



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **328005**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*A01N 37/12 (2006.01)*

*A01N 33/18 (2006.01)*

*A01N 43/78 (2006.01)*

*A01N 47/08 (2006.01)*

*C02F 1/50 (2006.01)*

*C02F 1/72 (2006.01)*

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	20006407	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1999.04.29 PCT/US99/09286
(22)	Inng.dag	2000.12.15	(85)	Videreføringsdag	2000.12.15
(24)	Løpedag	1999.04.29	(30)	Prioritet	1998.06.15, US, 94947
(41)	Alm.tilgj	2001.02.13			
(45)	Meddelt	2009.11.09			
(73)	Innehaver	Nalco Chemical Co, One Nalco Center, Naperville, IL 60563-1198, US			
(72)	Oppfinner	Robert E McCarthy, Durham, NC, US Nancy Casselman, Aurora, IL, US Judy G. LaZonby, Crystal Lake, IL, US			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua , 0306 OSLO			

---

(54)	Benevnelse	<b>Sammensetning for inhibering av vekst av mikroorganismer inkludert per-eddiksyre og et ikke-oksiderende biocid og fremgangsmåte for kontroll derav.</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	20003922 323851 US 5,494,588 US 5,658,467			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse gir en sammensetning og fremgangsmåte for å administrere denne for å inhibere veksten av mikroorganismer. Sammensetningen ifølge foreliggende oppfinnelse inkluderer tilstrekkelige mengder av pereddiksyre og et ikke-oksiderende biocid. Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse inkluderer trinnet å tilsette tilstrekkelige mengder av pereddiksyre (PAA) og det ikke-oksiderende biocidet til industrielle prosessvann.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en sammensetning for å inhibere veksten av mikroorganismer og en fremgangsmåte for å kontrollere veksten av mikroorganismer i industrielle prosessvann.

## 5 Oppfinnelsens bakgrunn

Nærværet av mikroorganismer i vann, spesielt industrielle vann, er en bekymring som aldri slutter for industrielle produsenter. Eksempler på industrielle vann hvor mikroorganismer kan hemme industrielle prosesser inkluderer: kjøletårnvann, gruveprosessvann, matbearbeidelsesvann, papirlagende slurrier, masse- og papirmøllevann, sukkergjenvinningsvann og lignende.

I papirindustrien kan veksten av mikroorganismer i masse- og papirmøllevann ugunstig påvirke ferdige papirprodukter. Mikrobielle liv avhenger av næring, pH og temperatur i et spesielt system. De varme temperaturene og rike karbohydra-  
tinneholdende fluider i papirmaskiner og prosesstrømmer gir ideelle vekstbetingelser for et utall av mikroorganismer. Disse forurensende mikroorganismene er i stand til å forårsake ødeleggelse av pulp, massesammensetning eller kjemiske additiver. Mikroorganismene forårsaker avleiringer som bryter løs og faller inn i papirmassesammensetningen resulterende i kvalitetstap og/eller sluttprodukt effekter slik som hull og flekker. Sluttresultatet er usalgbart  
papir og papir solgt til en lavere verdi. Robertson, The Use of Phase-Contrast Microscopy to Assess and Differentiate the Microbial Population of a Paper Mill, TAPPI Journal, pp. 83 (March 1993).

Nærværet av mikroorganismer innen industrielle vannsystemer resulterer i dannelsen av avsetninger med biologisk opphav på industrielle maskiner. Disse avsetningene gir opphav til korrosjon, brudd, øket nedtid, tapt utbytte, høye kjemikaliekostnader, lukt og dyre avleiringskontrollprogrammer. I papirmølleindustrien, er slimavsetninger rapportert ansvar-

lig for nær 70% av alle brudd, blokkeringer og pumpefeil. Safade, Tackling the Slime Problem in a Paper Mill, PTI, p.280 (September 1988).

5 Slim kan defineres som en "tilvekst eller akkumulering forårsaket av visse mikroorganismer i nærvær av massefiber, fyllstoff, smuss og andre materialer, blandet i ulike forhold, som har variable fysikalske karakteristikker og akkumulerer ved kontinuerlig endrende hastigheter." Id. I de fleste industrielle prosessvann, spesielt masse- og papirmøllesystemer, bidrar sporedannende bakterier og Pseudomonas aeruginosa til slimdannelse. Sistnevnte er mest utbredt i papirmølleslim. Sopp er også en bidragsyter til slimdannelse.

15 Den konvensjonelle fremgangsmåten for å kontrollere mikrobevekst er gjennom anvendelsen av biocider. Biocider blir generelt delt inn i to hovedgrupper: oksiderende og ikke-oksiderende. Disse biocidene virker på mikroorganismene på en av tre måter: enten ved å angripe celleveggen, den cytoplasmiske membranen eller de cellulære bestanddelene. Id. ved 282.

Mens biocider ikke inhiberer mikrobevekst krever økonomiske og miljømessige betraktninger forbedrede metoder. Et problem med anvendelsen av biocider er at høye nivåer av dyre kjemikalier er nødvendig for å kontrollere mikrobevekst.

25 Per i dag har ingen av de kommersielt tilgjengelige biocidene vist en forlenget biocidal virkning. Deres effektivitet blir hurtig redusert som et resultat av eksponering for fysikalske betingelser slik som temperatur eller forbindelse med ingredienser inneholdt i systemet mot hvilke de utvises en affinitet. Dette resulterer i en restriksjon eller eliminering av deres biocidale effektivitet.

Derfor involverer anvendelsen av slike biocider kontinuerlige eller hyppige tilsetninger til papirmøllesystemer. Videre må disse tilsetningene gjøres på flere punkter eller

soner i systemet. Kostnadene av biocidene og arbeidskostnadene involvert er betraktelige.

5 Dessuten er slike kjemikalier svært giftige i mengder kjent for å være krevd for effektiv kontroll av mikrobepopulasjoner. Som et resultat begrenser miljømessige reguleringer mengden biocider som kan kastes trygt i miljøet. Derfor eksisterer et behov for forbedrede fremgangsmåter for å kontrollere veksten av mikroorganismer i industrielle prosessvann.

#### 10 **Oppsummering av oppfinnelsen**

Ifølge foreliggende oppfinnelse kan veksten av mikroorganismer bli inhibert uten anvendelsen av høye nivåer av visse organiske peroksidbiocider slik som pereddiksyre og andre persyrer. Foreliggende oppfinnelse gir en sammensetning for å inhibere veksten av mikroorganismer, som er 15 kjennetegnet ved at den omfatter effektive mengder av pereddiksyre og et ikke-oksiderende biocid valgt fra gruppen bestående av karbonimidindibromid og 1,4-bis(bromacetoksy)-2-buten.

20 Foreliggende oppfinnelse gir også en fremgangsmåte for å kontrollere veksten av mikroorganismer i industrielle prosessvann, som er kjennetegnet ved at den omfatter trinnene å administrere en tilstrekkelig mengde pereddiksyre og en 25 tilstrekkelig mengde ikke-oksiderende biocid valgt fra gruppen bestående av karbonimidindibromid og 1,4-bis(bromacetoksy)-2-buten til det industrielle prosessvannet for å inhibere veksten av mikroorganismene.

30 Foretrukket kan disse prosessvann velges fra gruppen bestående av masse- og papirmølleprosessvann, industrielle kjølevann og gruedriftvann. Fremgangsmåten inkluderer trinnene av å tilsette til vannene tilstrekkelige mengder av en pereddiksyre (PAA) og et ikke-oksiderende biocid. Kombinasjon av pereddiksyren med det ikke-oksiderende biocidet har 35

blitt funnet å forsterke effektiviteten til det ikke-oksiderende biocidet.

### **Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen**

5 Foreliggende oppfinnelse gir under en utførelse for å inhibere veksten av mikroorganismer, hvori mikroorganismene kan inneholde bakterier eller sopp, forbedrede pereddiksyre-sammensetninger og en fremgangsmåte for å administrere de samme til et fluidsysteem. Sammensetningene inkluderer en  
10 tilstrekkelig mengde av en pereddiksyre og et ikke-oksiderende biocid.

Biocidkomponenten i denne oppfinnelsen inkluderer biocider som viser en synergistisk effekt når tilsatt til en fluidstrøm med en pereddiksyre. Eksempler på ikke-oksiderende  
15 biocider inkluderer benzisotiazolin (også kjent som Proxel, tilgjengelig fra ICI), karbonimidin dibromid (også kjent som RH 620, tilgjengelig fra Rohm og Haas), 1,4-bis(bromacetoksy)-2-buten (også kjent som Busan 1210, tilgjengelig fra Buckman Laboratories) og  $\beta$ -brom- $\beta$ -nitrostyren (også  
20 kjent som BNS, tilgjengelig fra Midwest Research Institute). Blandinger av biocider av karbonimidin dibromid og 1,4-bis(bromacetoksy)-2-buten er også antatt innen kravene i oppfinnelsen.

Pereddiksyre kan også oppnås fra et antall kjemiske leverandører. En slik leverandør er FMC Corporation i Philadelphia, Pennsylvania.  
25

Kombinasjonen av pereddiksyre sammen med slike ikke-oksiderende biocider gir et uventet synergistisk forhold. Det synergistiske forholdet er til stede i at den samarbeidende virkningen av den kombinerte pereddiksyren med de  
30 ikke-oksiderende biocidene gir en totalvirkning som er større enn summen av virkningene av biocidet eller pereddiksyren tatt separat.

De optimale mengdene av biocid og pereddiksyre krevd for effektivitet i denne oppfinnelsen avhenger av typen industrielle vann som blir behandlet. I tillegg varierer konsentrasjonen av de kombinerte komponentene stort og kan avhenge av betingelsene slik som temperatur og pH i vannene, og mikrobetallet. Konsentrasjonene kan være så små som 1 vekt-  
5 del per million (ppm) til så mye som 250 ppm. Med hensyn til biocid avhenger de nedre og øvre grensene til den krevde konsentrasjonen vesentlig av det spesifikke biocid eller  
10 kombinasjon av biocider anvendt. I en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse vil sammensetningen omfatte fra omkring 10 til omkring 250 ppm pereddiksyre og fra omkring 1 til omkring 250 ppm av et ikke-oksiderende biocid.

Enda videre, siden de passende biocidene som kan anvendes i foreliggende oppfinnelse ofte oppnås ved ulike anvendbare konsentrasjoner (det vil si aktivitetsnivå), varierer forholdene avhengig det spesielle biocidet kombinert med pereddiksyren.  
15

De følgende biocider, inkludert prosent aktiv av hvert biocid, er eksemplifisert: benzisotiazolin (17% a.i.), karbonimidin dibromid (100% a.i.), 1,4-bis(bromacetoksy)-2-buten (80% a.i.) og  $\beta$ -brom- $\beta$ -nitrostyren (100% a.i.), hvori "a.i." representerer aktiv ingrediens.  
20

Ifølge fremgangsmåten i foreliggende oppfinnelse kan veksten av mikroorganismer inhiberes i industrielle prosessvann, slik som vann i et masse- og papirmøllesystem, kjølevann og gruvevann. Fremgangsmåten omfatter trinnet av å tilsette til vannet pereddiksyren og det ikke-oksiderende biocidet ifølge foreliggende oppfinnelse. I en utførelse er biocidet og pereddiksyren separate komponenter som blir tilsatt til  
30 systemet: foretrukket blir pereddiksyren og det ikke-oksiderende biocidet tilsatt ved et forhold fra omkring 250:1 til omkring 1:25.

I en foretrukket utførelse blir pereddiksyren tilsatt i industrivannet før tilsetningen av det ikke-oksiderende biocidet. Pereddiksyren kan tilsettes ifølge enhver kjent fremgangsmåte som gir den ønskede konsentrasjonen av det samme i vannet.

Etter den kontrollerte tilsetningen av pereddiksyren blir det ikke-oksiderende biocidet så tilsatt til vannsystemet. I en utførelse blir det ikke-oksiderende biocidet tilsatt 30 minutter etter pereddiksyren blir tilsatt til systemet. Lignende pereddiksyretilsetningen kan biocidet tilsettes ifølge enhver kjent fremgangsmåte som gir den ønskede konsentrasjonen av biocidet i vannet.

I en utførelse omfatter fremgangsmåten å tilsette fra omkring 10 til omkring 250 ppm av pereddiksyren og fra omkring 1 til omkring 250 ppm av det ikke-oksiderende biocidet. I en utførelse er biocidet og pereddiksyren til stede i et område fra omkring 1 ppm til omkring 1000 ppm produkt.

Pereddiksyre er en unik oksidant, som utnytter en ulik virkningsmåte enn andre oksidanter. Gitt strukturen av molekylet:



tillater hydrokarbonhalen PAA å penetrere inn i bakteriecellen. Dette muliggjør at molekylet kan avbryte S-S og S-H bindinger både innenfor og utenfor organismen, hvilket dreper mer hurtig og effektivt enn andre oksidanter. Andre oksidanter, slik som HOCl, ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc. penetrerer ikke cellene på en slik måte fordi de ikke har en organisk del for å lette inntreden inn i bakteriecellen.

Pereddiksyre har alltid blitt anvendt i seg selv i høye konsentrasjoner. Fordi det også er et likevektsmolekyl, i at det dissosierer tilbake til utgangsproduktet etter at det er fortynnet, var det aldri forventet å være aktivt ved

lave konsentrasjoner. Imidlertid er dissosiasjonshastig-  
heten mye langsommere enn forventet, hvilket gir en uventet  
synergi med andre biocider når det blir anvendt ved lave  
konsentrasjoner (så lavt som 10 ppm av et 5% produkt eller  
5 0,5 ppm aktiv).

Pereddiksyre har blitt anvendt som steriliserende middel i  
matvareindustrien i mange år, men blir generelt anvendt ved  
høyere konsentrasjoner (10.000 til 100.000 ppm). Inntil ny-  
lig har det ikke blitt anvendt i papirindustrien for kont-  
10 rollen av mikroorganismer i papirmaskinprosessvannet.

En fordel med foreliggende oppfinnelse er at den reduserer  
nivået av dyre kjemikalier nødvendig for å inhibere veksten  
av mikroorganismer. Med tilsetningen av en pereddiksyre i  
vannsystemet er det ikke-oksiderende biocidet effektivt ved  
15 lave doseringer og er, som et resultat, langvarig som  
bevist ved reduksjoner i mikrobetilbakevekst. Den økede  
effektiviteten fjerner behovet for gjentatte tilsetninger  
av biocidet ved multiple punkter i papirproduksjonssyste-  
met.

20 En videre fordel ved foreliggende oppfinnelse er at den gir  
en mer kostnadseffektiv og miljøvennlig fremgangsmåte for å  
behandle mikroorganismer.

### **Eksempler**

De følgende eksempler er tenkt å være illustrative av fore-  
25 liggende oppfinnelse og å vise fagmannen hvordan en lager  
og anvender oppfinnelsen. Eksemplene illustrerer det syner-  
giske forholdet oppnådd med sammensetningene ifølge fore-  
liggende oppfinnelse.

Synergi blir matematisk demonstrert ved den industrielt ak-  
30 septerte fremgangsmåten beskrevet av S.C. Kull et al. in  
Allied Microbiology, vol. 9, pages 538-541 (1961). Som  
anvendt på foreliggende oppfinnelse, er det som følger:

$Q_A$  = ppm av aktiv pereddiksyre alene som produserer et sluttpunkt.

$Q_B$  = ppm av aktivt ikke-oksiderende biocid alene som produserer et sluttpunkt.

5  $Q_a$  = ppm av aktiv pereddiksyre, i kombinasjon med ikke-oksiderende biocid, som produserer et sluttpunkt.

$Q_b$  = ppm av aktivt ikke-oksiderende biocid, i kombinasjon, som produserer et sluttpunkt.

$Q_a / Q_A + Q_b / Q_B = \text{Synergiindeks}$

10 Synergiindeks er

<1, indikerer synergi

=1, indikerer aktivitet

>1, indikerer antagonisme.

15 Følgende testprosedyrer ble anvendt i løpet av eksperimenteringen ifølge foreliggende oppfinnelse.

Prosessvann fra flere papirmøller ble oppnådd for testhensikter. Alikvoter av vann fra hver mølle ble dosert med de indikerte konsentrasjonene av pereddiksyre (5% aktiv oppnådd fra FMC). Etter 30 minutter kontakttid ble de betegne-

20 de konsentrasjoner av ikke-oksiderende biocid tilsatt til alikvotene tidligere dosert med PAA, blandet godt og inkubert ved 37°C i en orbitalrister. Ved de betegnede kontaktider ble hver alikvot prøvetatt for å bestemme det totale antall av mulige organismer i kolonidannende enheter per

25 milliliter (CFU/ml) på trypton glukoseekstrakt (TGE) agar. Et sluttpunkt på 2, 3, 4 eller 5  $\log_{10}$  reduksjon i mulige organismer ble så valgt for å beregne synergi.

Eksempel 1

Synergistisk aktivitet av pereddiksyre og benzotiazolin, også kjent som Proxel, mot mikroorganismer i et papirmølleprosessvann, pH 7,2, blir vist i følgende data.

<u>Biocid (ppm produkt)</u>	<u>5 Timer kontakt</u>	<u>24 Timer kontakt</u>
PAA @ 12,5 ppm	$1,6 \times 10^6$ CFU/ml	$3,9 \times 10^7$ CFU/ml
PAA @ 25 ppm	$2,5 \times 10^5$ CFU/ml	$5,1 \times 10^7$ CFU/ml
PAA @ 50 ppm	$4,2 \times 10^4$ CFU/ml	$3,2 \times 10^6$ CFU/ml
PAA @ 100 ppm	$3,0 \times 10^3$ CFU/ml	$4,0 \times 10^3$ CFU/ml
Proxel @ 25 ppm	$1,0 \times 10^7$ CFU/ml	$1,1 \times 10^6$ CFU/ml
Proxel @ 50 ppm	$8,3 \times 10^6$ CFU/ml	$4,8 \times 10^5$ CFU/ml
Proxel @ 100 ppm	$6,3 \times 10^6$ CFU/ml	$9,0 \times 10^4$ CFU/ml
Proxel @ 200 ppm	$4,3 \times 10^6$ CFU/ml	$9,0 \times 10^4$ CFU/ml
PAA @ 10 ppm pluss		
Proxel @ 25 ppm	$2,1 \times 10^6$ CFU/ml	$7,0 \times 10^5$ CFU/ml
Proxel @ 50 ppm	$2,7 \times 10^6$ CFU/ml	$2,2 \times 10^4$ CFU/ml
Proxel @ 100 ppm	$2,8 \times 10^6$ CFU/ml	$9,0 \times 10^4$ CFU/ml
Proxel @ 200 ppm	$1,8 \times 10^6$ CFU/ml	$8,0 \times 10^3$ CFU/ml
PAA @ 20 ppm pluss		
Proxel @ 25 ppm	$6,2 \times 10^5$ CFU/ml	$6,2 \times 10^4$ CFU/ml
Proxel @ 50 ppm	$5,4 \times 10^5$ CFU/ml	$7,4 \times 10^4$ CFU/ml
Proxel @ 100 ppm	$7,1 \times 10^5$ CFU/ml	$2,7 \times 10^4$ CFU/ml
Proxel @ 200 ppm	$9,6 \times 10^5$ CFU/ml	$3,8 \times 10^4$ CFU/ml
PAA @ 40 ppm pluss		
Proxel @ 25 ppm	$1,8 \times 10^5$ CFU/ml	$1,9 \times 10^4$ CFU/ml
Proxel @ 50 ppm	$1,1 \times 10^5$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
Proxel @ 100 ppm	$2,6 \times 10^5$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
Proxel @ 200 ppm	$7,4 \times 10^4$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
Kontroll	$1,4 \times 10^7$ CFU/ml	$1,2 \times 10^7$ CFU/ml

## 5 Synergiberegning:

Etter 24 timer kontakt ble en 3 log<sub>10</sub> eller større reduksjon oppnådd med:

PAA = 100 ppm

Proxel = 100 ppm

10 PAA = 20 ppm/Proxel = 25 ppm

SI =  $20/100 + 25/100 = 0,45$

Eksempel 2

Synergistisk aktivitet av pereddiksyre og karbonimidin dibromid, også kjent som RH 620, mot mikroorganismer i et papirmølle-prosessvann, pH 7,5, blir vist i følgende data.

<u>Biocid (ppm produkt)</u>	<u>4 Timer kontakt</u>	<u>24 Timer kontakt</u>
PAA @ 12,5 ppm	$5,4 \times 10^6$ CFU/ml	$2,8 \times 10^7$ CFU/ml
PAA @ 25 ppm	$2,1 \times 10^4$ CFU/ml	$7,1 \times 10^6$ CFU/ml
PAA @ 50 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
RH 620 @ 25 ppm	$5,3 \times 10^6$ CFU/ml	$2,6 \times 10^7$ CFU/ml
RH 620 @ 50 ppm	$1,5 \times 10^6$ CFU/ml	$2,7 \times 10^7$ CFU/ml
RH 620 @ 100 ppm	$4,0 \times 10^5$ CFU/ml	$5,6 \times 10^6$ CFU/ml
RH 620 @ 200 ppm	$4,1 \times 10^4$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
PAA @ 10 ppm pluss		
RH 620 @ 25 ppm	$8,6 \times 10^5$ CFU/ml	$2,7 \times 10^7$ CFU/ml
RH 620 @ 50 ppm	$6,0 \times 10^5$ CFU/ml	$2,0 \times 10^7$ CFU/ml
RH 620 @ 100 ppm	$1,5 \times 10^5$ CFU/ml	$5,0 \times 10^3$ CFU/ml
RH 620 @ 200 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
PAA @ 20 ppm pluss		
RH 620 @ 25 ppm	$1,8 \times 10^5$ CFU/ml	$2,1 \times 10^7$ CFU/ml
RH 620 @ 50 ppm	$1,4 \times 10^5$ CFU/ml	$1,7 \times 10^6$ CFU/ml
RH 620 @ 100 ppm	$3,4 \times 10^4$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
RH 620 @ 200 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
Kontroll	$4,4 \times 10^6$ CFU/ml	$1,2 \times 10^7$ CFU/ml

## 5 Synergiberegning:

Etter 24 timer kontakt ble en  $3 \log_{10}$  eller større reduksjon oppnådd med:

PAA = 50 ppm

RH 620 = 200 ppm

10 PAA = 10 ppm/RH620 = 100 ppm

SI =  $10/50 + 100/200 = 0,70$

Eksempel 3

Synergistisk aktivitet av pereddiksyre og 1,4-bis (bromacetoksy)-2-buten(BBB), også kjent som Busan 1210, mot mikroorganismer i et papirmølle-prosessvann, pH 7,4, er vist i følgende data.

<u>Biocid (ppm produkt)</u>	<u>5 Timer kontakt</u>	<u>24 Timer kontakt</u>
PAA @ 12,5 ppm	$6,0 \times 10^5$ CFU/ml	$6,6 \times 10^6$ CFU/ml
PAA @ 25 ppm	$1,7 \times 10^4$ CFU/ml	$1,0 \times 10^6$ CFU/ml
PAA @ 50 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$8,1 \times 10^5$ CFU/ml
PAA @ 100 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
BBB @ 12,5 ppm	$1,5 \times 10^6$ CFU/ml	$5,0 \times 10^6$ CFU/ml
BBB @ 25 ppm	$5,6 \times 10^5$ CFU/ml	$4,2 \times 10^6$ CFU/ml
BBB @ 50 ppm	$1,8 \times 10^5$ CFU/ml	$5,1 \times 10^6$ CFU/ml
BBB @ 100 ppm	$1,4 \times 10^5$ CFU/ml	$2,9 \times 10^6$ CFU/ml
PAA @ 20 ppm pluss		
BBB @ 12,5 ppm	$1,0 \times 10^4$ CFU/ml	$1,0 \times 10^6$ CFU/ml
BBB @ 25 ppm	$7,0 \times 10^3$ CFU/ml	$4,2 \times 10^5$ CFU/ml
BBB @ 50 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$3,1 \times 10^4$ CFU/ml
BBB @ 100 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
PAA @ 40 ppm pluss		
BBB @ 12,5 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$4,0 \times 10^3$ CFU/ml
BBB @ 25 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
BBB @ 50 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
BBB @ 100 ppm	$< 10^3$ CFU/ml	$< 10^3$ CFU/ml
Kontroll	$2,8 \times 10^6$ CFU/ml	$3,6 \times 10^6$ CFU/ml

## Synergiberegning:

Etter 24 timer kontakt ble en 3 log<sub>10</sub> eller større reduksjon oppnådd med:

PAA = 100 ppm

10 BBB = >100 ppm (200)

PAA = 40 ppm/BBB = 12,5 ppm

SI =  $40/100 + 12,5/200 = 0,4625$

Eksempel 4

Synergistisk aktivitet av pereddiksyre og  $\beta$ -brom- $\beta$ -nitro-styren, også kjent som BNS, mot mikroorganismer i et papirmølle-prosesssvann, pH 7,2, er vist i følgende data.

<u>Biocid</u>	<u>4 Timer kontakt</u>	<u>24 Timer kontakt</u>
PAA @ 12,5 ppm produkt	$1,3 \times 10^7$ CFU/ml	$1,7 \times 10^7$ CFU/ml
PAA @ 25 ppm produkt	$3,53 \times 10^6$ CFU/ml	$1,4 \times 10^7$ CFU/ml
PAA @ 50 ppm produkt	$1,5 \times 10^6$ CFU/ml	$7,2 \times 10^6$ CFU/ml
PAA @ 100 ppm produkt	$2,0 \times 10^4$ CFU/ml	$6,8 \times 10^4$ CFU/ml
BNS @ 1,0 ppm a.i.	$7,5 \times 10^6$ CFU/ml	$1,1 \times 10^6$ CFU/ml
BNS @ 2,0 ppm a.i.	$6,8 \times 10^6$ CFU/ml	$4,8 \times 10^6$ CFU/ml
BNS @ 4,0 ppm a.i.	$5,8 \times 10^6$ CFU/ml	$9,0 \times 10^6$ CFU/ml
BNS @ 8,0 ppm a.i.	$3,4 \times 10^6$ CFU/ml	$2,7 \times 10^4$ CFU/ml
PAA @ 20 ppm pluss		
BNS @ 1,0 ppm a.i.	$4,7 \times 10^6$ CFU/ml	$6,5 \times 10^6$ CFU/ml
BNS @ 2,0 ppm a.i.	$3,7 \times 10^6$ CFU/ml	$3,2 \times 10^6$ CFU/ml
BNS @ 4,0 ppm a.i.	$2,7 \times 10^6$ CFU/ml	$3,8 \times 10^5$ CFU/ml
BNS @ 8,0 ppm a.i.	$8,6 \times 10^5$ CFU/ml	$3,1 \times 10^4$ CFU/ml
PAA @ 40 ppm pluss		
BNS @ 1,0 ppm a.i.	$1,6 \times 10^6$ CFU/ml	$1,7 \times 10^6$ CFU/ml
BNS @ 2,0 ppm a.i.	$1,5 \times 10^6$ CFU/ml	$1,8 \times 10^5$ CFU/ml
BNS @ 4,0 ppm a.i.	$6,7 \times 10^5$ CFU/ml	$3,0 \times 10^3$ CFU/ml
BNS @ 8,0 ppm a.i.	$2,3 \times 10^5$ CFU/ml	$4,0 \times 10^3$ CFU/ml
Kontroll	$1,4 \times 10^7$ CFU/ml	$1,2 \times 10^7$ CFU/ml

## 5 Synergiberegning:

Etter 24 timer kontakt ble en 4 log<sub>10</sub> eller større reduksjon oppnådd med:

PAA = 100 ppm produkt (200 ppm)

BNS = >8 ppm a.i. (16 ppm)

10 PAA = 40 ppm/BNS = 4 ppm

SI =  $40/200 + 4/16 = 0,45$

**P a t e n t k r a v**

1. Sammensetning for å inhibere veksten av mikroorganismer,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter effektive mengder av pereddiksyre og et ikke-oksiderende biocid  
5 valgt fra gruppen bestående av karbonimidindibromid og 1,4-bis(bromacetoksy)-2-buten.
  
2. Sammensetning ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden pereddiksyre  
10 spenner fra 10 til 250 ppm og mengden av det ikke-oksiderende biocidet spenner fra 1 til 250 ppm.
  
3. Fremgangsmåte for å kontrollere veksten av mikroorganismer i industrielle prosessvann,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter trinnene  
15 å administrere en tilstrekkelig mengde pereddiksyre og en tilstrekkelig mengde ikke-oksiderende biocid valgt fra gruppen bestående av karbonimidindibromid og 1,4-bis(bromacetoksy)-2-buten til det industrielle prosessvannet for å inhibere veksten av mikroorganismene.
  
- 20 4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det industrielle prosessvannet blir valgt fra gruppen bestående av vann fra et masse- og papirmøllesystem, kjølevann og gruvevann.
  
5. Fremgangsmåte ifølge krav 3,  
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at pereddiksyren og det ikke-oksiderende biocidet blir tilsatt i et forhold fra 250:1 til 1:25.
  
6. Fremgangsmåte ifølge krav 3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden pereddiksyre  
30 tilsatt spenner fra 10 til 250 ppm og mengden av det ikke-oksiderende biocidet spenner fra 1 til 250 ppm.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at mikroorganismene  
inneholder bakterier.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 3,  
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at mikroorganismene  
inneholder sopp.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at pereddiksyren blir  
tilsatt til industrivannet før tilsetningen av det ikke-  
10 oksiderende biocidet.