二氧化碳通常以约 1 至约 3 磅压力的速度鼓泡加入到含有氢氧化钙的浆料中。二氧化碳鼓泡加入浆料中的时间为约 1 至约 3 小时。然后将浆料加入到含有浓硫酸的混合容器中。

制备 AGIIS 的另一种任选组分为硫酸钙,第 IIA 族的二元酸盐。通常应用二水合硫酸钙。正如本申请所应用的,术语“硫酸钙”或分子

式“ CaSO_4 ”可以指无水硫酸钙或水合硫酸钙。所应用的硫酸钙(二水合物)通常为 95-98%FCC 级。在每升浓硫酸中硫酸钙的摩尔量范围为约 0.005 至约 0.15, 优选为约 0.007 至约 0.07, 更优选为约 0.007 至约 0.04。这是应用比。

有机酸是含碳的酸性化合物。它包括羧酸、氨基酸、酸性维生素、磺酸、磷酸等等。羧酸是含有 $-\text{COOH}$ 基团, 即与羟基相连的羰基的有机化合物。羧酸可以是单羧酸、二羧酸或三羧酸。单羧酸可以由通式 $\text{R}^1\text{-COOH}$ 表示, 其中 R^1 可以是: H ; $\text{C}_1\text{-C}_4$ 饱和烷基; 带有 2 个或更少双键的 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 不饱和烷基; 或带有 2 个或更少三键的 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 不饱和烷基; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$; $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4$; 或 $\text{R}_2\text{CH}(\text{NH}_2)$, 其中 R_2 为 H 、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 饱和烷基、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 、 $p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ 、 HOCH_2 或 CH_3CHOH 。二羧酸可以由通式 $\text{HOOC-R}^3\text{-COOH}$ 表示, 其中 R^3 可以为: $(\text{CH}_2)_m$, 其中 m 可以为 1-3; $(\text{CH}=\text{CH})$; $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{H}(\text{OH})\text{C-CH}(\text{OH})$; 或 $(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{NH}_2)$, 其中 p 为 2 或 3。三羧酸可以由通式 $\text{HOOCR}^4(\text{COOH})\text{COOH}$ 表示, 其中 R^4 可以为: $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$; 或 CH_2CHCH_2 。虽然有些氨基酸已经包括在单羧酸的总类中, 但本领域公知的氨基酸包括丙氨酸; 精氨酸; 天冬氨酸(天冬酰胺酸); 半胱氨酸(胱氨酸); 谷氨酸(谷氨酰胺); 甘氨酸; 组氨酸; 羟基赖氨酸; 羟基脯氨酸; 异亮氨酸; 亮氨酸; 甜菜碱; 蛋氨酸; 苯基丙氨酸; 脯氨酸; 丝氨酸; 苏氨酸; 色氨酸; 酪氨酸; 缬氨酸; 氨基己二酸; 二氨基丁酸; 鸟氨酸; 哌啶酸; 肌氨酸和三碘化甲状腺原氨酸(thiiodothyronine)(甲状腺原氨酸)。

金属碱可以为 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 或 O^{2-} 盐的形式。金属可以是单价金属、多价金属、所有过渡和稀土元素、 Sn 、 Pb 或 Bi 。单价金属的例子包括第 IA 族元素。多价金属可以是二价金属或三价金属。二价金属的例子包括除 Be 外的第 IIA 族元素; 三价金属的例子包括除 B 外的第 IIIA 族元素。优选的金属为 Mn 、 Mg 、 Ca 、 Fe(II) 、 Cu(II) 、 Zn(II) 、 Ce 、 Ni 、 Pd 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 Co 、 Al 、 Sn 、 Pb 、 Bi 、 V(III) 、 Cd 、 Hg 、 Pt 、 Hf , 以及其它除 Pm 外的第一行的镧系元素。更优选的金属为 Mg 、

Ca、Fe(II)、Cu(II)、Zn、Cr 或 Co。

在本申请中应用的有机酸盐包括上面讨论的金属的盐，以及上面讨论的有机酸的盐等等。

术语“杀生物的”指对生物污染物进行破坏。“生物污染物”定义为生物有机体、或生物有机体的产物，如毒素，或两者都有，所有这些污染物都污染环境和有用的产品。这种生物污染会造成环境或产品变得危险。

生物污染物例如细菌、真菌、霉菌、霉、孢子和病毒在它们的细胞壁/膜中具有潜在的反应性物质；但是它们藏在细胞中(病毒和某些细菌)和/或秘密的生物膜中(大部分细菌、真菌、霉菌和霉)，从而使它们免受环境侵害。

细菌形成或加工胞内或胞外毒素。毒素是在细菌新陈代谢和生长过程中形成和加工成的有害的或有毒的物质，它们是：(1)细菌的整体部分；(2)细菌的胞外产物(外毒素)；或(3)代表这两种情况的组合。通常，毒素是相对复杂的抗原分子，并且其化学组成通常是未知的。细菌的有害作用不仅来自于细菌本身，而且来自细菌产生的毒素。如果不是更严重，细菌产生的毒素只对产品有危害作用，而对细菌本身无害。普通的灭菌剂，例如季铵化合物，将会杀死细菌，但对细菌毒素和内毒素可能没有效果。事实上，许多杀菌剂实际上通过使内毒素从细菌中释放出来来解决内毒素问题。细菌毒素和内毒素对人和动物可能造成严重的负面影响。在食品、药物、医疗设备及其它医药产品的生产中内毒素是污染的主要原因。

动物的外皮即表皮和植物的外皮可阻止上述微生物的生长和/或进入复杂有机体的内部。植物和动物应用的防止微生物生长的一个方法是保持其表面 pH 值或分泌包衣，而这些对微生物的附着和繁殖是不利的。当植物产品被收割或动物产品被处理后，这些产品将减弱其耐受微生物侵染的能力。

本发明的组合物被认为是一种“防腐剂”。该组合物的腐蚀性是最小的；但是它能营造一个破坏性微生物不能存活和繁殖的环境，从而

延长产品的保存时间。正如本领域已知的，甲酸对含铁金属的腐蚀性不象无机酸如盐酸那么强。然而与 HAMO 溶液相比，甲酸溶液对电镀的屋顶钉有更强的腐蚀性。在一个实验中，将电镀的屋顶钉在室温下在 pH 值为 1.5 的甲酸溶液中浸泡 20 分钟，经过 48 小时的空气干燥后，其呈现出明显可见的腐蚀。然而在相似条件下，在 pH 值为 1.44 的 HAMO 溶液(由乳酸、氢氧化钙制备，并用磷酸再生)中浸泡过的电镀屋顶钉则没有观察到明显可见的腐蚀。

这里证明使用本保存方法不需要向需要保存的食品或其它物质中加入另外的化学物质，因为混合物固有的低 pH 值就是防腐性的。因为不必向食品物质中加入防腐化学物质，其味道得到改善且避免了残余物。对一系列刚保存的和以前保存的食物进行器官感觉测试，其结果表明组合物的加入改善了味道并消除了防腐剂的滋味。术语“器官感觉”指以器官或整个机体的感觉为基础形成印象。

已经发现本发明的组合物是杀生物的。已经发现本组合物对埃布氏菌(E. coli)及其它细菌来说是杀生物的。

提供下列实施例来进一步阐述本发明及其实施方式。然而应该理解的是，实施例中所给出的具体细节是仅为描述目的而选择的，不应构成对本发明的限制。如果不另外定义的话，本发明的每个组分或成分的量是以最终组合物的重量百分比为基准的。

实施例 1

1.2-1.5N AGIIS($H_2SO_4/Ca(OH)_2$)的制备

在搅拌条件下，将 1055ml(19.2 摩尔，经过纯度调节并考虑了被碱中和的酸量之后)的浓硫酸(FCC 级，纯度 95-98%)慢慢加入各混合烧瓶 a、b、c、e 和 f 中的 16.868L RO/DI 水中。考虑酸和氢氧化钙浆料体积来调节水量。将各烧瓶中的混合物彻底混合。将每个混合烧瓶在冰浴中冷却，使反应烧瓶中混合物的温度为约 8-12℃。以大约 700 rpm 的速率连续搅拌混合物。

分别向 4 kg 氢氧化钙(FCC 级，纯度 98%)中加入 RO/DI 水形成最

终体积为 8L 的浆料。氢氧化钙与浓硫酸的摩尔比为约 0.45 至约 1。所述浆料为 50%(W/V)的氢氧化钙在水中的混合物。利用高剪切力的混合器使浆料充分混合，直到浆料均匀。然后将所述浆料在冰浴中冷却至约 8-12℃，并在约 700 rpm 下连续搅拌。

每隔 20 分钟向各混合烧瓶中加入 150ml 氢氧化钙浆料，直到将 1.276L(即干重为 638g、8.61 摩尔的氢氧化钙)浆料全被加入到各反应容器中。在加入的同时在约 700 rpm 下彻底混合。

在向各混合容器内的混合物中加入氢氧化钙后，通过 5-微米的过滤器过滤混合物。

使所述滤液静置 12 小时，将澄清溶液倾析出来，弃掉所形成的沉淀。所形成的产物为酸当量浓度为 1.2-1.5 的 AGIIS。分析表明：Ca, 715 ppm (600ppm-800ppm) ; SO₄ , 45,700 ppm (40,000ppm-55,000ppm)。

实施例 2

2N AGIIS(H₂SO₄/Ca(OH)₂/CaSO₄)的制备

为了制备 1L 2N 的 AGIIS，在搅拌条件下，将 79.54ml(1.44 摩尔，经过纯度调节并考虑了被碱中和的酸量之后)的浓硫酸(FCC 级，纯度 95-98%)慢慢加入到一个 2L 的混合烧瓶中的 853.93ml RO/DI 水中。然后在搅拌条件下向混合烧瓶中慢慢加入 5g 硫酸钙(FCC 级，95%纯度)。将混合物彻底混合。此时混合物通常表现出酸当量浓度为 2.88。将混合烧瓶在冰浴中冷却，使反应烧瓶中混合物的温度为约 8-12℃。以大约 700 rpm 的速率连续搅拌混合物。

分别向 33.26g(0.44 摩尔，经过纯度调节后的)氢氧化钙(FCC 级，纯度 98%)中加入 49.89ml RO/DI 水，形成最终体积为 66.53ml 的浆料。氢氧化钙与浓硫酸的摩尔比为约 0.44 至约 1。利用高剪切力的混合器使浆料充分混合，直到浆料均匀。然后将所述浆料在冰浴中冷却至约 8-12℃，并在约 700 rpm 下连续搅拌。

然后在 2-3 小时内向混合物中慢慢加入浆料，仍然在冰浴中冷却并

在约 700 rpm 下搅拌。

在向混合物中加入浆料后，将产物通过 5-微米的过滤器过滤。由于盐对溶液的保持以及盐的除去，通常观察到混合物 20% 的体积损失。

使所述滤液静置 12 小时，将澄清溶液倾析出来，弃掉所形成的沉淀。所形成的产物为酸当量浓度为 2 的 AGIIS。

实施例 3

12N AGIIS($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaSO}_4$)的制备

为了制备 1L 12N 的 AGIIS，在搅拌条件下，将 434.17ml(7.86 摩尔，经过纯度调节并考虑了被碱中和的酸量之后)的浓硫酸(FCC 级，纯度 95-98%)慢慢加入一个 2L 的混合烧瓶中的 284.60ml RO/DI 水中。然后在搅拌条件下向混合烧瓶中慢慢加入 3g 硫酸钙(FCC 级，纯度 95%)。将混合物彻底混合。将混合烧瓶在冰浴中冷却，使混合烧瓶中混合物的温度为约 8-12℃。以大约 700 rpm 的速率连续搅拌各组分。

分别向 140.61g(1.86 摩尔，经过纯度调节后的)氢氧化钙(FCC 级，纯度 98%)中加入 210.92ml RO/DI 水，形成最终体积为 281.23ml 的浆料。氢氧化钙与浓硫酸的摩尔比为约 0.31。利用高剪切力的混合器使浆料充分混合，直到浆料均匀。然后将所述浆料在冰浴中冷却至约 8-12℃，并在约 700 rpm 下连续搅拌。

然后在 2-3 小时内向混合物中慢慢加入浆料，仍然在冰浴中冷却并在约 700 rpm 下搅拌。

在向混合物中加入浆料后，将产物通过 5-微米的过滤器过滤。由于盐对溶液的保持以及盐的除去，通常观察到混合物 20% 的体积损失。

使所述滤液静置 12 小时，将澄清溶液倾析出来，弃掉所形成的沉淀。所形成的产物为酸当量浓度为 12 的 AGIIS。

实施例 4

制备 HAMO 的通用方法

为了最终体积为 1L 的 HAMO，使 n 摩尔的有机酸(n 为约 0.01 至

约 15)悬浮或溶解于 2n 摩尔的 DI 水中。然后向所述混合物中以干固体或在 DI 水中浆料的形式加入单价、二价或三价金属碱(氢氧化物、氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐或它们的混合物),所述浆料中每当量重量酸对应的当量重量碱的比率为 1.0。加入过程应尽可能迅速。向所形成的混合物中加入足够量的再生酸,确保所述有机酸由其金属盐完全再生,但所述量不超过 18mol/L。优选地,所述再生酸的加入要尽可能快地完成,不能使混合物的温度升高到 80℃ 以上。在混合完成后,通常为约 0.5 至约 1 小时。通过 5-微米过滤器过滤或离心分离,除去未溶解的固体。

实施例 5

由马来酸、氢氧化钙和硫酸形成 HAMO

在搅拌条件下,向马来酸(1kg, 8.61 摩尔)和 RO-DI 水(1L)的混合物中,以每份 50g 的方式加入固体氢氧化钙(335g, 4.52 摩尔)。加入氢氧化钙后,加入 RO-DI 水(500mL)。向所形成的混合物中加入每等份 25-mL 的浓硫酸(238mL),其加入速率应保持反应温度低于 85℃。在 15000rpm 下将所形成的混合物离心 25 分钟,得到上层清液 HAMO,其 pH 为 0.5-1.0。分析表明: Ca, 12,900 ppm; SO₄, 159,000 ppm。

实施例 6

由葡萄糖酸、氢氧化钙和硫酸形成 HAMO

向搅拌的葡萄糖酸(50%, 1kg, 2.55 摩尔)和水(200mL)的混合物中加入 97g(1.3 摩尔)固体氢氧化钙。混合完成后,尽可能迅速地加入浓硫酸(76mL),同时保持反应温度低于 85℃。在 15000rpm 下将最终混合物离心 25 分钟,得到上层清液 HAMO,其 pH 为 1.0。分析表明: Ca, 1,210 ppm; SO₄, 11,600 ppm。

实施例 7

由琥珀酸、氢氧化钙和磷酸形成 HAMO

以每份 50g 的方式向搅拌的琥珀酸(1kg, 8.47 摩尔)和 RO-DI 水(1200mL)的混合物中加入固体氢氧化钙(320g, 4.23 摩尔)。尽可能迅速地加入每等份 50mL 的浓磷酸(529mL, 4.75 摩尔), 同时保持温度低于 85℃。最终产品的 pH 为 1.5。分析表明: Ca, 26,700 ppm; PO₄, 250,000 ppm。

实施例 8

由乙酸、碳酸钙和硫酸形成 HAMO

1. 乙酸钙的制备。向一个八升的容器中加入 1L(17.48 摩尔)乙酸, 并加入 1L 水。在搅拌的条件下在 2.5 小时内以每份 100g 加入碳酸钙粉末(874g, 8.74 摩尔, 99+%), 直到溶液对 pH 试纸显示中性。在中和的过程中按需加入水以保持混合物的流动性。

2. HAMO 的形成。向步骤 1 所形成的乙酸钙中加入水, 使总体积为 3 加仑。向该溶液中加入 17.48 摩尔 95-98%的硫酸。将混合物充分混合, 并使混合在没有冷却的条件下进行。混合完成后, 使混合物通过一个 5 微米的过滤器进行过滤, 得到 HAMO, 其 pH 为 1.15。分析表明: Ca, 17,000ppm; PO₄, 158,000ppm。

在更小规模的制备中, 应用离心分离法使 HAMO 与不溶固体分离更为方便。

实施例 9

由乳酸、碳酸钙和硫酸形成 HAMO

1.乳酸钙的制备。向一个五升的容器中加入一升(11.25 摩尔)85%的乳酸, 并加入一升水。在搅拌的条件下在 2.5 小时内以每份 100g 加入碳酸钙粉末(874g, 8.74 摩尔, 99+%), 直到溶液对 pH 试纸显示中性。在中和的过程中按需加入水以保持混合物的流动性。

2.HAMO 的形成。向第一步所形成的乳酸钙中加入水, 使总体积为 5 加仑。向该溶液中加入 11.25 摩尔 95-98%的硫酸。将混合物充分混合, 并使混合在没有冷却的条件下进行。混合完成后, 使混合物通

过一个 5 微米的过滤器进行过滤，得到 HAMO，其 pH 小于 1.0。

在更小规模的制备中，应用离心分离法使 HAMO 与不溶固体分离更为方便。

实施例 10

由葡萄糖酸、氢氧化亚铁和磷酸形成 HAMO

通过使 646 克硫酸亚铁和 224 克氢氧化钠在 RO-DI 水中反应制备氢氧化亚铁，得到最终体积为 2730mL。将以这种方式得到的氢氧化亚铁悬浮体静置，应用倾析法除去上层清液，并且将固体用水洗涤三次，洗涤过程通过在 2730mL 的总体积中悬浮固体，使固体静置，并倾析出上层清液来进行。

使氢氧化亚铁悬浮于 RO-DI 水中从而使总体积为 500mL，并且将该混合物加入到葡萄糖酸(50%，1kg, 2.55 摩尔)和 RO-DI 水(100mL)的混合物中。向该混合物中依次加入浓磷酸(100mL)和蔗糖(35g)。最终得到的物料不需要过滤或离心分离，其 pH 为 1.0。分析表明：Fe, 12,800ppm; Na, 7,450ppm; PO₄, 90,600ppm; SO₄, 15,800ppm。

实施例 11

由丁酸、氢氧化镁和磷酸形成 HAMO

向丁酸(500mL, 5.4 摩尔)和 RO-DI 水(500mL)的混合物中，以每份 25g 的方式加入固体氢氧化镁(163.6g, 2.73 摩尔)。向所形成的混合物中加入每等份 50-mL 的浓磷酸(180mL)。最终溶液的 pH 为 1.0。分析表明：Mg, 390 ppm; PO₄, 1,560 ppm。

实施例 12

由马来酸、氢氧化镁和磷酸形成 HAMO

向搅拌的马来酸(1kg, 8.53 摩尔)在 RO-DI 水(1,500mL)中的溶液中，以每份 50g 的方式加入固体氢氧化镁(300g, 97.5%, 5.02 摩尔)。加入结束后，混合物的 pH 为 5.0。以每等份 25-mL 加入浓磷酸(338mL,

85-90%)。在酸化过程中没有观察到沉淀。HAMO 溶液的最终 pH 为 1.0。分析表明: Mg, 19,500 ppm; PO₄, 287,000 ppm。

实施例 13

由琥珀酸、氢氧化镁和 AGIIS 形成 HAMO

向搅拌的琥珀酸(400g, 3.39 摩尔)在 RO-DI 水(1L)中的悬浮体中, 以两等份的方式加入固体氢氧化镁(101g, 1.16 摩尔)。反应完成后, 以每等份 50mL 加入 AGIIS(607mL, 5.58N), 其加入速率应保持反应温度低于 85℃。在 15,000rpm 下将溶液离心约 25 分钟。HAMO 的 pH 为 1.0-1.5。分析表明: Mg, 24,100 ppm; SO₄, 115,000 ppm。

实施例 14

由氢氧化钙、乙酸, 乳酸和丙酸的混合物以及硫酸形成 HAMO

向一个 5 加仑容器中加入乳酸(6 摩尔)、丙酸(6 摩尔)和乙酸(6 摩尔), 并且加入 RO-DI 水(1L)。在搅拌的条件下, 向该混合物中慢慢加入固体氢氧化钙(678g, 9 摩尔)。向该混合物中加入 9M 硫酸(1L, 9 摩尔 H₂SO₄), 以及保持混合物流动所需要的水(3L)。通过 5-微米的过滤器过滤所形成的混合物。HAMO 的 pH 为 0.6。分析表明: Ca, 205 ppm; SO₄, 23,900 ppm。

实施例 15

由氢氧化钙、甲酸, 乳酸和丙酸的混合物以及 AGIIS 形成 HAMO

向一个 5 加仑容器中加入乳酸(6 摩尔)、丙酸(6 摩尔)和甲酸(6 摩尔), 并且加入硫酸钙的饱和溶液(1L)。在搅拌的条件下, 以每份 100g 的方式向该混合物中加入固体氢氧化钙(680g, 9 摩尔)。在加入过程中, 反应温度升高至 85℃。向该混合物中加入 9M 硫酸(950mL, 8.55 摩尔 H₂SO₄)、AGIIS(1.2N, 250ml, 0.15 摩尔酸)和水(1L)。通过 5-微米的过滤器过滤所形成的混合物。最终 HAMO 的 pH 为 1.0。分析表明: Ca, 215 ppm; SO₄, 17,000 ppm。

实施例 16

由丙酸钙和硫酸形成 HAMO

向一个 8L 容器中放入 RO-DI 水(2L), 并加入丙酸钙(5.36 摩尔). 搅拌混合物, 并加入另外的 2.5L RO-DI 水, 以完成盐的溶解. 加入浓硫酸(300mL, 5.62 摩尔), 并搅拌混合物直到反应完成. 通过 5-微米的过滤器过滤所形成的混合物. HAMO 的 pH 为 1.5. 分析表明: Ca, 987 ppm; SO₄, 2,580 ppm.

实施例 17

由乳酸钙和 AGIIS 形成 HAMO

向 5.60N AGIIS(1L)和 RO-DI 水(1L)的混合物中加入固体乳酸钙五水合物(2.79 摩尔). 在不冷却的条件下搅动所形成的混合物, 直到混合完成. 通过 5-微米的过滤器过滤最终的混合物. HAMO 的 pH 为 2.5-3.0. 分析表明: Ca, 2,550 ppm; SO₄, 1,090 ppm.

实施例 18

所选 HAMO 的物理性质

说明	pH	Ca (ppm)x10 ³	SO ₄ (ppm)x10 ³	Mg (ppm)x10 ³	PO ₄ (ppm)x10 ³	其它
用 CaCO ₃ 中和并用硫酸再生的乳酸 HAMO	1.0					微黄, 酸/柑橘味
用 CaCO ₃ 中和并用硫酸再生的乙酸 HAMO	<0.0					
由乳酸钙得到并用 5.6N AGIIS 再生的乳酸 HAMO	2.5-3.0					微黄色
由 CaCO ₃ 乳酸盐得到并用 5.6N AGIIS 再生的乳酸 HAMO	<0.0	2.55	1.09			微黄色

用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用硫酸再生的丙酸 HAMO	1.5	0.917	2.55			
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用硫酸再生的甲酸 HAMO	1.0-1.5	0.163	3.07			
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用磷酸再生的乳酸 HAMO		44.6			329	浸泡铁,并防锈
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用磷酸再生的甲酸 HAMO	1.0-1.5	22.6			156	
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用硫酸再生的丙酸、甲酸、乳酸 HAMO	1.0	0.215	17			
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用硫酸再生的丙酸、乳酸 HAMO	0.6	0.205	23.9			
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用硫酸再生的葡萄糖酸 HAMO	1.0	1.21	11.6			糖的气味
用 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 中和并用磷酸再生的葡萄糖酸 HAMO	1.0	1.28 (Fe)	15.8		90.6	溶液有弱金属 气味和味道
用 CaCO_3 中和并用硫酸再生的乙酸 HAMO	<0.0					
由乙酸钙得到并用磷酸再生的乙酸 HAMO	2.0-2.5	17			158	
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用硫酸再生的马来酸 HAMO	0.5-1.0	12.9	15.9			
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用磷酸再生的马来酸 HAMO	1.0-1.5					
用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中和并用硫酸再生的马来酸 HAMO	0.5		163	34.9		
用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中和并用磷酸再生的马来酸 HAMO	1.0			19.5	287	

用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用 10N AGHS 再生的乳酸、丙酸、乙酸 HAMO	<<0.0					
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用磷酸再生的丁酸 HAMO		0.589			7.16	
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用磷酸再生的丁酸 HAMO				0.390	1.56	
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用磷酸再生的琥珀酸 HAMO	1.5	26.7			250	
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用硫酸再生的琥珀酸 HAMO	0.5-1.0	0.500	31			
用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和并用 5.58N AGHS 再生的琥珀酸 HAMO	1.0-1.5	0.443	23.5			
用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中和并用 5.58N AGHS 再生的琥珀酸 HAMO	1.0-1.5		115	24.1		

实施例 19

由甘氨酸、氢氧化钙和硫酸形成 HAMO

在 DI 水(100mL)中悬浮甘氨酸(37.55g, 0.5 摩尔), 并向剧烈搅拌的悬浮体中加入固体氢氧化钙(18.55g, 0.25 摩尔)。将混合物在室温下搅拌 30 分钟, 然后用 DI 水稀释到体积为 350mL。加入浓硫酸(27mL, 55.6g, 0.56 摩尔), 加入速度应尽可能迅速从而不致于使混合物温度超过 85℃。将最终的混合物搅拌 30 分钟, 然后用 DI 水稀释到最终体积为 500mL, 并再搅拌 1 小时。通过一个多孔介质的玻璃烧结料过滤混合物, 从而得到 HAMO。

实施例 20

由谷氨酸、氢氧化钙和硫酸形成 HAMO

在 DI 水(100mL)中悬浮谷氨酸(58.88g, 0.4 摩尔), 并向剧烈搅拌的悬浮体中加入固体氢氧化钙(27.6g, 0.4 摩尔)。反应混合物明显变热。将混合物在室温下搅拌 45 分钟, 然后用 DI 水稀释到体积为约 350mL。加入浓硫酸(28mL, 57.5g, 0.57 摩尔), 加入速度应尽可能迅速从而不致于使混合物温度超过 85℃。将最终的混合物搅拌 30 分钟, 然后用 DI 水稀释到最终体积为 500mL, 并再搅拌 1 小时。通过一个多孔介质的玻璃烧结料过滤混合物, 从而得到 HAMO。分析表明: Ca, 646 ppm; SO₄, 5,120 ppm。

实施例 21

由谷氨酸、碱式碳酸铜(II)和磷酸形成 HAMO

在 DI 水(100mL)中悬浮谷氨酸(58.88g, 0.4 摩尔), 并向剧烈搅拌的悬浮体中加入固体碱式碳酸铜(55.2g, 0.25 摩尔 CuCO₃ · Cu(OH)₂)。混合物变得非常粘, 并观察到缓慢冒出气泡。将混合物在环境温度下搅拌 24 小时从而完成反应。以单等份方式向剧烈搅拌的混合物中加入浓磷酸(53.6g, 86.5%, 0.47 摩尔), 并且将混合物搅拌 24 小时。需要持续搅拌以防止混合物凝成固体。通过一个多孔介质的烧结玻璃板漏斗过滤混合物, 得到 HAMO 的深蓝色溶液。

实施例 22

由谷氨酸、碱式碳酸钴(II)和磷酸形成 HAMO

在 DI 水(200mL)中悬浮谷氨酸(58.3g, 0.4 摩尔), 并向剧烈搅拌的悬浮体中加入固体碱式碳酸钴(81.35g, 0.16 摩尔 2CoCO₃ · 3Co(OH)₂)。混合物变粘, 并观察到缓慢冒出气泡。将混合物在环境温度下搅拌 24 小时从而完成反应。以单等份方式向剧烈搅拌的混合物中加入浓磷酸(53.6g, 86.5%, 0.47 摩尔), 并且将混合物搅拌 24 小时。需要持续搅拌以防止混合物凝成固体。通过一个多孔介质

的烧结玻璃板漏斗过滤混合物，得到 HAMO 的粉红色溶液。

实施例 23

应用 1.2M 硫酸作再生酸形成氨基酸 HAMO 的通用方法

通过称重 111.64g 浓硫酸(96-98%)并且用水稀释到 1000.0mL 来制备约 1.2M 硫酸的稀释硫酸溶液。

将氨基酸或其盐酸盐(0.025-0.1 摩尔)称重加入到一个 Erlenmeyer 烧瓶中，并加入约 10 摩尔当量的水。向烧瓶中加入固体氢氧化钙(7.40g, 0.10 摩尔)，并在室温下将混合物搅拌 30 分钟以确保完成反应。然后向混合物中加入稀硫酸(84.0mL, 0.10 摩尔 H_2SO_4)。通过一个多孔介质的玻璃烧结料过滤混合物，从而得到 HAMO。HAMO 的总酸量通过标准的三-(羟甲基)氨基甲烷(“THAM”)进行滴定来确定。

通过该方法由氨基酸制备的 HAMO

氨基酸	氨基酸的摩尔数	HAMO*中的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$
L-谷氨酰胺	0.10	0.133M ¹
L-苯基丙氨酸	0.05	0.185M ²
L-天冬酰胺酸	0.10	0.070M ³
L-组氨酸·HCl	0.10	0.57M
L-谷氨酸	0.10	0.124M ⁴
L-天冬氨酸	0.10	0.170M ⁵
L-赖氨酸·HCl	0.10	0.56M ⁶
L-亮氨酸	0.10	0.173M ⁷
L-丙氨酸	0.10	0.099M ⁸
L-异亮氨酸	0.02	0.351M ⁹
L-丝氨酸	0.025	0.274M

*摩尔浓度:

1. Ca: 844 ppm; SO_4 : 3,120 ppm.

2. Ca: 390 ppm; SO₄: 13,900 ppm.
3. Ca: 625 ppm; SO₄: 3,120 ppm.
4. Ca: 646 ppm; SO₄: 5,120 ppm.
5. Ca: 1,290 ppm; SO₄: 3,850 ppm.
6. Ca: 1,910 ppm; SO₄: 7,560 ppm.
7. Ca: 329 ppm; SO₄: 315,000 ppm.
8. Ca: 1,230 ppm; SO₄: 4,480 ppm.
9. Ca: 749 ppm; SO₄: 314,000 ppm.

应用氨基酸和金属碱*制备的 HAMO

<u>氨基酸</u>	<u>金属碱</u>	<u>再生酸</u>
L-谷氨酰胺	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-苯基丙氨酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-天冬酰胺酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-组氨酸·HCl	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-谷氨酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-天冬氨酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-赖氨酸·HCl	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-亮氨酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-丙氨酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-异亮氨酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-丝氨酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
甘氨酸	Ca(OH) ₂	H ₂ SO ₄
L-谷氨酸	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	H ₃ PO ₄
L-谷氨酸	2CoCO ₃ ·3Co(OH) ₂	H ₃ PO ₄
L-谷氨酸	MnCO ₃	H ₃ PO ₄

*每种产物的 pH 值均低于约 3。

实施例 24

用 HAMO 对苹果进行消毒

在该实验中每个苹果均用含 $8.8 \times 10^8/\text{ml}$ 埃布氏菌 (E. Coli) O157:H7 的培养液浸泡 5 分钟, 然后在室温下空气干燥约 24 小时。在一组中, 用体积为 300ml 的 HAMO(用磷酸作再生酸由乙酸制备, 该 HAMO 的 pH 值为 1.13)对用埃布氏菌 (E.coli) O157:H7 污染的苹果在摇动下消毒 1 分钟。在另一对照组中, 对每个被污染的苹果均用 300ml 的无菌盐液进行处理。处理后, 对每个苹果进行均质化。对处理组和对照组间的平皿计数进行比较。盐水处理的苹果有 $5.37 \times 10^5/\text{g}$ ($5.32 \times 10^7/\text{苹果}$)存活的埃布氏菌 O157:H7; 而用 HAMO 处理过的苹果有 $4.4 \times 10^1/\text{ml}$ ($4.39 \times 10^3/\text{苹果}$)存活的埃布氏菌 O157:H7。每个处理过的和未处理的苹果的重量均为约 99g。

实施例 25

用 HAMO 延长香肠的保存时间

将半包未经防腐处理的香肠在 HAMO (应用 AGIIS 作再生酸由丙酸制备, 该 HAMO 的 pH 值为 1.51)中浸泡约 0.5 分钟, 然后包装于一个拉链锁袋子中。然后将该袋子在室温下放置 72 小时。同时将另半包香肠浸泡在相同量的高压灭菌的去离子水中。在室温下经过 72 小时后, 对照组的香肠腐烂了; 而用 HAMO 处理过的一组仍然新鲜。与对照组相比, 用 HAMO 处理过的香肠其细菌总量降低了 9-logs(即从对照组的 $9.55 \times 10^9/\text{香肠}$ 到在处理过的香肠中未检测到的细菌量)。

实施例 26

用 HAMO “清洗”砧板

用 5ml 埃布氏菌 O157: H7 培养液($3.55 \times 10^8/\text{ml}$)对两块小砧板接种。然后这两块板进行空气干燥过夜。然后将一块板用 10ml 的 HAMO(应用磷酸作再生酸, 由乙酸制备, 该 HAMO 的 pH 值为 1.13)中浸泡 5 分钟。然后用无菌纱布将该板擦三次, 然后每块纱布均在兜包内的 20ml 的盐溶液中浸泡, 所述兜包高速旋转 2 分钟。然后进行连

续稀释以确定细菌的存活。进行一个平行对照实验即用 10ml 的去离子水来处理砧板。结果表明用水处理的砧板其存活的埃布氏菌 O157:H7 量为 3.96×10^5 /板，而用 HAMO 处理的砧板则没有检测到埃布氏菌 O157:H7。

实施例 27

用 HAMO 延长干酪的保存时间

将一块淡味切达干酪 (cheddar cheese) (约 8 oz) 用 HAMO (由丙酸和 AGIIS 制备, 该 HAMO 的 pH 值为 1.51) 溶液喷撒。然后将处理过的干酪贮存于一个拉链锁袋子中并保持在 4℃ 下。在相同条件下贮存一块对照的淡味切达干酪。经过 13 天后, 在对照干酪上发现有霉菌生长, 而处理过的干酪又保存了 20 天也没有长霉。