

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3669080号  
(P3669080)

(45) 発行日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(24) 登録日 平成17年4月22日(2005.4.22)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

A23L 3/3535

A23L 3/3535

A23L 3/3454

A23L 3/3454

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-271498

(22) 出願日

平成8年9月19日(1996.9.19)

(65) 公開番号

特開平10-84926

(43) 公開日

平成10年4月7日(1998.4.7)

審査請求日

平成15年9月10日(2003.9.10)

(73) 特許権者 599125892

福博綜合印刷株式会社

福岡県福岡市博多区堅粕3-16-36

(74) 代理人 100085202

弁理士 森岡 博

(72) 発明者 岡田 徹

兵庫県加古川市加古川町美乃利688-3

(72) 発明者 倉成 賢治

福岡県福岡市城南区茶山6丁目16番25

号

審査官 鈴木 恵理子

(56) 参考文献 特開平08-084577 (JP, A)

特開昭62-168540 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鮮度保持剤及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イソチオシアノ酸化合物及びこれを担持するポリエチレンオキサイド架橋物の水性ゲルからなる鮮度保持剤。

【請求項2】

イソチオシアノ酸化合物、界面活性剤及び水を混合溶解し、この混合物をポリエチレンオキサイド架橋物と混合してゲルを得ることを特徴とするゲル状鮮度保持剤の製造法。

【請求項3】

フィルム又はシート状の請求項1の鮮度保持剤。

【請求項4】

イソチオシアノ酸化合物がイソチオシアノ酸アリル、わさび抽出物及びからし抽出物から選ばれた少なくとも1種の成分である請求項1の鮮度保持剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

本発明は低温下で長期間にわたり、肉、魚、野菜などの食品の鮮度を保持することのできる鮮度保持剤に関する。また、本発明は食品包装内の湿度を適切に保持することのできる鮮度保持剤に関する。

【0002】

わさびやからしに含まれるイソチオシアノ酸アリルは( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NCS}$ )は、病原菌の繁殖を

抑制し、特に食中毒菌である大腸菌、黄色ブドウ球菌、プロテウス属菌、腸ビブリオ菌に対する抗菌力を有しており、魚肉類、畜肉類の鮮度保持剤として有用である。イソチオシアノ酸アリルは、さらに野菜、果実等の老化ホルモンとして知られるエチレンの発生を抑制し、野菜、果実の老化を防ぐため、これらの鮮度保持剤としても有用である。また、イソチオシアノ酸アリルを主成分とするわさび抽出物、からし抽出物は食品添加物として認められており、安心して食品と共に用いることができる。

#### 【0003】

このようなイソチオシアノ酸化合物は水に難溶性で揮発性の高い液体であるため、紙状物や鉛物等の担体に含浸させて食品と共に包装容器、包装袋内に入れ、鮮度保持剤とするも試みもなされている。しかしながら、かかる方法では、イソチオシアノ酸アリルが担持体から速やかに揮発し1~2日で鮮度保持の効果はなくなる。食品の鮮度を保持するためには有効成分の揮散が安定し適度の濃度(2~3ppm)が長期にわたり維持される必要がある。

10

#### 【0004】

また、他の鮮度保持剤としては、イソチオシアノ酸アリルを水性ゲルに含有させた冷蔵庫用の製品や、フィルム状、あるいは粉末を小袋に充填して弁当用とした製品なども知られている。

#### 【0005】

しかしながら、鮮度保持を必要とする商品は様々であり、しかも輸送時間、食品の包装形態、貯蔵方法などの条件が大きく異なり、鮮度保持剤に求められる性能は極めて幅が広い。例えば、食品の低温保存は、一般に冷蔵室(+5~0)保存と冷凍室(-10以下)保存とに区分される。本発明者らは、先に冷蔵庫用の水性ゲル鮮度保持剤として、イソチオシアノ酸化合物をカラギーナン、ジュランガム等の天然粘質多糖類を用いたゲルに担持した鮮度保持剤を提案した(特開平8-84577号)。この鮮度保持剤は冷蔵室内などでは長期にわたり優れた鮮度保持効果を有するが、より低温の冷凍室で用いるとゲル中の水分が凍結し、イソチオシアノ酸化合物の揮散が充分でない。

20

#### 【0006】

##### 【発明の目的及び概要】

本発明の第1の目的は、冷凍庫などの低温下においても長期にわたり、イソチオシアノ酸化合物による食品の鮮度保持をはかることのできる鮮度保持剤を提供することにある。また、本発明の第2の目的は水分の比較的多い食品包装内の湿度を適切に保持し高い鮮度保持効果を有する鮮度保持剤に関する。

30

#### 【0007】

本発明者らは前記の課題について鋭意研究を行った。その結果、わさび抽出物、からし抽出物あるいはイソチオシアノ酸アリルなどのイソチオシアノ酸化合物をポリエチレンオキサイド架橋物を用いてゲル化させることにより前記課題を解決し得るとの知見を得て本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

本発明は、イソチオシアノ酸化合物及びこれを担持するポリエチレンオキサイド架橋物の水性ゲルからなる鮮度保持剤及びその製造法を提供するものである。また、本発明はこのようなゲルからなるフィルム又はシート状の鮮度保持剤を提供するものである。

40

#### 【0009】

なお、低温における水分の凍結を避けるためアルコール類を多量に添加して氷点降下により凍結を防止した場合は、鮮度保持剤のゲルが不安定となり好ましくない。従来、冷蔵庫のような低温下において、からし抽出物、わさび抽出物又はその主成分であるイソチオシアノ酸アリルを保持し、その内部濃度を適当量に長期に恒って保持し食肉類、魚肉類、野菜等の鮮度を保つことのできる鮮度保持剤は得られなかった。

#### 【0010】

また、本発明のシート状の鮮度保持剤は、生肉、生野菜等の水分の多い食品の包装内に用いた場合、包装内の湿度を適度に保持するため、イソチオシアノ酸アリルをシート状や粉

50

末状の小袋に詰めた従来の鮮度保持剤に比較して、特に優れた鮮度保持効果を有する。

【0011】

【発明の詳細な開示】

さらに本発明をより具体的に説明する。

【0012】

(i) イソチオシアノ酸化合物

本発明の鮮度保持剤の有効成分であるイソチオシアノ酸化合物としては、イソチオシアノ酸アリル、イソチオシアノ酸ブチルおよびその誘導体、並びにこれらの混合物が挙げられ、特にイソチオシアノ酸アリルが好ましい。また、これらイソチオシアノ酸化合物は天然品、合成品のいずれであってもよい。さらに、これらを有効成分として含有するわさび抽出物、からし抽出物であってもよい。

10

【0013】

イソチオシアノ酸化合物のゲル組成物中における配合量は、0.1～10重量%であり、好ましくは0.2～8重量%である。配合量がこれより少ないと、鮮度保持効果が充分でなく、一方、これより多いと安定で良好なゲルが得られずに離水を生じ好ましくない。

【0014】

(ii) ポリエチレンオキサイド架橋物

水性ゲルの担持体としては、ポリエチレンオキサイド架橋物が用いられる。かかる樹脂は熱可塑性で、高い吸水性(親水性)を有すると共にノニオン性であり、その物性として、吸水能：純水又は生理食塩水20～40倍、人工海水20～35倍；M<sub>I</sub> 1～5(190、2,160g)；流動開始点70～120(フロー・テスター、1mm × 1mm L, 50kg/cm<sup>2</sup>)；分解温度約170(空気中)、約300(窒素雰囲気)が挙げられる。本発明鮮度保持剤において、ゲルを形成する担持体として適するこのような市販樹脂の代表的なものとして、例えばアクアコーカ(住友精化(株)製)などが挙げられる。かかるポリエチレンオキサイド架橋物の使用量は、ゲル全量に対して5～40重量%であり、好ましくは10～30重量%である。配合量がこれより少ないと安定なゲルが得られず、一方、これより配合量が多いとゲルが硬すぎ有効成分の揮散量が少なく鮮度保持効果が低い。

20

【0015】

(iii) アルコール

本発明の鮮度保持剤にはアルコールを加えるのが好ましい。アルコールを加えることによりゲルの冰点を降下させ凍結防止をはかる。このようなアルコールとしては、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが用いられてよい。これらアルコールの配合量はゲル全量に対して50重量%以下、好ましくは10～40重量%である。

30

【0016】

(vi) 他の成分

本発明の鮮度保持剤には、さらに、イソチオシアノ酸化合物及び水との相溶性に優れた界面活性剤を加えてもよい。かかる界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタン、グリセリン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤；ココアミドプロピルベタイン、カルボキシメチル-N-ドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどの両性界面活性剤；を用いることができる。これらのうち、特にココアミドプロピルベタインが好ましい。これら界面活性剤の使用量は、ゲル全量に対して0.1～10重量%、好ましくは1～8重量%である。

40

【0017】

また、必要に応じて天然多糖類であるキサンタンガム、タマリンド種子多糖類、グアーガムなど公知のゲル化剤をさらに併用してもよい。これらゲル化剤の使用量はゲル全体の重量に対して、1～20重量%、好ましくは1～4重量%である。

【0018】

(ゲルの製造)

50

本発明の水性ゲル組成物を製造するには、例えば、イソチオシアノ酸化合物と水、さらに必要に応じてアルコール、界面活性剤を混合、溶解する。ついで、この溶液をポリエチレンオキサイド架橋物と混合すると、ポリエチレオキサイド架橋物が膨潤し、イソチオシアノ酸化合物の徐放性を備えた水性ゲル組成物が得られる。かかる操作は室温で行うことができ、必要に応じて若干の加温、冷却を行ってもよい。

【0019】

熱可塑性樹脂であるポリエチレンオキサイド架橋物を用いたゲル状の本発明の鮮度保持剤は、イソチオシアノ酸化合物との相溶性に優れ、長期にわたってイソチオシアノ酸化合物を揮散し続ける。また、イオン性物質、アルコール類を多量に加えてもその吸水性に大きな変化はない。これらの物質を添加して氷点降下を起こさせ、冷凍室に置いても安定な水性ゲルが得られ、約2カ月以上にわたって一定のイソチオシアノ酸化合物を揮散する。

10

【0020】

(シート状の鮮度保持剤)

前記のゲルの製造に用いたと同様のイソチオシアノ酸化合物を含む溶液を調製する。この溶液をフィルム又はシート状(厚さ10~250μm)に成形したポリエチレンオキサイド架橋物に含浸させて膨潤シートを製造する。このシートは吸水性を有し、特に各種の不織布を用いてサンドウィッチ状に貼り合わせた複合シートとすると、イソチオシアノ酸化合物の揮発性が一層制御されると共に、食品包装の内部に食品と共に用いた場合、水分を調整することができる。このようなシート状の鮮度保持剤は、優れたドリップ吸収作用を備えている。このように、なま物の水分活性を調節することによって、イソチオシアノ酸アリルの鮮度保持効果が一層高くなる。

20

【0021】

【実施例】

つぎに本発明を実施例にもとづきさらに具体的に説明する。

【0022】

[実施例1]

イソチオシアノ酸アリル1g、エタノール30g、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル3g及び水46gを混合して完全に溶解した。この混合溶液を、室温下、プラスチック容器(100cc)に入れたポリエチレンオキサイド架橋物粒状品(アクアコーク、(住友精化(株)製)20gに加えるとゲル状物となり鮮度保持剤が得られた。

30

【0023】

[実施例2~4]

表1に記載の成分組成及び配合量により、実施例1と同様の処理を行ってゲル状の鮮度保持剤を製造した。

【0024】

鮮度保持試験

各冷凍室(20L、-18℃)に牛肉200gを入れ、実施例1~4にて得られた鮮度保持剤と共に60日間保存した。この間、冷凍室内の空気を経日的に採取し(5mL)、ガスクロマトグラフィーによりイソチオシアノ酸アリル濃度を定量分析した。また、牛肉の経時的な外観変化を肉眼にて観察した。さらに、鮮度保持剤を用いない冷凍室に牛肉を入れ(ブランク)、同様の観察を行った。

40

【0025】

ガスクロマトグラフィーによる測定条件:

FID使用

カラム サーモン3000 3 × 3m

キャリアガス N<sub>2</sub>

キャリアガス圧力 0.5 kg/cm

水素ガス 0.5 kg/cm

得られた結果を表1に示す。

【0026】

50

【表1】

| 成 分 (g)                    | 実 施 例 |    |    |    |      |
|----------------------------|-------|----|----|----|------|
|                            | 1     | 2  | 3  | 4  | ブランク |
| イソチオシアノ酸アリル                | 1     | 3  | 2  | 5  | —    |
| ポリエチレンオキサイド架橋物             | 20    | 25 | 15 | 20 | —    |
| チオ硫酸ナトリウム                  | —     | 1  | 1  | —  | —    |
| ポリエチレングリコール<br>ノニルフェニルエーテル | 3     | 5  | —  | 5  | —    |
| エタノール                      | 30    | 30 | 10 | —  | —    |
| プロピレングリコール                 | —     | —  | 10 | —  | —    |
| イソプロピルアルコール                | —     | —  | —  | 30 | —    |
| 水                          | 46    | 36 | 62 | 40 | —    |
| (結果)                       |       |    |    |    |      |
| イソチオシアノ酸アリル濃度 (ppm)        |       |    |    |    |      |
| 1日                         | 7     | 8  | 7  | 10 |      |
| 3日                         | 8     | 9  | 7  | 10 |      |
| 5日                         | 7     | 10 | 8  | 10 |      |
| 10日                        | 9     | 10 | 7  | 9  |      |
| 20日                        | 7     | 9  | 6  | 8  |      |
| 40日                        | 6     | 10 | 4  | 8  |      |
| 60日                        | 4     | 5  | 5  | 6  |      |
| 外観変化                       |       |    |    |    |      |
| 5日                         | —     | —  | —  | —  | —    |
| 10日                        | —     | —  | —  | —  | —    |
| 30日                        | —     | —  | —  | —  | ±    |

注) 外観 : — 変色なし ± やや変色あり

## 【0027】

## 【発明の効果】

本発明の鮮度保持剤は、冷凍庫などの低温下においても長期にわたって、食品の鮮度保持をはかることのできる。また、食品包装内の湿度を適切に保持する。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

A23L 3/34 ~ 3598