

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A01N 59/06

A23L 3/3472

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 92115014.8

[45]授权公告日 2000 年 3 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1050030C

[22]申请日 1992.12.16 [24]颁证日 1999.12.3

[21]申请号 92115014.8

[30]优先权

[32]1991.12.16 [33]JP [31]352698/1991

[73]专利权人 海保株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 石岛一郎

[56]参考文献

JP55144873A 1980.11.12 A23L3/34

JP602059202A 1987. 3.14 A01N59/06

JP60214716A 1985.10.28 A01N59/06

JP63198962A 1988. 8.17 A23L3/34

审查员 谢 妍

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 杀菌剂的制备方法以及食品的保鲜方法

[57]摘要

一种杀菌剂,含有通过对一种牡蛎进行烧成而得到的氧化钙型烧成物以及/或者作为它的水合物的氢氧化钙型烧成物。

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

权 利 要 求 书

1. 一种制备杀菌剂的方法, 所述杀菌剂包含(a)一种烧成物, 它主要含有氧化钙, (b)一种主要含氢氧化钙的水合产物, 所述方法包括对牡蛎贝壳进行烧成以产生烧成物, 并通过使烧成物与水接触而使部分烧成物发生水合, 其中烧成物的烧成温度是 600—1200°C, 烧成时间为 15—60 分钟。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中(a)与(b)的重量比为 3: 7 至 7: 3。
3. 根据权利要求 1 的方法, 其中烧成物(a)和水合产物(b)都具有 74 μ m 或以下的平均粒度。
4. 根据权利要求 1 的方法, 其中烧成物(a)的第一部分通过在 750—850°C 的温度下烧成而制得, 烧成物(a)的第二部分通过在 1000—1150°C 的温度下烧成而制得。
5. 一种抑制食品中细菌生长的方法, 其中包括向食品中加入一种杀菌剂, 该杀菌剂包含(a)一种烧成物, 它主要含氧化钙, 并由对牡蛎贝壳进行烧成而制得, 和(b)一种主要含氢氧化钙的水合产物, 它由对牡蛎贝壳进行烧成再进行水合而制得, 其中烧成物的烧成温度是 600—1200°C, 烧成时间为 15—60 分钟。
6. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述加入是通过将所述食品与所述杀菌剂的水溶液或水分散液相接触来进行的。
7. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述加入是通过将所述杀菌剂与所述食品相混合来进行的。
8. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述的细菌选自鼠伤寒沙门氏菌、肠炎沙门氏菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌中的至少一种。

说 明 书

杀菌剂的制备方法以及食品的保鲜方法

本发明涉及一种杀菌剂以及食品的保鲜方法。

在各种食品、涂料以及浆糊等的工业制品中，人们可看到有霉变产生。然而，在这些食品及工业制品产生霉变的情况下，其商品价值会受到显著损害，在多数场合下不得不作废弃处理。此外，即使不发生霉变，因为有害微生物的繁殖，同样地商品的价值也会受到明显的损害，因而也不得不根据情况对商品作废弃处理。例如，在食品中，因细菌的繁殖会产生食品中毒的问题。

至今为止，作为一种对人体有较好的安全性并适用于食品的杀菌剂，主要有乙醇、次氯酸盐以及烯丙基异硫氰酸盐。但是，因为乙醇是一种可燃性液体，在处理上存在着一定的难度。次氯酸盐则存在着会产生难闻的氯臭之缺点。然而，烯丙基异硫氰酸盐则不但会产生强烈的刺激性臭味，还会在水中分解而产生难闻的臭味。

本发明的主要目的是要提供一种不但对人体具有安全性以及处理上具有方便性、而且不会产生难闻臭味的杀菌剂。

本发明的其他目的是要提供一种食品的保鲜方法。

本发明的发明人为了开发出一种不但对人体具有安全性以及在处理上具有方便性、而且在使用时不会产生难闻臭味的杀菌剂，进行了锐意的研究，结果意外地发现，一种牡蛎(oyster)贝壳的烧成物具有优异的杀菌性，还发现，用它处理过的食品具有优异的鲜度。

所以，根据本发明则提供了一种由氧化钙型烧成物（经过对牡蛎贝壳进行烧成后而得到的）以及/或者作为其水合物的氢氧化钙型烧成物所组成的杀菌剂。

此外，根据本发明还提供了一种通过使上述烧成物被包含在食品中

而实现的一种食品的保鲜方法。

再者，根据本发明还提供了这样一种食品的保鲜方法，其特征是使食品与含有上述烧成物的水溶液或水分散液相接触。

本发明说明书中所指的杀菌作用是指抗微生物作用 (antimicrobial action)，除了杀菌作用 (germicide action) 本身之外还包括静菌作用 (germistatic action)。此外，在菌类 (germ) 中则包括细菌 (bacteria)、霉菌 (fungi)、孢子 (spore)、藻类 (alga) 以及其他有害微生物。

本发明的杀菌剂由牡蛎 (Oyster 或 Ostracea) 贝壳的烧成物组成。作为牡蛎贝壳的，可列举出从依他勃牡蛎 (Ostrea)、马牡蛎 (Crassostrea) 以及凯牡蛎 (Saxostrea) 等牡蛎中得到的贝壳。为了从这些牡蛎贝壳获得烧成物，则必须在 600℃ 以上、最好是在 900~1200℃ 的温度条件下对这类贝壳进行烧成。作为烧成时的气相环境，通常是采用空气，但也可以采用氮气、氩气等不活性气体。烧成时间，通常为 15~60 分，最好为 20~45 分。作为烧成的方法，最好是把牡蛎贝壳作为电阻体来使用，在牡蛎贝壳中通入电流从而使之发热 (Joule's heat)，于是利用这种热来实现对贝壳的烧成。

经过如上所述的那样对贝壳进行烧成之后，贝壳中的有机物则受到热分解而被除去，于是可获得一种白色以至灰色状的白色生成物。这种烧成物经过粉碎可制得所需粒度的粉体。烧成物的主要成分是氧化钙，Ca: 60~80 wt %、最好为 65~75 wt %，作为其他微量成分的是，镁: 3000~6000 wt ppm，最好为 3500~5500 wt ppm，铁: 350~650 wt ppm，最好为 400~600 wt ppm，磷: 100~300 wt ppm，最好为 150~250 wt ppm，钾: 40~150 wt ppm，最好为 50~100 wt ppm，钠: 0.5~10 wt ppm，最好为 1~5 wt ppm，重金属: 0.5~5 wt ppm，最好为 1~3 wt ppm。该烧成物的饱和水溶液之 pH 约为 12~13 之范围。

本发明的贝壳烧成物是以粉末形态的制品被处理的，其平均粒径为 $4\mu\text{m}$ (200目) 或以下，最好为 $43\mu\text{m}$ (325目)。

本发明的贝壳烧成物通过使之吸收水，进而使之至少一部分作为水合物形态的制品得到处理。这种水合物是以氢氧化钙为主体的。

按照本发明，杀菌剂是一种复合的烧成物，它包含上述氧化钙型的烧成物与氢氧化钙水合物型的烧成物的混合物。仅仅是氧化钙型的烧成物，由于其碱度强，此外吸湿性也比较高，因此在处理上较为困难。然而，通过混入氢氧化钙型的烧成物，这类问题就不再存在了。氧化钙型的烧成物与氢氧化钙型的烧成物之混合重量比为 $3/7 \sim 7/3$ ，最好为 $4/6 \sim 6/4$ 之范围。

此外，根据本发明，较为有利的是使用二种烧成物的混合物，其中一种是在 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 、最好是在 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 的低温下经烧成而得到的烧成物，另一种是在 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、最好是在 $1000 \sim 1150^\circ\text{C}$ 的高温下经烧成而得到的烧成物。低温烧成物与高温烧成物其性状上差异相当大，低温烧成物之碱度要比高温烧成物低，在处理上也更为容易，因此，通过把二者混合，就可获得容易处理的制品。低温烧成物与高温烧成物的混合重量比为 $3/7 \sim 7/3$ ，最好为 $4/6 \sim 6/4$ 。

包含氧化钙型烧成物和氢氧化钙型烧成物的复合的烧成物构成了本发明的杀菌剂（以下，有时也称为本发明烧成物）。应该理解，根据本发明，所述烧成物意指氧化钙型烧成物和/或氢氧化钙型烧成物，除非另有指明或该术语不引起任何误解。本发明的烧成物中，根据需要可添加作为增量剂的、对食品为无害的添加物，例如二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钙以及它们的水合物，还可添加碳酸镁、碳酸钙等的无机化合物之粉末。此外，还可添加通过对贝壳进行干燥和粉碎而获得的碳酸钙型贝壳的粉碎物。这些添加物可按照每100重量份的本发明烧成物时为 $10 \sim 400$ 重量份、最好为 $50 \sim 200$ 重量份的比例进行添加。

本发明的烧成物具有优异的杀菌作用。然而，本发明的烧成物具有

优异的杀菌作用这件事本身则是本发明的发明人首次发现的意外事实。在目前，至于为什么本发明的烧成物具有优异的杀菌作用，其理由还尚未明了，但可认为是贝壳中所含的微量金属在赋予杀菌作用方面起了一些影响。另外，本发明的烧成物可以粉末、水溶液或水分散液的形式加以使用。

本发明的烧成物除了作为食品用的杀菌剂之外，也可以被有效地用作工业用杀菌剂以及医疗用杀菌剂。

本发明的烧成物可以被有效地用作食品的保鲜剂。在把本发明的烧成物作为食品的保鲜剂来使用时，则需把它混合分散在食品中，或者是使食品与本发明烧成物的水溶液或水分散液相接触。在这些水溶液以及水分散液中可根据需要适量加入乙醇、异丙醇、丙三醇、聚乙二醇、聚丙二醇、糖醇等的醇类。在把本发明的烧成物添加入水中从而作为水溶液或水分散液进行使用的时候，本发明烧成物的水中浓度为0.01重量%，最好为0.1重量%以上，其上限虽然没有特别的制约，但一般是在30重量%以下。在本发明中以烧成物的浓度为0.05~10重量%、最好为0.1~5重量%的水溶液或水分散液的形式进行使用是最为理想的。

本发明的烧成物可适用在各种食品中。本说明书中所指的食品包括液状或固体状的加工食品、家畜类的生肉、鱼类及其生肉、贝壳类的肉体、蔬菜类、根菜类以及果实类等。

在把本发明的烧成物使用到液状或固体状的加工食品中去时，可使本发明烧成物混合分散在这类加工食品之中。此时，本发明烧成物在食品中的含量为0.05~10重量%，最好为0.1~5重量%。另外，也可在加工食品的表面喷淋本发明烧成物水溶液或水分散液，从而对附着在食品表面的有害微生物作杀菌处理，于是可使食品保护在一个高的鲜度上。

在把本发明的烧成物用到家畜的肉类、鱼类及其生肉、贝壳的肉体、蔬菜类、根菜类以及果实类等的生鲜食品中去时，本发明烧成物则是以烧成物浓度为0.05~10重量%、最好为0.1~5重量%的水溶液或

水分散液的形态与上述生鲜食品进行接触的。作为该场合的接触方法，可以把这些生鲜食品浸渍在烧成物的水溶液或水分散液中，也可以在生鲜食品表面喷淋烧成物的水溶液或水分散液。

在把本发明的烧成物使用到已浸渍在水溶液中的食品（例如，浸渍在盐水中的贝类的肉体以及浸渍在调味液中的鱼卵等）上时，本发明烧成物可被添加在这类水溶液中。此时，水溶液中烧成物的浓度为50 wt ppm ~1 重量%、最好为100 ppm ~0.5 重量%。

本发明的烧成物，借助其优异的杀菌作用，已被用作食品用、工业用以及医疗用的杀菌剂。此外，本发明的烧成物还可被有效地用作食品的保鲜剂。通过把本发明烧成物作为保鲜剂使用在食品上，可以制止附着在食品上的有害微生物的繁殖，或通过杀菌作用，使食品免受腐烂，从而达到保持高鲜度的目的。

实施例 1

借助焦耳热在大约1100℃温度下对天然马牡蛎(*Crassostrea gigas*)的壳加以烧成，然后把所得的烧成物粉碎成微粒子（通过350 目的颗粒：90 wt %以上）。如此获得的粉体是以氧化钙为主体的物质，其元素分析的结果为如下所示。

Ca: 68 wt %, Mg: 489 mg /100 g,

Fe: 47 mg /100 g , P : 10 mg /100 g ,

重金属: 2.1 wt ppm, 钾: 7 mg /100 g,

钠: 2 mg /100 g。

此外，上述烧成物的饱和水溶液之pH为12.4。

实施例 2

供助高压釜加热分别对下述组成的琼脂(Agar)培养基和烧成物 A 进行灭菌处理。

(琼脂培养基)

牛肉提取物: 3重量份

胨: 5重量份

琼脂: 15重量份

此后, 在大约40~50℃的温度下把烧成物 A以0.5 wt% 浓度均匀地添加分散在上述琼脂培养基中, 再把该分散液的大约20ml 加在壳体中进而使之固态化。

接着, 在壳内的琼脂培养基表面均匀地涂布含有以下所示的、接种用菌的生理食盐水, 之后封闭该壳体。

(接种用菌)

菌 (I) : 肠炎沙门氏菌

菌 (II) : 大肠杆菌

以后, 使上述壳体在37℃的温度下保持一定的时间, 最后对琼脂培养基的菌数进行了测定, 其结果显示在表 1。

表 1

添加剂	菌 (I) 的菌数 (个数/g)			菌 (II) 的菌数 (个数/g)		
	初发	3天后	7天后	初发	3天后	7天后
烧成物 A	2.5×10^4	0.1	12	4.0×10^4	0.1	14
—	2.5×10^4	$>10^5$	—	4.0×10^4	$>10^8$	—

实施例 3

除了使用表 2 所示的各种接种用菌并且使烧成物 A 的添加量作了种种变化之外, 其他均与实施例 2 同样地进行了实验。此情况下的培养实验为: (i) 10℃下进行了二星期以及(ii) 37℃下进行了48个小时。该培养实验结束后, 对培养物中的菌数作了测定。

此后, 根据如此获得的许多数据, 对各种菌而言的烧成物 A 的最少发育阻止浓度(MIC) (Minimum Inhibitory Concentration) 进行了调

查，其结果如表 2 所示。

表 2

接种用菌	MIC (wt %)	
	10℃、2 星期	37℃、48 小时
鼠伤寒沙门氏菌	0.25	0.1
肠炎沙门氏菌	0.25	0.1
大肠杆菌	0.25	0.1
金黄色葡萄球菌	0.15	0.1
枯草芽孢杆菌	0.15	0.1

实施例 4

在牡蛎肉与水的混合物1000g(牡蛎肉湿重: 700g、水300g) 中添加并分散由实施例 1 所获得的粉末烧成物 (以下称为烧成物A) 0.2g 或 0.5g, 然后把它放入塑料袋从而形成包装体。此外, 为了进行比较制作了另一个包装体 (用同样的方法), 所不同的只是没有添加烧成物 A。

按如上方法制得的包装体被保持在10℃以下的温度中, 于是测定当天、第 1 星期以及第 2 星期时的一般生菌数 (按照「食品卫生检查指针 I」进行了测定)。其结果如表 3 行示。

表 3

烧成物 A 的添加量 (g/kg)	一般生菌数 (个数/g)		
	当天	第1 星期	第2 星期
无添加	1.9×10^4	4.9×10^4	1.5×10^9
0.2	3.1×10^3	2.2×10^3	9.0×10^3
0.5	1.3×10^3	2.0×10^3	6.0×10^3

实施例 5

除了使用含有海藻的面条1000g 以外, 其他均按照与上述实施例 4 同样的方法进行了实验, 其结果表示在表 5。

表 5

烧成物 A 的添加量 (g/kg)	一般生菌数 (个数/g)		
	当天	第1 星期	第2 星期
无添加	1.3×10^6	1.9×10^7	1.1×10^8
0.2	2.2×10^3	6.0×10^3	1.5×10^4
0.5	1.6×10^3	4.2×10^3	6.7×10^3

实施例 6

在10kg 的原料麦粉中添加30g 烧成物 A, 然后对由该原料制得的面条、乔麦面以及拉面, 进行了保鲜试验。此时, 各试料被装入塑料袋并被保持在10℃ 的温度下。其结果如表 6 所示。

然而, 在表 6 中, 面条 A 为生面条, 面条 B 为煮过的面条, 乔麦面 A 为生乔麦面, 乔麦面 B 为煮过的乔麦面。

表 6

试 料	烧成物 A 的添加量 (g/10kg)	一般生菌数 (个数/g)		
		当天	第3 天	第6 天
面条A	—	6.7×10^5	5.4×10^6	1.5×10^8
面条B	—	1.2×10^5	8.6×10^6	4.9×10^8
面条A	30	1.5×10^4	2.8×10^4	4.3×10^4
面条B	30	1.6×10^3	9.3×10^5	1.8×10^7
荞麦面A	—	3.4×10^6	7.6×10^6	1.3×10^8
荞麦面B	—	1.3×10^5	1.9×10^5	9.0×10^8
荞麦面A	30	2.3×10^4	4.3×10^5	3.5×10^6
荞麦面B	30	4.2×10^3	—	1.1×10^5
生拉面	—	5.4×10^4	6.8×10^4	3.6×10^5
生拉面	30	6.0×10^2	4.2×10^3	5.7×10^4

实施例 7

在含有香草的冰淇淋中添加烧成物 A 0.1 wt%，在 0℃ 以下的温度下把它保存了 10 天，然后就其一般细菌数 (个数/g) 进行了测定，其细菌数为 300 个/g 以下。

另一方面，为了进行比较，按照与上述同样的方法作了保存 (所不同的只是没有添加烧成物 A) 的、含有香草的冰淇淋中的一般细菌数也被作了测定，其结果为 830 个/g。

实施例 8

对黄瓜整个地 (不切断) 作水洗后，放在含有 0.5 wt% 烧成物 A 的水溶液中，于室温条件下进行 2 小时的浸渍，然后测定了它的一般细菌数，其细菌数为 2.7×10^3 个/g。

另一方面，为了进行比较，把水洗过的黄瓜放入不含有烧成物 A 的

水中，于室温条件下进行了 2 小时的浸渍，然后测定了其一般细菌数，该细菌数为 1.6×10^6 个/g。

实施例 9

对切小了的卷心菜作水洗之后，放入含有 0.5 wt% 烧成物 A 的水溶液中，于室温条件下进行 2 小时的浸渍，然后测定了其一般细菌数，该细菌数为 9.8×10^3 个/g。

另一方面，为了进行比较，把切小了的卷心菜作水洗后放入不含有烧成物 A 的水中，于室温下进行 2 小时的浸渍，然后测定了其一般细菌数，该细菌数为 1.1×10^6 个/g。

实施例 10

制做炒蛋时，添加烧成物 A 0.2 wt%。把做成的炒蛋放在 5℃ 下保存了 7 天后，其一般细菌数为 100 个/g。于是可肯定通过添加烧成物 A 可以把炒蛋保持在一个高的鲜度上。

实施例 11

把墨鱼放入含有 0.2 wt% 烧成物 A 的水溶液中，于 5℃ 下保存了 7 天，然后测定了其一般细菌数，该细菌数为 30 个/g。

另一方面，为了进行比较，把墨鱼放入不含有烧成物 A 的水中，于 5℃ 下保存了 7 天。然后测定了其细菌数，该细菌数为 1.2×10^8 个/g。

实施例 12

把一般细菌数为 100 个/g 以下的海蜇浸渍在含有 0.2 wt% 烧成物 A 的水溶液中，于 5℃ 下保存了 7 天。然后测定了其一般细菌数，该细菌数为 100 个/g 以下。于是可以肯定，通过对烧成物 A 的使用，海蜇可以被保持在一个高的鲜度上。