

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

A61L 9/015

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 90109866.3

[45]授权公告日 1999 年 11 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1046207C

[22]申请日 90.11.9 [24]颁证日 99.8.14

[21]申请号 90109866.3

[30]优先权

[32]89.11.9 [33]JP [31]291544/89

[32]89.11.9 [33]JP [31]291545/89

[32]89.11.9 [33]JP [31]291546/89

[32]89.11.9 [33]JP [31]291547/89

[32]89.11.9 [33]JP [31]291551/89

[32]89.11.9 [33]JP [31]291552/89

[32]89.12.14 [33]JP [31]325655/89

[32]90.12.20 [33]JP [31]330251/89

[32]90.1.23 [33]JP [31]14659/90

[32]90.1.23 [33]JP [31]14660/90

[73]专利权人 吉富制药株式会社

地址 日本国东京都

[72]发明人 大滨千明 加藤启介

审查员 何越峰

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

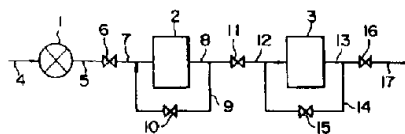
代理人 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 37 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 制造无菌空气、保鲜食品、杀菌性材料和容器的方法

[57]摘要

本发明公开了包括用异硫氰酸酯的杀菌工艺的空气、水以及食品的杀菌处理方法。



ISSN 1008-4274

- 1.一种制造无菌空气的方法，它包括：
将异硫氰酸酯蒸汽导入空气中，借此将空气中所含微生物杀灭；
除去该空气中所含的异硫氰酸酯。
- 2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：使空气通过异硫氰酸酯蒸汽发生室，借此将异硫氰酸酯蒸汽导入空气中。
- 3.根据权利要求1所述的方法，其特征在于：将异硫氰酸酯或它的溶液喷雾至空气中，借此将异硫氰酸酯蒸汽导入空气中。
- 4.一种制造无菌水的方法，它包括：
将异硫氰酸酯导入水中，借此将水中所含的微生物杀灭；
除去水中所含的异硫氰酸酯。
- 5.一种食品加工法，它包括将食品边与异硫氰酸酯接触边进行加工。
- 6.根据权利要求5的方法，其特征在于它包括一系列以下的工艺：
产生异硫氰酸酯的蒸汽；
将异硫氰酸酯蒸汽导入密闭的加工装置，同时对其中的食品加工；
将异硫氰酸酯蒸汽自该加工装置排出。
- 7.根据权利要求5所述的方法，其特征在于：使异硫氰酸酯蒸汽与谷物接触以进行杀菌，然后进行蒸煮。
- 8.一种使食品保鲜的方法，它包括：
将芳香成分导入异硫氰酸酯蒸汽中，直到将异硫氰酸酯散发出的臭气被逐渐抵消为止，同时使该食品与此异硫氰酸酯的蒸汽接触。
- 9.一种杀菌性纤维或杀菌性纤维材料的制造方法，它包括使所述纤维或纤维材料与含有异硫氰酸酯蒸汽的气体接触。
- 10.一种杀菌性合成树脂薄膜的制造方法，它包括使合成树脂薄膜与含有异硫氰酸酯的蒸汽接触。
- 11.一种杀菌性容器的制造方法，它包括使一种能够吸附异硫氰酸酯的材料所构成的容器与含异硫氰酸酯蒸汽的气体接触。

说明书

制造无菌空气、保鲜食品、 杀菌性材料和容器的方法

本发明涉及各种包括杀菌工序的方法, 所说工艺使用异硫氰酸酯; 还涉及产生异硫氰酸酯蒸气的各种制品及其制法, 熏蒸剂, 熏蒸方法以及杀菌气体构成物, 它的制造方法和制造装置。

各种食品、镜片等玻璃制品、高筒皮鞋、皮上衣以及毛皮大衣等皮革制品、淀粉类或维生素类的涂料和浆糊等制品往往会发霉, 以致大大降低它们做为高级品的价值, 甚至不得不废弃处理它们。

既使不发生霉变, 由于有害微生物的大量繁殖, 同样也会大大降低其高级品的价值, 甚至不得不将其废弃。比如食品, 就会因细菌的大量繁殖, 使食品发酵, 甚至发生食物中毒等问题。

目前常用的防止物品发霉的方法是利用包装材料将物品与脱氧剂一起密封起来, 使里面的氧气浓度维持在 1 % 以下。用这种方法可有效地防止嗜气性细菌所生霉变, 但是不能有效地防止那些可致食品中毒、食品发酵的厌气性细菌的大量繁殖。

目前公知的另一种防止发霉及一般的细菌大量繁殖的方法是, 用包装材料将物品与酒精发生剂一起密封起来, 使酒精蒸气充满包装内部。不过, 使用这种方法需用价格较高的酒精, 而且只有使用较多的量, 才能得到满意的效果。

而且, 目前所知的多种防霉剂及抗菌剂, 因其残余化学药剂对人

体有毒，使得对它们的使用受到严格限制。

目前已知有许多天然物具有抗微生物的作用，特别是已知山萷菜具有良好的杀菌作用。同时，利用作为山萷菜主要成份的异硫氰酸酯（以下简称 I S O T C ）作食品的杀菌处理也属公知。如特开昭 5 7 - 9 9 1 8 2 已公开一种在有乳化剂时，由溶在油内的 I S O T C 溶液在水中乳化分散而成水性乳浊液组合物。为了对食品杀菌，这种水性乳浊液组合物是混在食品中使用的。但食品里添加进这种水性乳浊液组合物后，由于 I S O T C 容易在食品中分解，从而破坏食品原有的风味，所以不理想。另外，特开昭 5 8 - 6 3 3 4 8 号公报记载了一种保存青果类物品的方法，它是将吸附有比例约为 5 %（重量）

I S O T C，孔径为 5 - 1 0 Å 的合成沸石与青果类物品一同封入包装容器内。这种吸附有 I S O T C 的合成沸石不能向空气中散发出有效数量的 I S O T C 蒸汽；在相对湿度超过 9 0 % 的高湿度条件下，合成沸石吸附空气中的水汽的同时，以蒸汽形式把原来吸附于其上的 I S O T C 散发出去。这种方法所用的作为 I S O T C 吸附剂、孔径 5 - 1 0 Å 的合成沸石非常昂贵。而且，这种方法还有一个问题，那就是约为 5 %（重量）的 I S O T C 的吸附量这是很低的。此外，这种公知的吸有 I S O T C 的合成沸石具有仅在高湿度条件下才能发出 I S O T C 蒸汽等缺点，从而使这种吸附 I S O T C 的合成沸石不能作为一般的 I S O T C 蒸汽发生剂而被有效地利用。

由上可见，从实用观点着眼，目前公知的几种利用作为山萷菜主要成分 I S O T C 的杀菌处理技术都不能满足需要。

发明人首先注意到作为山萷菜主要成分的 I S O T C 为油性液体，I S O T C 溶解在特定的油性液体中的同时，控制该溶液中 I S O T C

的浓度，成功地获得了可显著抑制 I S O T C 刺激性气味，并且使用方便的液态杀菌剂组合物。

另外，发明人还首次将这种液态杀菌剂包含在各种固体物质中，成功地获得了可产生 I S O T C 蒸汽的固体杀菌剂组合物。

而且，发明人还将前述杀菌剂组合物包含在各种制品中，首次成功地获得了各种具有杀菌性能的制品。

此外，发明人还首次研制成利用 I S O T C 蒸汽进行物品杀菌处理的方法及处理装置。

本发明的主要目的在于谋求拓展前述利用 I S O T C 的杀菌技术。

本发明的一个目的是要提供一种制造无菌空气的方法。

本发明的另一目的是要提供一种制造无菌水的方法。

本发明的又一目的是要提供一种伴随有杀菌处理的食品加工方法。

本发明的再一目的是要提供一种可给出无菌化制品的谷物热煮方法。

本发明的再一目的是要提供一种薰蒸剂及薰蒸方法。

本发明的再一目的是要提供各种具有杀菌性能的制品及相应制造方法。

本发明的再一目的是要提供具有杀菌性能气体组合物的相应制造方法及制造装置。

发明人根据为实现前述目的所进行的一系列专心研究的结果发现：若将 I S O T C 蒸汽混入空气中，来对空气中所含的微生物做杀菌处理，之后再除去这部分空气中所含的 I S O T C，便可得出无菌空气。

发明人还发现：用混于水中的 I S O T C 对水中所含微生物做杀菌处理后，再除去这部分水中所含的 I S O T C，就可以得到无菌水。

另外发明人还发现，在加工过程中将食品与 I S O T C 接触，便可得到无菌化了的加工食品。

发明人还发现，将谷物类物品与 I S O T C 接触进行杀菌后，将其热煮，可得到无菌化的谷物热煮物品。

发明人还发现，食品与 I S O T C 蒸汽接触时，如果在该 ISOTC 蒸汽中混入具有芳香成分的香气，便可解除 I S O T C 的刺激性气味问题。

发明人还发现，用 I S O T C 中的异硫氰酸酯作薰蒸剂，有良好的效果。

发明人还发现，将各种制品与含 I S O T C 蒸汽的气体相接触，便可以得到具有杀菌性能的种种制品。

发明人还发现，采集由 I S O T C 液体或由 I S O T C 液体与有机液体构成的混合液所沸腾出的气体，可得具有杀菌性的气体组合物。

按照本发明所提供的无菌空气制取方法，其特征在于利用混在空气中的 I S O T C 蒸汽对空气中所含微生物进行杀菌处理后，除去这部分空气所含的 I S O T C。

按照本发明提供的无菌水制取方法，其特征在于利用混在水中的 I S O T C 对水中所含微生物进行杀菌处理后，除去这部分水中所含的 I S O T C。

按照本发明提供的食品加工方法，其特征在于在加工过程中食品与 I S O T C 接触。

按照本发明提供的谷类物品热煮方法，其特征在于将谷类物品与 I S O T C 接触进行杀菌处理后，加水进行热煮。

按照本发明提供的食品保鲜法及相应的保鲜剂，其特征在于当食

品与 I S O T C 蒸汽接触时，在该蒸汽中混入有芳香成分的香气，使得实际上感觉不到 I S O T C 的刺激气味。

本发明还提供由异硫氰酸酯构成的薰蒸剂和使用该薰蒸剂的薰蒸方法。

本发明还提供表面吸附有 I S O T C 并具有杀菌性能的制品及其制法。

按照本发明所提供的具有杀菌性能的气体组合物的制法和装置，以及用该法制出的杀菌气体组合物，其特征在于自 I S O T C 液体或 I S O T C 液体与有机液体构成的混合液中沸腾出来的气体中获得含有 I S O T C 蒸汽的气体。

本说明书中“杀菌作用”的含义为抗微生物作用，所以除包含杀菌作用 (germicide action) 本身的含义还包含抑菌作用 (germistatic action)。此外，“菌”的含义包含细菌 (bacteria)，真菌 (fungi)，孢子 (spore)，藻类 (alga) 及其它各种有害微生物。

本说明书中异硫氰酸酯 (ISOTC) 的含义包括异硫氰酸的脂肪族与芳香族的各种酯类，其中较好的是异硫氰酸烯丙酯 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NCS}$) 或异硫氰酸烷酯 (RNCS ，R 为烷基)，本发明也可使用芥子油。

本说明书所称 I S O T C 蒸汽发生剂，系由液态、固态及胶状物质构成的、可自其表面放散 I S O T C 蒸汽的物品。

《液态 I S O T C 蒸汽发生剂》

液态 I S O T C 蒸汽发生剂是由在油性液体内溶解有 I S O T C 的溶液构成的。须选用温度为 30°C 时其蒸汽压 (饱和蒸汽压) 在 2 mmHg 以下，最好是在 1 mmHg 以下的油性液体。这种溶有 I S O T C 的低蒸汽压油性液体所构成的溶液可以显著地抑制 I S O T C 的蒸发。

由于这种溶液发出的蒸汽几乎不含油性液体之蒸汽，而基本上由 I S O T C 蒸汽所构成，因此物品接触这种蒸汽就不会产生油性液体蒸汽所带来之不良影响。一般而言，宜使用沸点在 180°C 以上的油性液体为好，在 200°C 以上则更好，而沸点在 220°C 以上的为最好。举例而言，油性液体可以是橄榄油、芝麻油、红花油、豆油、山茶籽油、玉米油、菜籽油、蓖麻籽油、向日葵籽油、棉籽油、花生油、可可油、棕榈油、丁香油、椰子油、牛油、鱼油、硬化油、海龟油、卵黄油等油脂；液态含水羊毛脂等蜡类液体；可流动的石蜡，可流动的聚异丁烯、スクラワン等碳氢化合物油类液体；油酸、亚油酸、蓖麻醇酸等高级脂肪酸油类液体；辛醇、油醇等高级醇类液体；聚乙二醇、聚丙撑二醇、丙三醇等多价醇类液体；也可为乙酸亚油精、月桂酸二胺等脂油类液体。最好使用那些无刺激气味和刺激气味很小的油性液体。

在 I S O T C 油性液体溶液中，I S O T C 溶解量与油性液体之比为 $0.01 \sim 50\%$ （重量），最好为 $0.1 \sim 40\%$ （重量）。

I S O T C 是一种即使量很小也有极强的刺激气味且难以处理的物质，但使用前述油性液体溶液，可以有效地抑制 I S O T C 的蒸发，而且使用方便。

将 I S O T C 溶解在油性液体时还可以根据需要添加溶解各种辅助成份。举例而言，它们可以是界面活性剂，高分子物质，常温下呈固态的高级醇，高级脂肪酸，脂肪酸酯或油脂，着色剂，粘度调节剂，防氧化剂等。此外，还可以添加少量低沸点溶剂作辅助成分，如乙醇、丙醇等低级醇或丙酮、丁酮、乙醚、乙酸乙酯、正己烷等，用来调节油性液体的 I S O T C 蒸发量。

将含 I S O T C 的碎块原封不动地或粉碎成细末状均匀地分散在

油性液体中，就能得到含 I S O T C 的油性液体。碎块或细末在油性液体中相对于油状液体的分散量之比可为 1 — 8 0 %（重量），最好为 1 0 — 6 0 %（重量）。这种含 I S O T C 的油性液体可在含有这种碎块或细末的状态下使用。

《固态或凝胶状 I S O T C 蒸汽发生剂》

将前述之 I S O T C 油性液体溶液（以下简称 I S O T C 溶液）浸渗于多孔物质中，就可得到固态 I S O T C 蒸汽发生剂。如果只是把 I S O T C 本身浸渗于多孔性物质中，因 I S O T C 蒸发速度很快，在向多孔性物质中浸渗 I S O T C 时就会产生大量 I S O T C 蒸汽，这种 I S O T C 蒸汽将使操作环境恶化。而且，这种浸渗于多孔性物质中的 I S O T C 的蒸散性也变大了，就难于长时间持续稳定地保持于多孔性物质中。上述种种困难可以通过有如前述的把在油性液体中溶有 I S O T C 这种溶液浸渗于多孔性物质中就可得以克服。此外，使用前述油性液体溶液也解决了 I S O T C 易与水反应而使其储存的稳定性变坏的问题。

可以采用通常用做吸附剂或填充材料之类的东西作多孔性物质。举例而言，这可以是硅藻土、黄土、粘土、滑石、沸石、绿坡缕石、海泡石等粘土或其它粘土矿物，活性炭，二氧化硅，硅胶，氧化铝，氧化镁，硅铝体，硅镁体，复合硅铝酸盐等。所用多孔性物质的形状除粉末状之外，可用丸状，球状，圆柱状，圆筒状等多种形状物体。而且，最好用已完全除去水份的烧制物及干燥物质来作多孔物质。

溶液浸渗到多孔性物质里的方法可以是向多孔性物质添加混合 I S O T C 或向多孔性物质喷射 I S O T C 溶液也或是将多孔性物质浸渍于 I S O T C 溶液中。I S O T C 浸渗在多孔性物质中的比例应

低于该多孔性物质的饱和吸收量。通常，100份（重量）多孔性物质可浸渗进1~100份（重量）溶液。最好按ISOTC溶液的种类与多孔性物质的种类，适当确定其渗入量。

若浸有ISOTC溶液的多孔性物质呈粉末状，则用常规的成型方法使之成为片状、球状、圆柱状及丸状等各种形状。这种成型过程中可以用打錠成型、挤压成型等技术。成型时，可使用成型辅助剂，如羧甲基纤维素、聚乙烯醇、海藻酸钠等有机胶粘剂，也可以是膨润土、高岭土、水凝胶铝、水凝胶硅酸等无机类胶粘剂。各种短纤维，如长石粉晶须等也可用作成型辅助剂。为控制各种含ISOTC溶液的多孔性物质的ISOTC蒸发性，可于该多孔物质表面涂上能透过ISOTC蒸汽的树脂薄层，它可抑制ISOTC自多孔性物质上蒸发。

将上述ISOTC溶液胶囊化，可得另一种固态ISOTC蒸汽发生剂。可采用各种公知的方法进行胶囊化处理，如采用界面重合法，或采用双流体喷嘴同时向水性介质中喷出溶液的方法，这当中自外侧喷嘴喷出高分子溶液，自内侧喷嘴喷出ISOTC溶液。也可向ISOTC溶液或浸有ISOTC溶液的粉末状多孔性物质中混入热熔性物质的熔融液，热熔性物质在常温下呈固态，熔点在100℃以下，最好在40℃~60℃之间；冷却固化后，将其粉碎，就得到胶囊化产物。举例而言，可以用于这种情况下的热熔性物质有高级醇或它们的酯类，高级脂肪酸或它们的酯类，油脂，各种蜡类等等。另外，向常温下或温度低于100℃时呈液态的硬化树脂构成物（如环氧树脂构成物，不饱和聚脂树脂组合物等）的熔融液中混入ISOTC溶液或浸有ISOTC溶液之粉末状多孔性物质，将其冷却固化、粉碎之后也可以得到胶囊化产物。而使ISOTC溶液与诸如环糊精、尿素等包合物形成

剂反应，还可得到包合物状的胶囊化产物。

上面所说的 ISOTC 溶液，浸有 ISOTC 溶液的多孔性物质，含 ISOTC，溶液多孔性物质的成形制品以及 ISOTC 溶液的胶囊化制品都可以用包装材料将其密封包装以供使用。作为包装材料，采用其至少部分可透过 ISOTC 蒸汽的。所说的包装材料譬如可为聚丙烯，聚乙烯，乙烯 / 乙酸乙酯共聚物等 ISOTC 蒸汽可透过之塑料所形成的薄膜、薄板或容器等。对于不能透过 ISOTC 蒸汽的塑料做成的包装材料，利用激光光束等在其上穿出若干细微小孔也可将其制成可透过 ISOTC 蒸汽之包装材料来用。此外，还可以用纸、无纺布或表面经过加工的纸、无纺布，以及压上一层可透过 ISOTC 蒸汽之塑料薄膜的布、无纺布或布状物来作为包装材料。

将前述之 ISOTG 溶液含在凝胶态物质中可得凝胶状 ISOTC 蒸汽发生剂。

凝胶态物质可以使用各种公知的凝胶物质，例如琼脂、カゼイン、明胶、羧甲基纤维素、浆糊、褐藻酸、聚乙烯醇、糊精等。把 ISOTC 溶液浸含于凝胶态物质中的方法，除了可以把 ISOTC 溶液分散混合在事先制成的凝胶状物质中之外，还可在制作凝胶状物质过程中添入 ISOTC 溶液，尤其是可采用把 ISOTC 溶液添加在制作凝胶状物质的原料中这种方法。凝胶状物质中 ISOTC 的含量通常可为 0.05~20%（重量），最好为 0.5~10%（重量）。ISOTC 的具体含量，可依该凝胶状物质之使用目的来适当确定。在把 ISOTC 溶液浸含在凝胶状物质中时，可使用已事先微型胶囊化的 ISOTC 溶液制品。

使用时，可将凝胶状 ISOTC 蒸汽发生剂装入已作过去水、去油处理过的纸袋内，塑料薄膜袋或容器中。这时，应采用能透过 ISOTC 蒸汽的塑料薄膜袋及容器。

图 1 表示制取无菌空气之工艺流程图；

图 2 表示制取无菌水之工艺流程图；

图 3 表示 ISOTC 蒸汽与被处理之原料接触的工艺流程图；

图 4 表示制取含 ISOTC 的杀菌性气体组合物的工艺流程图;

图 5 至图 8 表示它的变化了的实施例。

下面将详细说明本发明。

(1) 制取无菌空气的方法

本发明的无菌空气制取可按图 1 所示流程图来实施。如图 1 所示, 1 为压缩机, 2 为 ISOTC 蒸汽发生室, 3 为吸附装置。ISOTC 蒸汽发生室 2 中配置有加热组件及冷却组件, 内部装有 ISOTC 蒸汽发生剂。

ISOTC 吸附装置 3 内装有吸附剂, 因而可将进来的空气中所含的异硫氰酸酯蒸汽吸掉。通常可使用活性炭、海泡石、氧化铝、二氧化硅、氧化铝等物质作为吸附剂, 别的对异硫氰酸酯蒸汽有吸附作用的物质, 亦可作为吸附剂用。

制取无菌空气时, 由于压缩机 1 的动作, 使得通过管道 4 的空气流经蒸汽发生室 2, 并经管道 8 送出含 ISOTC 蒸汽的空气, 将其导入吸附装置 3。由装置 3 吸除这部分空气中所含的 ISOTC, 再由管道 13 和 17 排出不含 ISOTC 的空气。

对本发明而言, 自吸附装置 3 所排出的空气的微生物含量已大大减少, 基本上为无菌空气。也即, 借助混在空气中的 ISOTC 蒸汽的作用, 由蒸汽发生室 2 对空气中所含微生物作了杀菌处理。以容积为基准, 空气中所含 ISOTC 蒸汽之浓度可为 10~4000ppm

(V/V)，最好是 50~1000 ppm (V/V)。ISOTC 蒸汽与空气的接触时间为 1~120 秒这样短的时间即可。此外，使自蒸汽发生室 2 排出的部分空气，经管道 9、阀门 10 再返回管路 7，以此来调节这一接触时间。经过这种将 ISOTC 蒸汽与空气接触，可对空气中所含微生物杀菌。

此外，自吸附装置 3 送出的空气基本上不再含有 ISOTC 蒸汽，也就是说，由于吸附装置 3 内所含吸附剂的作用，利用该装置可以把空气中所含 ISOTC 蒸汽吸除。该装置与空气的接触时间为能够充分完成吸附的时间即可。此外，使经管道 13 送出的出自吸附装置 3 的部分空气经管道 14、阀门 15 再返回管道 12，以此来调节这一接触时间。通过附设的加热组件及冷却组件，吸附装置 3 可调节其吸附温度。当吸附剂达到饱和吸附时，让蒸汽等加热介质流过吸附装置，可使吸附剂再生。

按照本发明，除了如前面所说的那样把汽化了的 ISOTC 混入蒸汽发生室 2 可以实现将 ISOTC 混入空气之外，把 ISOTC 以液态或溶液状直接喷到空气中并使其在空气中汽化，也可实现混入。这时，可在喷咀位置下游一侧设置湿气分离器，以便将未汽化的 ISOTC 液滴自空气中分离掉。此外，就把 ISOTC 从空气中分离出去来说，除了采用吸附剂以外，还可用能够与异硫氰酸酯起化学反应的物质，如固态胺等，通过化学反应而分离之。

采用本发明，可以廉价、高效地制取无菌空气，而且无菌空气中残存的 ISOTC 的量极小，不会对人体有任何不良的影响。

(2) 无菌水的制取方法

本发明的无菌水的制备，可按图 2 所示流程图实施。如图 2 所示，

1 是泵，2 是杀菌处理槽，4 为吸附装置。

杀菌处理槽 2 只需具有能向水中混入 ISOTC 的结构即可，对其形状则无特殊限制，呈容器状、槽罐状等均可。向水中混入 ISOTC 的方法可以是把 ISOTC 蒸汽送入水中或向水中混入 ISOTC 液体或者它的溶液，也可以是将含有已固化的 ISOTC 的固态物质放在水中，由该固态物质慢慢向水里溶出 ISOTC。

将 ISOTC 固化在固态物质上的方法可以是将 ISOTC 液体或它的溶液浸渗到粉末状、丸状或板状多孔性物质中，或者是在高分子粘合剂存在的条件下将浸有 ISOTC 液体或它的溶液的多孔质粉材成形为丸状或板状，也可以在浸有 ISOTC 液体或它的溶液的多孔性物质表面涂上一层树脂。多孔性物质中浸渗的 ISOTC 的比例可为 1—25%（重量）的程度。举例而言，多孔性物质可以是活性炭、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅·氧化铝、氧化镁、海泡石、沸石、硅藻土等。

由于在 ISOTC 吸附装置 4 内部放有吸附剂，所以这个装置 4 可以自流进来的水中吸掉所含的 ISOTC。通常可使用活性炭、海泡石、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅·氧化铝、氧化镁、硅藻土、沸石等作吸附剂，其它对 ISOTC 有吸附作用的物质也可以作吸附剂用。

对水进行杀菌处理的过程是，由于泵 1 的动作，使通过管道 5 的水流经杀菌处理槽 2，在该槽内混入 ISOTC，再由泵 3 的动作将来自杀菌处理槽 2 的含 ISOTC 的水经管道 8 排出，送入吸附装置 4 中；经吸附装置 4 除去水中所含的 ISOTC，再由管道 13、17 排出不含 ISOTC 的水。

按照本发明，自吸附装置4排出的水为基本上无菌的水，即借助混在水中的I S O T C的作用，杀菌处理槽2对含在水中的微生物实行了杀菌处理。以重量为基准，混于水中的I S O T C浓度可为10~5000 p p m，最好为50~2000 p p m。I S O T C与水接触的时间为1~120秒这样短即可。将一部分自杀菌处理槽2排出，流经管道8的水经管道9、阀门10再返回管道7，就可以调节这个接触时间。通过这种使I S O T C与水接触，可对水中所含微生物进行杀菌处理。

自吸附装置4放出的水是一种基本上不含I S O T C的水。也即由于吸附装置4中所含的吸附剂的作用，利用该装置可将水中所含的I S O T C吸除。吸附装置与水的接触时间为充分完成吸除的时间即可。此外，将一部由吸附装置4放出，流经管道13的水经管道14、阀门15再返回管道12，可以调节这个接触时间。靠着附设的加热组件及冷却组件可调节吸附装置4的吸附温度。当吸附剂处在饱和吸附态时，让蒸汽等加热介质流过该吸附装置，可使吸附剂再生。

按照本发明，向水中混入I S O T C，除了设置上面所说的杀菌处理槽之外，还可以向水所流经的管道中直接注入I S O T C来进行混合。此外，从水中分离出I S O T C，除了可使用吸附剂之外，还可以采用能与I S O T C起化学反应的物质，如固态胺等，通过化学反应进行分离。

(3) 食品加工方法

本发明的食品加工方法，可按图3所示流程图实施。如图3所示，1、4为压缩机，2为I S O T C蒸汽发生室，3为加工装置，5为I S O T C吸附装置。

I S O T C蒸汽发生室的内部应该有可存容蒸汽发生剂的结构。

由于I S O T C吸附装置里设有吸附剂，所以该装置5可自进来的气体中将所含的I S O T C蒸汽吸除。

进行食品加工的过程为：由于压缩机1的动作，使通过管道6的气体流经蒸汽发生室2，经管道10送出含有I S O T C蒸汽的气体，这种气体进入装有待加工原料食品的食品加工装置3。运送I S O T C蒸汽的气体通常为空气；也可采用氮气及二氧化碳等。将一部分自I S O T C蒸汽发生室2送出的气体经管道11、阀门12再送回管道9，就能调节通过管道10的气体里面I S O T C蒸汽的浓度。

取容积基准，则装置3内作为加工氛围气体中的I S O T C蒸汽浓度为10~4000ppm(V/V)，最好是200~2000ppm(V/V)。

被送到加工装置3内含I S O T C蒸汽的气体，在其中与待加工的原料食品接触，对这些原料食品作杀菌处置。加工装置内的气体通过压缩机4及吸附装置5之后经管道22排向大气。自加工装置3送出并通过管道14的一部分空气经流量阀门重新返回加工装置。借助吸附装置5中所含吸附剂的作用，利用吸附装置5可将气体中所含的I S O T C蒸汽吸掉。吸附装置与气体的接触时间为充分完成吸附的时间即可。将一部分由吸附装置5送出并通过管道18的气体经管道19、阀门20再返回管道17，就可调节这个时间。借助附设的加热组件及冷却组件，可调节吸附装置5的吸附温度。此外，当吸附剂达到饱和吸附状态时，让蒸汽等加热介质流过该吸附装置，可使吸附剂再生。

按照本发明，除了可以通过向上述蒸汽发生室2混入汽化了的

I S O T C，来实现向加工装置 3 中的空气混入 I S O T C 以外，也可以通过直接向空气中喷入液态或者溶液状的 I S O T C，使之在空气中汽化来实现混入。此外，就自气体中分离出 I S O T C 来说，除可采用吸附剂之外，也可以使用能与 I S O T C 发生化学反应的物质，如固态胺等，经化学反应而分离之。

按照本发明，含有 I S O T C 的气体并非必须连续流过加工装置，也可以在将气体送入加工装置后关闭阀门 1 3，就在这样的状态下实行食品加工，待加工结束再打开阀门 1 5，把含 I S O T C 的气体自加工装置放出。

可使用任何有密封结构的装置作为本食品加工装置。目前的多数食品加工装置都是具有密封结构的，对于它们来说，在维持装置密封结构的周壁上面加设气体导入口和排出口，就能将其用作为本发明的加工装置。另外，对于具有敞开结构的加工装置，可将其置于有密封性能的罩盖里或室内，再在罩盖或室的周壁上面设置气体导入口和排出口，就能将它用作为本发明的加工装置了。加工装置既可以断续方式工作，也可以连续方式工作。

再有，本发明所用的加工装置也不必是完全密封的。由于 I S O T C 对于人体的安全性是非常高的，根据它的刺激气味程度，只要操作环境不被特别地恶化，即使有微量 I S O T C 泄漏也没关系。

另外，本发明也可适用于像在水中粉碎那样的湿式条件下加工。这时，最好是将 I S O T C 混在环境水中。

本发明的食品加工包括各种加工类型。作为例子，诸如粉碎（制成粉状）、脱壳、压扁、磨碎、压榨、截断、混合、搅拌、过滤、离心分离、筛分（分级）、压延、成型、冷却、低温加热、蒸煮、用热

水煮、干燥等。

下面按照与食品原料的关系具体给出本发明的最佳食品加工方式。

(1) 大米、小麦、荞麦、大豆、玉米等谷物的精制、粉碎、筛分等机械加工。

(2) 鬼芋、甘薯、土豆、木薯淀粉等各种芋类的磨碎、粉碎、筛分等机械加工。

(3) 用小麦粉作生面时的一系列加工。

(4) 各种畜肉类的熟化加工。

(5) 各种生肉类的切断、磨碎、研碎加工。

(6) 用鱼肉生产水产制品时的一系列加工。

(7) 各种鱼类的干制与蒸煮物的干燥加工。

(8) 果实类的干燥加工。

按照本发明的食品加工法，由于被加工的原料食品在加工时受到 I S O T C 的杀菌作用，所得到的食品与用过去加工方法制得的食品相比，其保藏性能得到明显地改善。此外，由于本发明所用的 ISOTC 对人体的安全性非常高，所以即使所得到的加工食品中残存微量的 I S O T C，也不会对人体产生任何不好的影响。

(4) 谷物的热煮方法

本发明的谷物热煮方法，可按图 3 所示流程图实施。这里用使谷物与 I S O T C 蒸汽相接触的处理室 3 代替加工装置 3。

为实行对谷物的 I S O T C 处理，使压缩机 1 动作，气体经管道 6 流过蒸汽发生室 2，含 I S O T C 蒸汽的气体通过管道 10 送出，并被送至装有谷物的处理室 3 中。通常使用空气作为运送 I S O T C 蒸汽的气体；也可使用氮气等。把一部分自蒸汽发生室 2 排出的气体

经管道 11、阀门 12 再送回管道 9，就可以调节经过管道 10 的气体中的 I S O T C 蒸汽的浓度。

当处理室 3 内气体混入了所需浓度的 I S O T C 蒸汽时，停止压缩机 1，同时关闭阀门 13，使处理室内保持密闭状态。使这种状态保持一定的时间，以实行谷物的 I S O T C 处理。处理室 3 中最好设有风扇，以使室内空气流通，从而促进室内的 I S O T C 扩散。以容积为基准，处理室内 I S O T C 蒸汽的浓度为 500 ~ 2000 ppm (V / V)。处理的时间应该是使谷物充分进行杀菌的时间，这要根据处理室内 I S O T C 蒸汽浓度来变化，所以不能统一地规定一个处理时间；一般则为 10 分钟到 2 个小时。

I S O T C 处理结束之后，打开阀门 15，同时启动压缩机 4，将处理室中的气体通过吸附装置 5 经管道 22 排入大气。这时，为避免处理室内减压，处理室另设一阀门，该阀与大气相通。利用吸附装置 5 中所含的吸附剂的作用，可将气体中所含的 I S O T C 蒸汽吸掉。该吸附装置中与气体的接触时间可为充分完成吸除的时间。将一部分自吸附装置 5 送出并通过管道 18 的气体经管道 19、阀门 20 再送回管道 17，就可调节这个接触时间。由于处理室 3 与吸附装置 5 设有加热组件及冷却组件，所以能够控制吸附温度。

按照本发明，除了可以通过在上述蒸汽发生室中混入汽化了的 I S O T C 蒸汽，来使处理室内的空气中混入 I S O T C 之外，也可以通过把液态或者溶液状的 I S O T C 直接喷到空气中，并在空气中使其汽化来实现混入。此外，就从空气中分离出 I S O T C 来说，除可采用吸附剂外，也可使用能与 I S O T C 发生化学反应的物质，如固态胺等，通过化学反应而分离之。

作为处理室，可以使用任何具有封闭结构的处理室。另外，对于处理室 3，含 ISOTC 蒸汽的气体不像上面所说的那样间歇地送入，也可以连续送入，并经管道 1 4 连续地送出。这里，可以把自管道 1 4 送出的一部分气体经过流量阀门再送回到处理室 3。

处理室 3 中的谷物处理可以按连续方式或间歇方式进行。在以连续方式进行时，最好使谷物按一定速度通过处理室 3。另外，为缩短在处理室内的处理时间，可予先把装有谷物的处理室减压后，再送入含 ISOTC 蒸汽的气体，也可以把含 ISOTC 蒸汽的气体送入装有谷物的处理室之后，再进行加压处理。

另外，当按照本发明以 ISOTC 来处理谷类物品时，作为一种简单的方法是，把谷物装入塑料袋内，再将 ISOTC 液体或含有它的溶液喷入袋内，或者是将浸有 ISOTC 液体或它的溶液的吸附剂放入袋内，然后将塑料袋密封。

前述被 ISOTC 处理的谷类物品也用通常的方法将其热煮。

即便在 100℃ 温度下未能杀死谷物上附着的耐热性细菌，可由于使用 ISOTC 而将耐热性细菌杀灭，所以按照本发明所得到的谷物热煮物就其保藏性能方面是有很提高的。此外，由于 ISOTC 在有水条件下加热会分解，所以对于热煮物而言，就不会感觉到 ISOTC 的强烈刺激气味。

(5) 食品保鲜法及保鲜剂

按照本发明的食品保鲜法，将芳香成分的香气混入 ISOTC 蒸汽中，以解决 ISOTC 的刺激气味问题。

使用 ISOTC 作食品保鲜时，即使微量浓度的 ISOTC，对于消费者来说也有令人不快的特殊刺激气味，所以对于食品而言必须

抑制这种刺激气味。尤其是对于含有芳香成分的芳香性食品，这种香味受到重视，因此应尽量抑制 I S O T C 的特殊刺激气味。发明人为改善这一点而进行了专心的研究并得到结果。我们发现把芳香成分的香气混入 I S O T C 蒸汽中的时候，由于该芳香成分的香味而不再感到 I S O T C 的特殊刺激气味，那就很好地达到了 I S O T C 的食品保鲜。

按照本发明的食品保鲜材料是产生 I S O T C 和芳香的材料；基本材料就是含有 I S O T C 及芳香成分的材料。

作为芳香成分，使用在常温下为液体或者固体的材料，固体材料被溶于液体中来使用。作为芳香成分的具体例子，可举出各种挥发性芳香植物油以及各种食用香料。

作为基底材料可举出纸、无纺布、塑料薄膜、吸附剂等。

根据基底材料所含的 I S O T C 及芳香成分来制作本发明的保鲜材料。例如，当基底材料为纸、无纺布、吸附剂等能吸收液体的物质和能吸附气体的物质时，根据基底的材料可使其浸渗含有 I S O T C 及芳香成分的液体，或吸收这种液体的混合蒸汽而获得，而当基底为塑料薄膜等不能吸收液体的物质或不能吸附气体的物质时，可制做一种含 I S O T C、芳香成分、填充剂、粘合剂树脂的涂覆液，将其涂在基底上，即可得到本发明的保鲜材料。这种情况下，粘合剂树脂最好使用受到热或紫外线而硬化的树脂、热塑性树脂、橡胶、天然高分子等，填充剂可以使用细微的二氧化硅及沸石、碳酸钙、矿浆的粉末等无机类或有机类细粉。

本发明作为制造保鲜材料的原料的含有芳香成分及 I S O T C 的液体，可以通过把芳香成分及 I S O T C 混合溶解在流动石蜡、聚乙

烯甘醇、聚丙烯甘醇、甘油等没有气味的有机液体中而获得。这种情况下，有机液内 ISOTC 的浓度为 0.01~30%（重量），最好在 0.1~20%（重量）的范围。芳香成分的浓度就取事实上已感觉不到 ISOTC 刺激气味这种浓度。一般来说，根据芳香成分的种类，相对于 ISOTC 为 1.5 倍（重量）以上，最好在 2—20 倍（重量）的程度。此外，把 ISOTC 混合溶解在构成芳香成分的精油或有机液体中也能得到原料液。这时，精油或有机液体中 ISOTC 的浓度为 0.1~30%（重量），最好在 1~20%（重量）的程度。

本发明的食品保鲜法是用包装容器、包装袋及包装箱等包装材料，把芳香食品与上述保鲜材料包在一起。这样包装的食品与自保鲜材料挥发出来的 ISOTC 蒸汽相接触，受到了杀菌处理，从而防止了由于霉菌的发生以及有害微生物所致的食物变质。而且，当开启食品包装时，由于包装内保鲜材料挥发的芳香成分的香气，人们不会感觉到 ISOTC 的刺激气味，所以消费者就不会产生因 ISOTC 刺激气味所生的那种不快感觉。另外，在本发明中包装食品时，将含有芳香成分及 ISOTC 的液体或者蒸汽喷入包装体内，可得到与前述将保鲜材料与食品包于一起时同样的效果。为在包装体内取得由 ISOTC 蒸汽产生理想的食物杀菌效果，里面 ISOTC 蒸汽的浓度，若以容积为基准，则应大于 10ppm，最好则为 50~500ppm。

本发明最适宜那种着重香气的芳香性食品。在这种情况下，与 ISOTC 一块使用的芳香成分，宜使用与食品中芳香成分相同或者相近的香气的物质。选用这样的芳香成分，加强了食品中的香气，从而取得使产品的附加价值得以增加的优点。

(6) 薰蒸剂及其薰蒸方法

迄今为止，一般使用溴甲烷为薰蒸剂。但是，溴甲烷具有在常温下呈气态，且易着火，而且对人体有剧毒这样一些缺点。另外，人们知道异硫氰酸甲烷具有薰蒸作用。我们发现异硫氰酸酯中，异硫氰酸丙烯酯（以下简称 ISOTCA）安全性高，处理容易，而且杀虫性能强，是一种尚佳的薰蒸物质。

本发明的薰蒸方法可按图 3 所示的流程图进行。图 3 中，3 表示使待处理物与 ISOTCA 接触的薰蒸室。

为实施薰蒸，使压缩机 1 动作，气体通过管道 6 而流经 ISOTCA 蒸汽发生室 2，含 ISOTCA 蒸汽的气体经管道 10 被送出，该气体被送入装有待薰蒸物体的薰蒸室 3 内。通常使用空气作为运送 ISOTCA 蒸汽的气体；也可以用氮气及二氧化碳等。自 ISOTCA 蒸汽发生室 2 排出的部分气体经管道 11、阀门 12 再循环回管道 9 内，这样可调节通过管道 10 的气体中 ISOTCA 蒸汽的浓度。

当薰蒸室 3 内的空气混入所需浓度的 ISOTCA 蒸汽时，停止压缩机 1，同时关闭阀门 13，使薰蒸室内维持密闭状态。将这种状态维持一段时间之后，就完成了对薰蒸物的薰蒸。薰蒸室 3 内最好设有风扇，使室内空气流动，以促进 ISOTCA 蒸汽在室内扩散。以容积为基准，薰蒸室内 ISOTCA 蒸汽之浓度为 $10 - 4000 \text{ ppm (V/V)}$ ，最好为 $200 \sim 2000 \text{ ppm (V/V)}$ 。对于被薰蒸物而言，薰蒸时间应该是使其得到充分的薰蒸效果的时间。这要根据待薰蒸物的种类以及薰蒸室内 ISOTCA 蒸汽浓度来变化，不能统一地规定一个薰蒸时间，一般地说，六小时至三天的时间为足够的。本发明所用的 ISOTCA 蒸汽具有非常高的浸透性，还有

很强的薰蒸作用；与以前的溴甲烷相比，可缩短这一薰蒸时间。

薰蒸处理结束后，开启阀门 1 5，同时使压缩机 4 动作，使薰蒸室中的空气通过吸附装置 5 并从管道 2 2 排入大气。这里，为避免薰蒸室内减压，最好在其中另设一阀门，该阀与大气相通。在吸收装置 5 中，利用其中所含的吸收剂的作用使空气中所含的 I S O T C A 蒸汽被吸除。在该吸收装置中的空气接触时间最好是能充分完成这种吸除的时间。将一部分自吸附装置 5 送出并通过管道 1 8 的空气经管道 1 9、阀门 2 0 再循环回到管道 1 7 中，从而调节这一接触时间。由于吸附装置 5 设有加热组件及冷却组件，所以可以控制它的吸附温度。此外，当吸附装置中的吸附剂达到饱和吸附时，让蒸汽等加热介质流过吸附装置，可使吸附剂再生。

按照本发明，既使不按上面所说的向蒸汽发生室中混入汽化了的 I S O T C A，而是将 I S O T C A 以液态或者溶液状直接喷雾至空气中，并使之在空气中汽化，同样也能实行向薰蒸室内的空气中混入 I S O T C A。另外，从空气中分离出 I S O T C A，除了可使用吸附剂之外，还可采用能与 I S O T C A 起化学反应的物质，如固态胺等，通过化学反应进行分离。

再有，还可以将上述压缩机、蒸汽发生室、吸附装置等的部分或全部设置在薰蒸室内。

作为薰蒸室，可使用任何有封闭结构的东西，譬如建筑仓库、船内仓库、密闭的房间、帐篷等均可使用。

本发明的薰蒸处理也可以简单地利用塑料容器或袋子来实行。也即，使用这种塑料容器或袋子进行薰蒸处理时，最好在将待薰蒸的物品放入容器或袋子的同时，将 I S O T C A 液体或它的溶液喷到该容

器或袋内，或者将 I S O T C A 蒸汽发生剂投入其中，再整体封闭，并保持这样的状态到所需要的时间。

被薰蒸的物品可包括稻米、小麦、玉米、荞麦、蚕豆、大豆、小豆等各类谷物及种子类。除此以外，还包括各种存在有害微生物或害虫繁殖问题的各种天然收获物，如果类、蔬菜、木材等。

此外，按照本发明，在空气输送谷物时，可将 I S O T C A 蒸汽混入该输送空气中，这样就能薰蒸谷物。在把贮藏于仓库里的谷物转移到船仓时，利用压缩机把空气压送入管道之中，将谷物吸引漂在该压送空气中，并进行广泛的运送。本发明中，根据把 I S O T C A 蒸汽混入这种输送用的空气中这一作法，可得到良好的薰蒸效果。把

I S O T C A 蒸汽混入输送用的空气中的方法有：把 I S O T C A 蒸汽压入流过管道的空气中；把 I S O T C A 以液态或溶液状压入管道使其汽化，还有将 I S O T C A 以蒸汽状态或液态混入进到压缩机的空气中等等。在这种用空气输送谷物的方式中，谷物与空气一起自位于既定的移送处的管道顶端排出，与此同时实行了将谷物与运送空气分离。被分离的输送用的空气因含 I S O T C A 蒸汽，最好在上述压缩机中循环使用。

本发明所用的 I S O T C A 也适用于作土壤薰蒸剂。在农业栽培中，杀灭或驱除土壤中的有害微生物和害虫等。可以提高农作物的收获量。I S O T C A 具有极佳的灭菌和杀虫效果，同时还有较强的渗透性和扩散性，而且对人体的安全性也很高，所以 I S O T C A 作为土壤薰蒸剂显示出极佳的结果。把 I S O T C A 液体或者它的溶液（水溶液以及有如上述的有机溶液）喷到土壤中，以及将它们注入土壤中的方法均适用于土壤。此外，由于 I S O T C A 还具有水的分解性，

所以它还有一个优点就是，即使使用过量，经过长时间之后，即在土壤中被分解了。

使用本发明的由 I S O T C A 组成的薰蒸剂不同于以前通常所用的溴甲烷，I S O T C A 在常温下呈液态，其着火性极低，而且对人体的安全性也非常高，即使在极小的浓度下也表现出很高的薰蒸作用，这些都是它作为薰蒸剂所具有的优点。

使用本发明的薰蒸剂，可对那些有害微生物和害虫繁殖成为问题的各种被薰蒸物实行安全、有效的薰蒸，起到灭菌和杀虫的作用。另外，本发明的薰蒸剂也是一种可有效地用作土壤薰蒸剂（土壤消毒剂）的物质。

（7）具有抗菌性的制品及其制造方法

本发明的具有抗菌性的制品是一种表面吸附了 I S O T C，并从制品表面放出 I S O T C 蒸汽的东西。可按图 3 所示的流程来制造这种制品。这时，图 3 中的 3 表示处理室。

为制造有抗菌性的制品（以下也称被处理物），使压缩机 1 动作，使通过管道 6 的气体流过 I S T O C 蒸汽发生室 2，含 I S O T C 蒸汽的气体经管道 10 送出，将其送入装有被处理物的处理室 3 内。通常使用空气作运送 I S O T C 蒸汽的气体，也可以使用氮气等。自 I S O T C 蒸汽发生室 2 排出的部分气体经管道 11、阀门 12 再循环回到管道 9 中，就能调节通过管道 10 的气体中的 I S O T C 蒸汽浓度。

处理室 3 内的空气混入所需浓度的 I S O T C 蒸汽时，停止压缩机 1，并关闭阀门 13，保持处理室内为密闭状态。将这种状态维持一定的时间，对被处理物实行 I S O T C 吸附处理。处理室 3 内最好

设风扇，使室内空气流动，以促进室内 I S O T C 的扩散。以容积为基准，处理室中 I S O T C 蒸汽的浓度为 $200 \sim 5000 \text{ ppm}$ (V / V)，最好为 $200 \sim 2000 \text{ ppm}$ (V / V)。处理时间可为被处理物得到充分吸附的时间，由于被处理物的种类不同以及处理室内 I S O T C 蒸汽浓度的变化，所以不能准确地确定处理时间，一般而言是 $1 \sim 60$ 分，最好为 $5 \sim 20$ 分这样短的时间就足够了。本发明所用的 I S O T C 蒸汽，有非常高的浸渗性，对被处理物能很强地吸附。

吸附处理结束后，开启阀门 15，同时使压缩机 4 动作，处理室内的空气经吸附装置 5，并从管道 22 排入大气。在这种情况下，为避免处理室内减压，最好在处理室中另设一阀门，该阀门与大气相通。在吸附装置 5 中，利用其中所含吸附剂的作用，将空气中所含的 I S O T C 蒸汽吸掉。该吸附装置里空气的接触时间最好为充分完成其吸除所需的时间。使一部分自吸附装置 5 送出并经过管道 18 的空气经管道 19、阀门 20 再循环回到管道 17 中，这可以调节这一接触时间。处理室 3 及吸附装置 5 都设有加热组件及冷却组件，所以可控制它的吸附温度。此外，当吸收装置中的吸收剂达到饱和吸收时，让蒸汽等加热介质流过吸附装置，可使吸附剂再生。

按照本发明，即使不按上面所说的向蒸汽发生室中混入汽化了的 I S O T C，而是将 I S O T C 以液态或者溶液状直接喷雾至空气中，并使之在空气中汽化，同样也能实行向处理室内的空气中混入 I S O T C。另外，自空气中分离出 I S O T C，除了可使用吸附剂之外，还可采用能与 I S O T C 起化学反应的物质，如固态胺等，通过化学反应进行分离。

作为处理室，任何有封闭构造的装置都可作为处理室来用。另外，对于处理室 3，含 I S O T C 蒸汽的气体不像上面所说的那样间歇地送入，也可以连续送入，并经管道 1 4 连续地送出。这里，可以把自管道 1 4 送出的一部分气体经过流量阀门再送回到处理室 3 中。

处理室 3 内对被处理物的处理可以按连续方式或间歇方式进行。在以连续方式进行时，最好使被处理物以一定速度通过处理室 3。

作为被处理物，可用于纤维制品以及塑料成型品等。作为纤维，可用于各种合成纤维、半合成纤维及天然纤维等。这样的物质可列举出聚酯纤维、尼龙纤维、丙烯腈类纤维、棉纤维、丝绸纤维、羊毛纤维、人造纤维、聚烯烃类纤维等。此外，对于纤维的形式可列举出单根长丝、复丝、短纤维、复合纤维、捻线等。对于纤维制品，可使用由上述如合成、半合成或天然纤维形成的各种制品；纤维制品的形式可举例表示如织物、编织物、无纺布等。

按照本发明，上面所得到的含 I S O T C 的纤维或纤维制品表面上加上树脂涂层，可控制纤维表面的 I S O T C 的挥发量。在这种情况下，树脂涂层方法可采用浸渍法及喷雾法等。此外，作为涂层用的树脂可举出以前公知的物质，如丙烯类、乙烯类、聚酰胺类等热塑性树脂，以及氨基类、苯酚性、聚酯类、环氧类、异氰酸酯类等热固性树脂等。喷涂时，以溶液及乳浊液等状态来使用这些树脂。

本发明的纤维及纤维制品是一种自其表面放出 I S O T C 蒸汽的物质，因此具有由 I S O T C 所致的杀菌性或抑菌性，所以用这种纤维或纤维制品制成袋子或网状袋很适宜作为杀菌包装材料及防霉包装材料。

再有，上述被处理物可为塑料薄膜及塑料容器。

对于塑料薄膜，可举出聚烯烃类、氯化乙烯类、聚酯类、丙烯腈类等各种薄膜。

按照本发明，在含有上述所得的 I S O T C 的塑料薄膜表面上加一层树脂涂层，就能控制薄膜表面的 I S O T C 挥发量。在这种情况下，树脂涂层的方法可为浸渍法及喷雾法等，而涂层用的树脂可举出以前公知的物质，诸如丙烯类、乙烯类、聚酰胺类等热塑性树脂，以及氨基类、苯酚类、聚酯类、环氧类、异氰酸酯类等热固性树脂。喷涂时，以溶液及乳浊液等状态来使用这些树脂。

关于前面所说的塑料容器，可以使用至少部分地由对 I S O T C 表现出吸附性的材料构成的任何物质。对 I S O T C 有吸附性的材料可举例如聚烯烃类、氯化乙烯类、聚酯类、丙烯腈类、醋酸乙烯酯类等各种塑料。这些塑料可为泡沫体或者非泡沫体；从对 I S O T C 吸附这点来看，应属泡沫塑料为好。此外，其它对 I S O T C 表现出吸附性的材料还有纸、瓦楞纸板、橡胶、无纺布、天然的或合成的纤维等。

对本发明的容器的外表面，最好复盖上对 I S O T C 不表现出实质性吸附的材料，防止或者抑制自该容器外表面挥发 I S O T C。对 I S O T C 不表现出实质性吸附的材料，举例有铝、不锈钢、尼龙、聚氯化亚乙烯等金属及特定的合成树脂。为了得到把这些材料复盖于其外表面的容器，最好是把由这些材料构成的薄板、薄膜以及叠层板粘合到容器表面或这种容器的成型材料的表面上。

容器的形状及其尺寸可为任意，可为托盘状、箱状、袋状、瓦楞纸板状、茶碗状等各种形状，有没有盖都可以。

本发明的容器用来放入各种可能发生霉菌或有害微生物繁殖问题

的物品，这样的物品可列举出蔬菜类、鱼类和介类、果实类等新鲜食品及各种加工食品，以及其它可发生霉变问题的滚珠轴承、衬垫等精密机械部件，还有透镜等光学部件。另外，还可举出含有淀粉、明胶等天然高分子的涂料等的因其中微生物繁殖而变质的工业制品。

使用本发明的容器包装及运送物品时，由于这种容器所挥发的ISOTC有尚佳的杀菌作用（包括抑菌作用），取得了杀除附着于该物品上微生物的杀菌或抑菌效果，保护物品不受微生物的侵害。

本发明的容器也适用于作发送箱（周转货箱）。把食品放入本发明的发送箱来运送时，由于防止了放在其中的食品受到微生物侵害，就防止了霉菌的产生及变质，从而能非常新鲜地保藏食品。另外，发送结束后，将发送箱回收，使之清洁化，再按上面所说的那样实行ISOTC吸附处理，又可用作有杀菌和保鲜效果的发送箱。

（8）杀菌气体组合物、它的制造方法及其装置

按照本发明，对于制造具有杀菌效果的气体组合物提供了如下的方法及其装置。

（I）包括在ISOTC液体或者ISOTC液体与有机液体的混合液（以下简称含ISOTC的液体）中发泡气体的工艺方法及所用装置。

（II）包括将含ISOTC液体喷到气体中去的工艺方法及所用装置。

（III）包括使气体流过充填了多孔物质的塔的工艺方法及所用装置，所说多孔物质浸透了含ISOTC的液体。

（IV）包括在含ISOTC的液体中发泡气体的工艺，以及使由该工艺所得之含有ISOTC蒸汽的气体流过填充了多孔物质的塔的

工艺方法及所用装置，所说多孔物质浸透了含 I S O T C 的液体。

(V) 包括将含 I S O T C 的液体喷雾至气体中去的工艺，以及使由该工艺所得之含 I S O T C 蒸汽的气体流过填充了多孔物质的塔的工艺方法及所用装置，所说多孔物质浸透了含 I S O T C 的液体。

(VI) 在含有用前述 (I) - (V) 方法所得 I S O T C 蒸汽的气体中混入所需数量的气体，从而得到含有所需浓度 I S O T C 蒸汽的气体的方法及所用的装置。

此外，按照本发明提供的食品包装法，其特征是把上述 (I) - (VI) 方法所得之气体组合物填充到食品包装时的包装体内。

再有，按照本发明提供的新的气体组合物，具有由含 I S O T C 蒸汽之氮气或二氧化碳所形成的杀菌效果。

图 4 表示实施上述方法 (I) 的系统装置图。其中 1 表示氮气瓶，10 表示盛 I S O T C 液体的罐，15 表示发泡罐，25 表示喷雾分离器，P1 表示压力表，F 为流量计，LC 表示液面控制器。

利用图 4 所示装置制取含 I S O T C 蒸汽的气体，首先自含 I S O T C 液体罐 10 将其中所装的含 R N C S 液体经泵 11、管道 12 送至发泡罐 15，供给发泡罐 15 中的液体的量由液面控制器 LC 调节。

接着，打开气瓶 1 的流量调节阀 2，将压缩气体经管道 6 送至设于发泡罐 15 中的气体分散器 18，在此使液体发泡后，经管道 20 从发泡罐送出发泡气体。按照这一发泡工艺，自发泡罐送出的气体中混入了 I S O T C 蒸汽。这种含 I S O T C 蒸汽的气体进入喷雾分离器 25，在此将 I S O T C 细雾（液滴）与伴随而行的气体分开。在喷雾分离器 25 被分开的含 I S O T C 液体经管道 26 被循环回到发泡

罐 15 中。而且，含有自喷雾分离器分离的 ISOTC 细雾的 ISOTC 蒸汽经管道 G-1 作为制成气体被送出。

此外，在上述装置中，根据需要，将一部分自发泡罐送出并通过管道 20 的气体再经管道 22、压缩机 23 以及管道 27，从设在发泡罐内的气体分散器 19 在液体中发泡。这一操作可提高自管道 G-1 送出的制成气体中 ISOTC 蒸汽的浓度。

如上所述，在制取成品气体时，制得成品气体的同时会使发泡罐内的液体量逐渐减少，不过可以通过液面控制器 LC 的信号，使供给泵 11 动作，从而自动地补给所减少的液体量。另外，当发泡罐中的液体特性偏离规定的范围时，可将发泡罐 6 中的液体经泵 16 和管道 17 返回到含 ISOTC 液体罐 10 中重新调整，或经管道 18 排出系统之外。

图 5 表示实施上述方法（Ⅱ）的系统装置图，其中，30 表示喷雾罐，其它与图 4 同样的符号具有相同的含义。

利用图 5 所示的装置制造含有 ISOTC 蒸汽的气体，可将出自气瓶 1 并经管道 6 送出的气体，以及出自含 ISOTC 液体罐 10 经管道 12 送出的含 ISOTC 液体通过两相流体喷嘴喷雾至喷雾罐 30 中，含 ISOTC 蒸汽的气体则经管道 20 从喷雾罐 30 送出去，继而经喷雾分离器 25，通过管道 G—2 将其作为制成气体送出。检查喷雾罐 30 内冷凝液体的特性，并利用泵 16 经管道 17，将其送回含 ISOTC 液体罐 10 中或者通过管道 18 将其排出系统之外。

在把气体与含 ISOTC 液体喷到喷雾罐内时，除了可按上述两相流体喷雾方式，还可以在通过气体喷嘴把气体导入喷雾罐内的同时，由单相流体喷雾喷嘴把含 ISOTC 液体喷入喷雾罐内，这样也可

以在喷雾罐内与气体混合。

图 6 表示实施上述方法 (III) 的系统装置图, 其中 3 5 是填充有浸透含 I S O T C 液体的多孔性物质 3 7 的塔, 其它与图 4 同样的符号具有相同的含义。

作为浸透含 I S O T C 液体的多孔性物质可列举有活性炭、海泡石、硅藻土、二氧化硅、矾土、沸石等各种物质, 形状可为颗粒状、圆筒状、球状等各种形状。

利用图 6 所示的装置制取含 I S O T C 蒸汽的气体, 可将来自气瓶 1 的气体经管道 6 导入塔 3 5 内, 该塔内填有浸透了含 I S O T C 液体的多孔性物质充填层 3 7, 气体与充填层 3 7 接触的同时还在塔内流通。由于气体与多孔性物质接触, 使浸于多孔性物质内的 ISOTC 气化并被混入气体中。经管道 G - 3 把来自塔 3 5 中含 I S O T C 蒸汽的气体作为制成气体送出。

按上述方式制取成品气体时, 若塔内充填层的高度不够, 并且气体流通速度过快时, 通过 G - 3 送出的气体中的 I S O T C 蒸汽浓度就要低。此时, 最好把自充填层流出的部分气体经管道 3 6 及循环压缩机 2 3 循环回到塔 3 5 中去。由于这个循环量可以调节, 因而就能调节经 G - 3 送出的制成气体中 I S O T C 蒸汽的浓度。

图 7 表示实施上述方法 (III) 或 (IV) 的系统装置图, 其中 G 表示前面图 4 或图 5 中所示的装置。

利用图 7 所示的装置制取含 I S O T C 蒸汽的气体, 可将由图 4 或图 5 所示装置 G 得到的制成气体经管道 F 使其流过塔 3 5。塔 3 5 具有与图 6 所示的塔同样的结构。制成气体经管道 G - 4 自塔 3 5 中送出。

在这个装置里，由于在塔 3 5 内除去了与气体伴随而行的 ISOTC 细雾，因而可省去图 4 及图 5 中所示的喷雾分离器 2 5。此外，像前面所说的那样，通过使循环压缩机 2 3 动作，塔 3 5 可以调节通过管道 G-3 的制成气体中 ISOTC 蒸汽的浓度，从而使装置 G 容易运行。也就是说，从装置 G 所得气体中的 ISOTC 蒸汽浓度在实用数值方面过大或过小，都可根据蒸汽通过塔 3 5 这一事实在实用数值范围内调节这个浓度。

图 8 表示实施上述方法 (VI) 的系统装置图，其中 4 0 为缓冲罐，由中空容器构成。4 1 为气体混合器。4 2 为控制装置，内面装有色谱分析等 ISOTC 蒸汽浓度检测系统。缓冲罐 4 0、气体混合器 4 1、控制装置 4 2 以及气瓶 1 所组成的装置，构成 ISOTC 蒸汽浓度调节装置。

——利用图 8 所示装置来获得已调节 ISOTC 蒸汽浓度的制成气体，可将前面所述的图 4 至图 7 所示装置 G 中得到的制成气体经管道 F 将其导入气体混合器 4 1，同时把气瓶 1 中的气体经管道 6 导入气体混合器 4 1，在里面将二者混合，然后再把这一混合物导入缓冲罐 4 0。在缓冲罐 4 0 中，连接包括 ISOTC 浓度检测系统的控制装置 4 2，它的检测信号被送至流动调节阀 4；流动调节阀根据该信号来动作。为了使缓冲罐 ISOTC 蒸汽浓度成为所需要的浓度，将气瓶 1 中的气体通过气体混合器 4 1 导入缓冲罐 4 0 内。被调节为所需浓度的制成气体可从管道 G-5 送出去。

由本发明所得到的制成气体中 ISOTC 蒸汽的浓度通常被调节在 50~1000 ppm (以容积为基准) 范围内，最好在 100~500 ppm 范围。此外，作为 ISOTC 蒸汽载体的气体，通常可

随意采用氮气、二氧化碳、空气以及其它气体。当把成品气体用于食品杀菌及保鲜时，为防止因食品氧化所致的变质，使用氮气及二氧化碳为宜。

按照本发明的含 I S O T C 蒸汽的气体，利用其杀菌性，可提供各种用途。

按照本发明制成的气体的理想使用形式是，包装食品时；将本发明制成的气体充入包装体内，再包装食品。以塑料薄膜包装食品或容器包装食品时，将氮气及二氧化碳充入包装体内，可抑制因食品氧化所引起的变质和发生霉菌。本发明制成的气体适于作这种充填气体用，由于它的充填，可有效地防止由食品细菌所引起的变质，并能很好地保持食品的鲜度。

本发明制成的气体可以对于有害微生物的繁殖有可能成为问题的制品作为杀菌处理用气。譬如，在收容本发明制成的气体的处理室中，本发明制成的气体与存在有害微生物问题的制品相接触，就可以杀死附着在制品上的有害微生物。

此外，将本发明制成的气体充入耐压容器（压缩气瓶）中，根据需要再从该容器中取出气体，就可以把所制成的气体用于各种物品的杀菌处理。

另外，本发明制成的气体也可以很好地用作制造具有杀菌性的材料和产品的原料气体。例如，将纤维、容器、箱体、纸、塑料薄膜等保存于本发明制成的气体中，这些制品保存在 I S O T C 蒸汽中，就能得到有缓慢地散放 I S O T C 的杀菌性的制品。

以下根据实施例更加详细地描述本发明。

实施例 1

为得到竹荚鱼干的半干燥制品，将冷冻的生竹荚鱼干化冻，将1条鱼干放入尼龙袋中，同时把10克吸水膨润的高分子（スミカゲル，住友公学公司制）作为干燥剂封入小纸袋后放入该尼龙袋中，再把浸渗有大豆油的颗粒状硅藻土（浸透比率：30%重量）8克作为异硫氰酸酯蒸汽发生剂封入小纸袋内，并装入尼龙袋中，然后密封该尼龙袋，所说的大豆油中溶解有10%（重量）的异硫氰酸酯。

为了进行比较，可把生竹荚鱼干与干燥剂放入尼龙袋内，并进行密封；只是不把异硫氰酸酯一块封在尼龙袋内，其它都一样。

把按照上述方式所得到的生竹荚鱼干包装物于室温下放置五天以后，打开尼龙袋，检查里面的物品，比较品产生出强烈的腐败气味，而本发明的物品感觉不出腐败气味，生竹荚鱼干被确认是在受到干燥的同时还经受了杀菌处理。

实施例2

把500克精米放入锅内，水洗之后，加入异硫氰酸烯丙酯0.5cc进行混合，按通常方法进行烹饪。

接着，将这样得到的米饭用薄膜包装好，在常温下保存4天之后，再打开薄膜，检查里面的东西，也感觉不到任何变质。

为了比较，除了不加入异硫氰酸烯丙酯之外，进行同样的烹饪，把所得的米饭用薄膜包装好，常温下保存4天后，打开薄膜，检查里面的东西，会感到强烈的腐败气味。

实施例3

把精米500克放入尼龙袋中，再把浸渗有大豆油的颗粒状硅藻

土（浸透比率：30%重量）15克封入纸袋内，再把它一块封在前述尼龙袋中，并进行密封。所说的大豆油中溶解有10%（重量）的异硫氰酸烯丙酯。把该尼龙袋在室温下放置1小时之后，打开尼龙袋并取出里面的东西，水洗这种精米并按通常的方法烹饪。

之后，将按这种方法所得到的米饭与实施例2一样地进行薄膜包装，并进行四天的保存试验，在这种情况下也没有发现里面的东西有任何变质。

实施例4

（1）保鲜材料的配制

把10份重量的芝麻油与1份重量的异硫氰酸烯丙酯混合溶解所得的原料液5毫升浸于滤纸（100cm²）中，即可得保鲜材料。自该材料放出的香气是芝麻的香气，而且事实上感觉不到异硫氰酸烯丙酯的刺激气味。

另外，把10份重量的橄榄油与1份重量的异硫氰酸烯丙酯混合溶解所得的原料液5毫升浸于滤纸（100cm²）中，即可得保鲜材料。自该材料放出的香气是橄榄的香气，而且事实上感觉不到异硫氰酸烯丙酯的刺激气味。

（2）保鲜试验

将市售面条与上面所得的保鲜材料一起放在1升的容器中并密封之，放置在室温下。这样保存的面条即使一周之后也未发现霉菌发生。而且，打开容器时，可感觉到芝麻或橄榄的香气，却实质上感觉不到异硫氰酸烯丙酯的刺激气味。

为了比较，只把面条放入容器中而不同时放入保鲜材料，密封放

置，四天后可发现霉菌发生。

实施例 5

作为被薰蒸的对象，将生有谷象虫的粗米 500 克放入尼龙袋内，再把浸有大豆油的颗粒状硅藻土（浸透比率：20%重量）5 克封入小纸袋内，并把小纸袋放入尼龙袋内，密封尼龙袋；所说的大豆油中溶解有 10%（重量）的异硫氰酸烯丙酯。将尼龙袋放置 1 昼夜之后，打开尼龙袋并判别谷象虫的死活情况，可以确认它们均已死灭。

实施例 6

把 20 只白蚂蚁放在 5000 毫升的容器中，同时把由 20%（重量）异硫氰酸烯丙酯与 80%（重量）玉米油组成的混合液放入有 20 毫米直径开口的玻璃器皿中，将混合液倒入容器时应不与白蚂蚁接触，这之后盖上盖子，观察白蚂蚁的状况。

结果是，十分钟的时候白蚂蚁变得行动缓慢，2 小时后白蚂蚁死去。

实施例 7

把市售的聚丙烯纤维织物放入尼龙袋中，再把浸有大豆油的颗粒状硅藻土（浸透比率：30%重量）10 克封入小纸袋内，并把小纸袋一块放入前述尼龙袋内，密封尼龙袋；所说的大豆油中溶解有 10%（重量）的异硫氰酸烯丙酯。将尼龙袋在室温下放置 30 分钟之后，打开尼龙袋并取出织物，放置 24 小时。该织物放置 24 小时后，发出芥末气味，这表明从织物的表面放出了异硫氰酸烯丙酯蒸汽。

实施例 8

把市售的聚丙烯薄膜放入尼龙袋中，再将浸有大豆油的颗粒状硅藻土（浸透比率：30%重量）10克封在小纸袋内，并将其一块放入上面所说的尼龙袋中，密封尼龙袋；所说的大豆油中溶解有10%（重量）的异硫氰酸烯丙酯。将这个尼龙袋在室温下放置30分钟之后，打开尼龙袋并取出薄膜，放置24小时。该薄膜放置24小时后，发出芥末气味，这表明从薄膜的表面放出了异硫氰酸烯丙酯蒸汽。

实施例 9

准备二只容积为10升的发泡苯乙烯盒子，其中一个用含异硫氰酸烯丙酯为1000ppm（以容积为基准）的空气做吸附处理。

继而，将5个烧麦，2个蒸糕同时放入这些容器中，上面盖上盖子。常温下保存它们，随着时间变化检查里面东西的变化，其结果表示于表-1中。

表-1

天数	本发明的容器	比较容器
1	里面的东西无变化	里面的东西无变化
2	里面的东西无变化	烧麦产生霉菌
3	里面的东西无变化	烧麦稍稍产生刺激气味
4	里面的东西无变化	蒸糕产生霉菌
5	里面的东西无变化	里面的东西全部产生霉菌

说明书附图

图 1

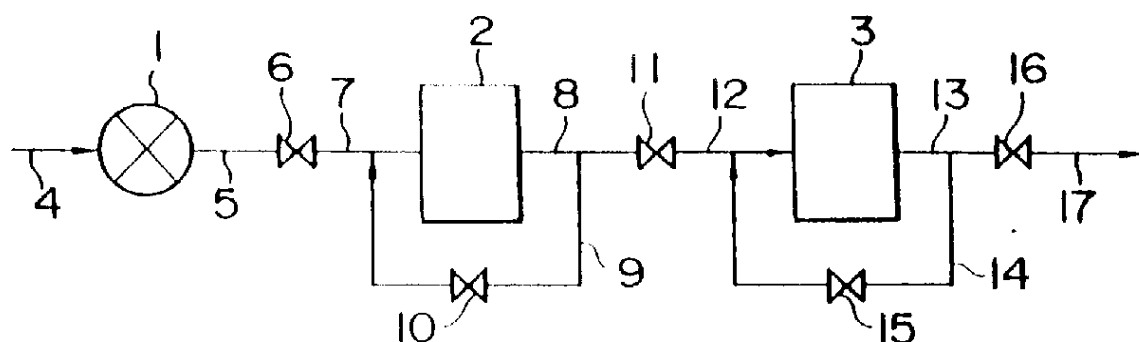


图 2

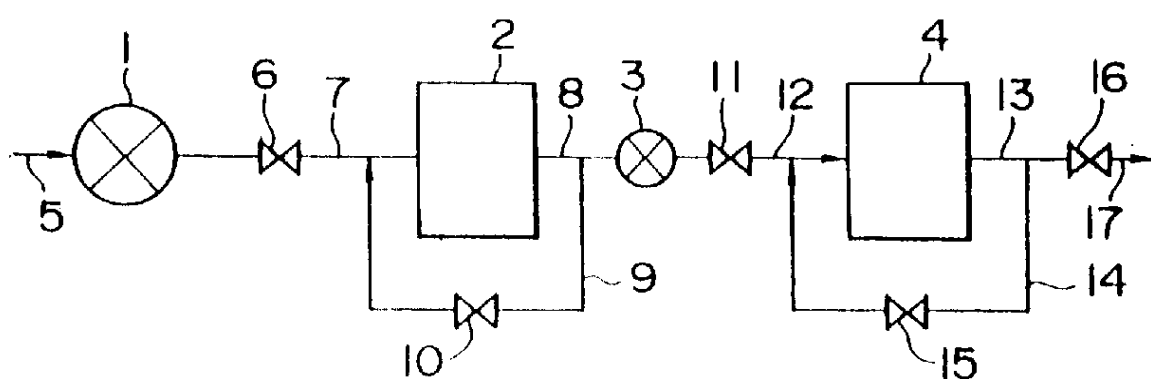


图 3

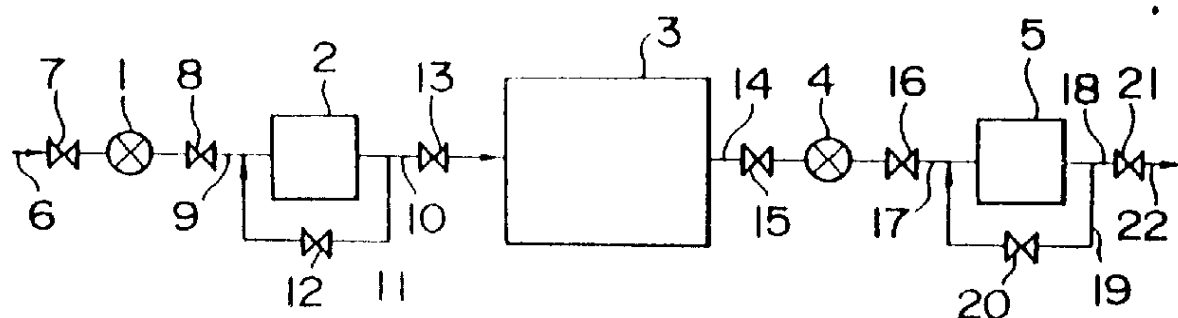


图 4

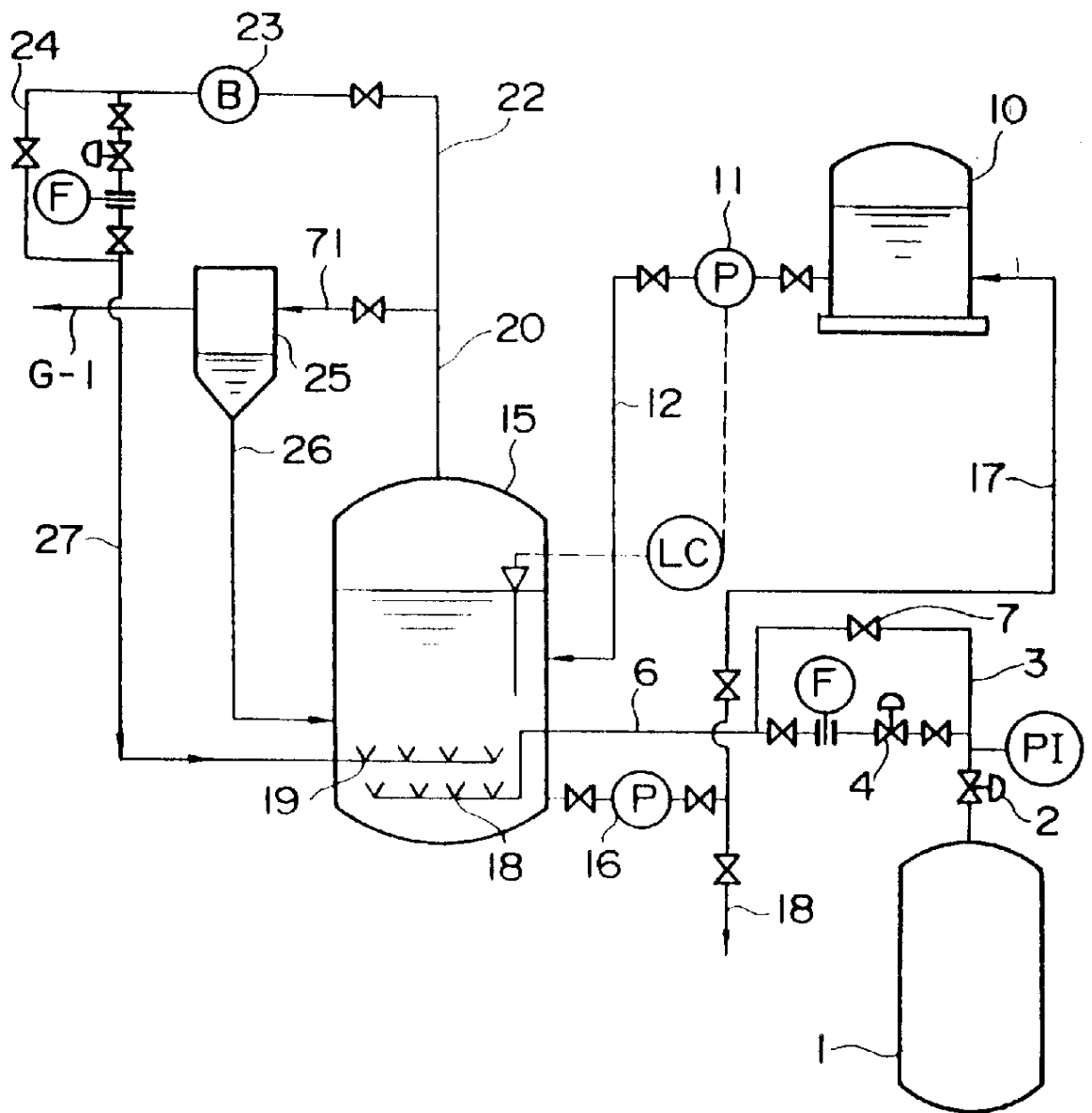


图 5

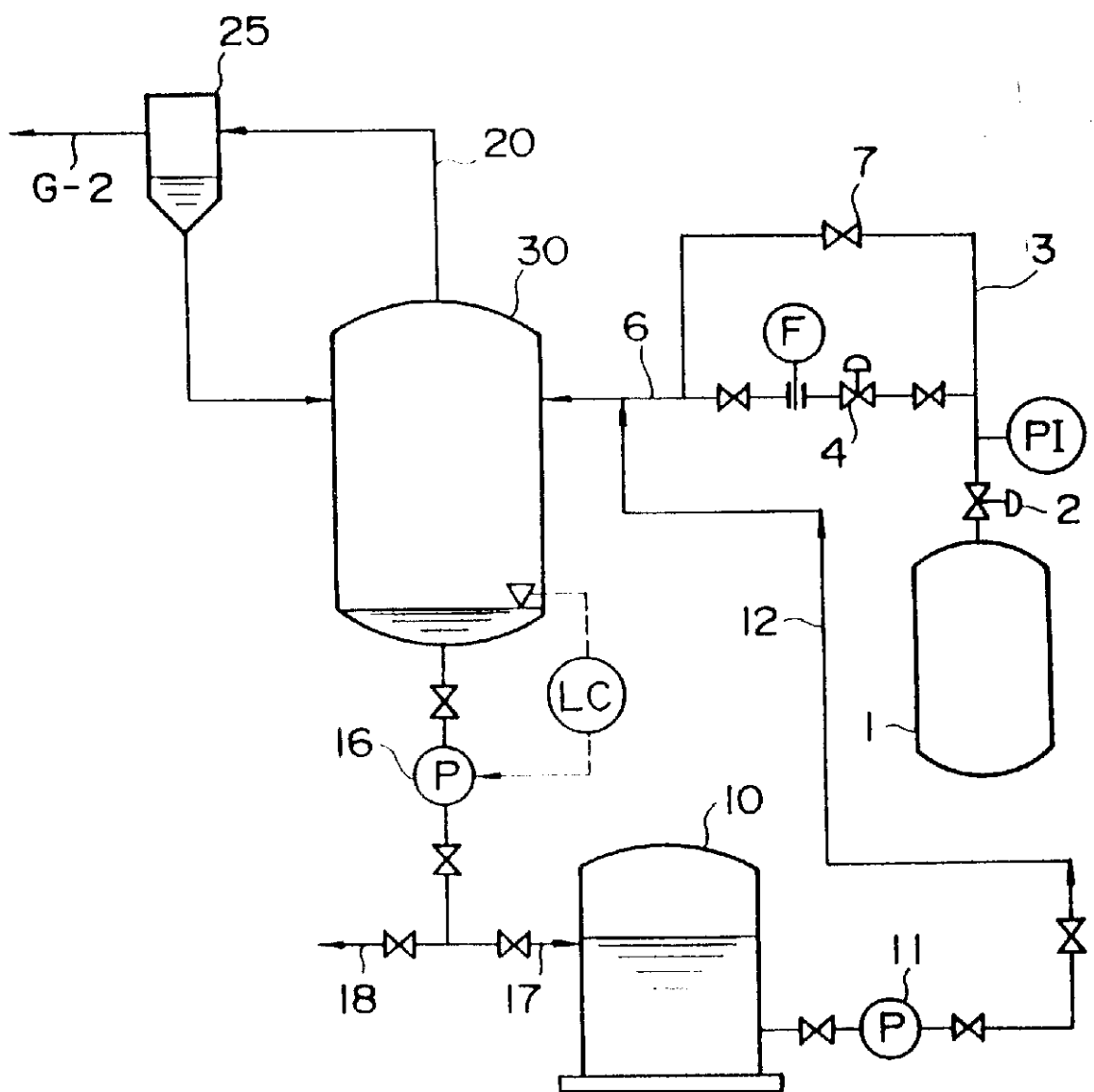
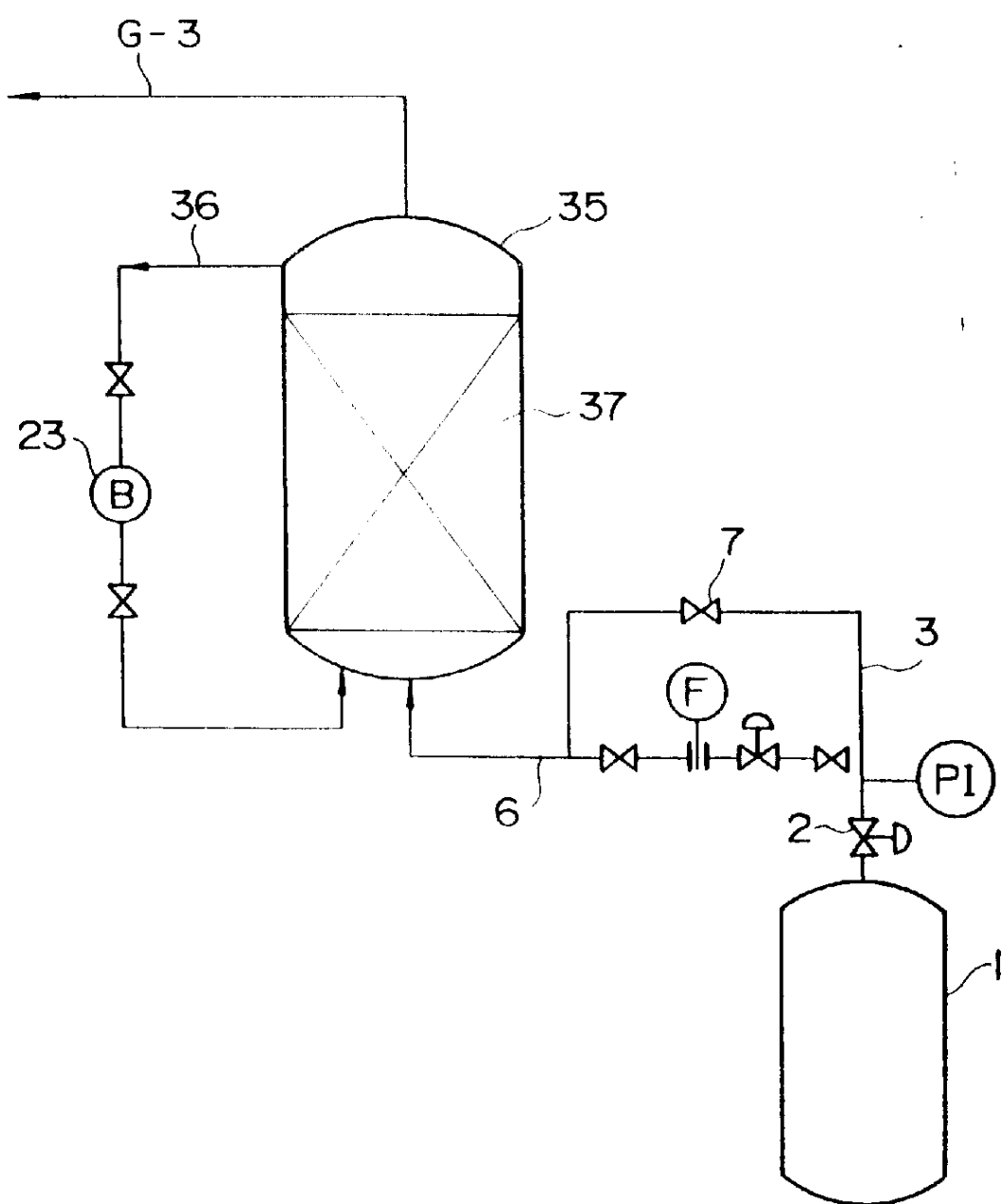


图 6



7

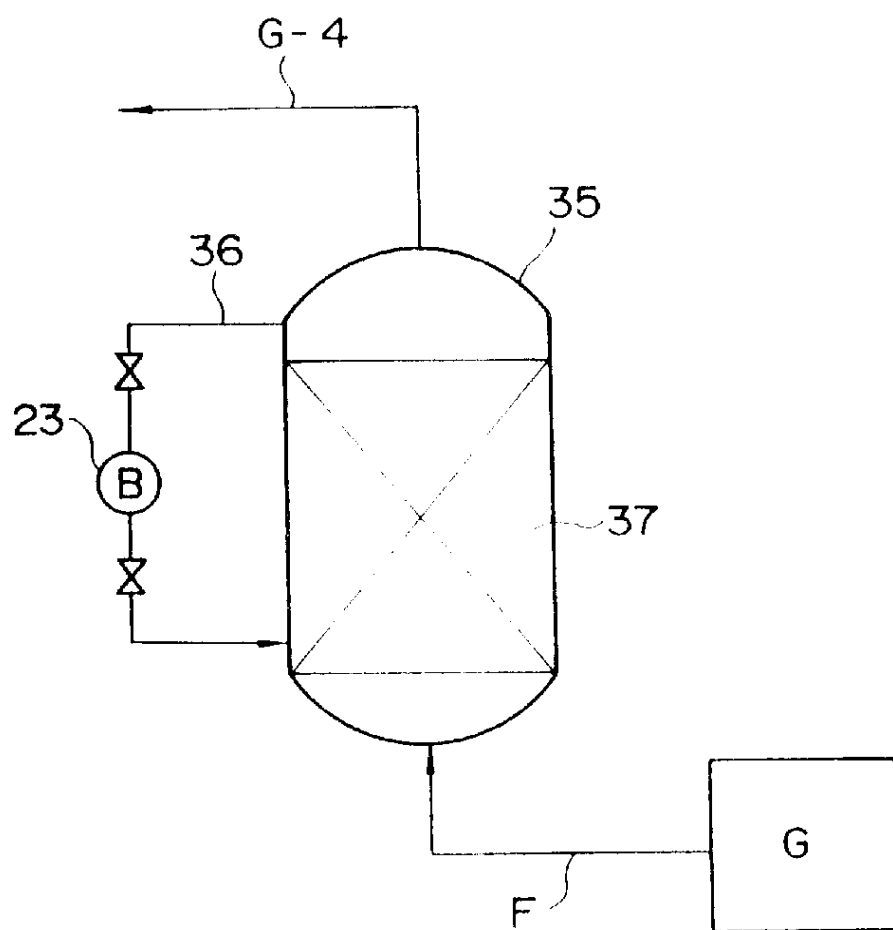


图 8

