

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103611.9

[51] Int. Cl.

A01N 25/26 (2006.01)

A23L 3/3535 (2006.01)

A23L 3/00 (2006.01)

B65D 81/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100594784C

[22] 申请日 2003.10.22

[21] 申请号 200380103611.9

[30] 优先权

[32] 2002.10.25 [33] JP [31] 311677 / 2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013469 2003.10.22

[87] 国际公布 WO2004/037023 日 2004.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.19

[73] 专利权人 三菱化学食品株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 井伊重雄 高田麻美 水上勇一

屋敷几雄

[56] 参考文献

JP4079869A 1992.3.13

US 5985303 A 1999.11.16

审查员 刘 洋

[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 郭建新

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

湿度依赖型抗菌粉末状组合物、生产该组合物的方法、湿度依赖型抗菌的食品储存用物品和储存食品的方法

[57] 摘要

一种优异适应性的湿度依赖型抗菌粉末状组合物，其中可以以高比例含有挥发性油状抗菌物质；生产该组合物的方法；湿度依赖型抗菌的食品储存用物品；和储存食品的方法。特别地，所述湿度依赖型抗菌粉末状组合物包含挥发性油状抗菌物质和水溶性成膜剂，其特征在于挥发性油状抗菌物质的释放行为根据湿度而变化。生产所述组合物的方法特征在于将水溶性成膜剂任选与粉末状赋形剂一起溶解和/或分散于水中，随后将任选与乳化剂一起的挥发性油状抗菌物质添加到溶液或分散体中并乳化，此后将获得的乳液喷雾干燥成粉末。湿度依赖型抗菌的食品储存用物品特征在于带有所述湿度依赖型抗菌粉末状组合物。储存食品的方法特征在于

使挥发性油状抗菌物质从湿度依赖型抗菌的食品储存用物品向放置在 70% 或更高湿度环境中的食品中释放。

1. 一种生产湿度依赖型抗菌粉末状组合物的方法，该组合物主要由平均粒径为 1 至 200 微米的封有挥发性油状抗菌物质的吸湿性球形胶囊颗粒的聚集体组成，其中所述挥发性油状抗菌物质是异硫氰酸酯，并且该挥发性油状抗菌物质的释放行为取决于湿度而变化，其特征在于将水溶性成膜剂溶解和/或分散于水中，随后将挥发性油状抗菌物质加到所得溶液中并乳化，此后将获得的乳液喷雾干燥成粉末。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于将所述水溶性成膜剂与粉末赋形剂一起溶解和/或分散于水中。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于将所述挥发性油状抗菌物质与乳化剂一起加到所得溶液中并乳化。

4. 一种湿度依赖型抗菌的食品储存用物品，其特征在于携带根据权利要求 1 至 3 任一项的方法生产的湿度依赖型抗菌粉末状组合物。

5. 一种储存食品的方法，其特征在于使挥发性油状抗菌物质从根据权利要求 4 的湿度依赖型抗菌的食品储存用物品向放置在 70% 或更高湿度环境中的食品释放，其中所述挥发性油状抗菌物质是异硫氰酸酯。

湿度依赖型抗菌粉末状组合物、生产该组合物的方法、湿度 依赖型抗菌的食品储存用物品和储存食品的方法

技术领域

本发明涉及一种优异适用性的湿度依赖型抗菌粉末状组合物，其中可以以高比例含有挥发性油状抗菌物质；生产该组合物的方法；湿度依赖型抗菌的食品储存用物品；和储存食品的方法。

背景技术

作为一种用于防止食品中真菌暴发或细菌生长的物质，挥发性油状抗菌物质例如以异硫氰酸烯丙酯为代表的异硫氰酸酯是已知的。然而，因为所述物质的挥发度高，它具有其效果在极短时间内降低的特征。因此，它本身在作用的持续时间方面具有问题。因此，作为解决这样一种问题的方法之一，一种通过将挥发性油状抗菌物质封入环糊精中形成湿度依赖型抗菌粉末状组合物，使得只在高湿度环境中释放所述物质以及应用所述组合物的方法被提出（见，例如日本专利 No. 2,790,772）。如果将挥发性油状抗菌物质封入环糊精中，那么可以获得该物质的化学稳定性、除臭作用、抗氧化作用、光降解抑制作用等，因此，该方法是一种优异的方法。然而，因为至多只有等摩尔量的挥发性油状抗菌物质被封入环糊精中，包含于抗菌粉末状组合物中所述物质的比例为至多只有大约 10%重量。另外，这种抗菌粉末状组合物难于释放挥发性油状抗菌物质，除非它是在 90%或更高湿度的环境中，因此，在适用性方面仍有改进的空间。

因此，本发明的目的是提供一种具有优异适用性的湿度依赖型抗菌粉末状组合物，其中可以以高比例含有挥发性油状抗菌物质；生产

该组合物的方法；湿度依赖型抗菌的食品储存用物品；和储存食品的方法。

发明的内容

鉴于前面所述的问题，完成了本发明，根据本发明的第一方面及特征，提供了一种湿度依赖型抗菌粉末状组合物，其特征在于它包含挥发性油状抗菌物质和水溶性成膜剂并且所述抗菌物质的释放行为取决于湿度而变化。

根据本发明的第二方面及特征，除了第一特征以外，所述挥发性油状抗菌物质为异硫氰酸酯。

根据本发明的第三方面及特征，除了第一特征以外，所述水溶性成膜剂为阿拉伯树胶。

根据本发明的第四方面及特征，除了第一特征以外，所述组合物进一步包含粉末赋形剂。

根据本发明的第五方面及特征，除了第一特征以外，所述组合物显示释放行为，其中在100%湿度下挥发性油状抗菌物质的释放比例是在75%湿度下挥发性油状抗菌物质释放比例的1.5倍或更多。

根据本发明的第六方面及特征，提供了一种生产湿度依赖型抗菌粉末状组合物的方法，其中挥发性油状抗菌物质的释放行为取决于湿度而变化，其特征不在于将水溶性成膜剂任选与粉末赋形剂一起溶解和/或分散于水中，随后将挥发性油状抗菌物质任选与乳化剂一起加到所得溶液中并乳化，此后将获得的乳液喷雾干燥成粉末。

根据本发明的第七方面及特征，提供了一种湿度依赖型抗菌的食品储存用物品，其特征不在于携带根据第一特征的湿度依赖型抗菌粉末状组合物。

根据本发明的第八方面及特征，提供了一种储存食品的方法，其特征不在于使挥发性油状抗菌物质从根据第七特征的湿度依赖型抗菌的

食品储存用物品向放置在70%或更高湿度环境中的食品释放。

实施本发明的最佳方式

本发明的湿度依赖型抗菌粉末状组合物特征在于，它包含挥发性油状抗菌物质和水溶性成膜剂，并且所述抗菌物质的释放行为取决于湿度而变化，其中可以以高比例含有所述挥发性油状抗菌物质。另外，本发明的湿度依赖型抗菌粉末状组合物在大约60%湿度环境中几乎不释放挥发性油状抗菌物质。但是，当它处于真菌能够生长的70%或更高湿度的环境中时，将释放挥发性油状抗菌物质，因此，本发明组合物在适用性方面是优异的。

本发明湿度依赖型抗菌粉末状组合物中的挥发性油状抗菌物质意思是指一种在常温具有挥发性并发挥抗菌效果的油状物质。例如，是芥子或日本辣根的刺激组分的异硫氰酸酯，富含于天然植物中的单萜化合物，与此相应的等等。这些是从植物提取物等中获得的天然产物，它们对人体的安全性高。特别地，异硫氰酸酯发挥优异的抗菌效果，因此，它优选地被用于食品卫生中。顺便提及，挥发性油状抗菌物质不限于天然产物，本来也可以是通过已知方法合成的合成产物。

异硫氰酸酯的特定例子包括异硫氰酸烯丙酯，异硫氰酸苯酯，异硫氰酸甲酯，异硫氰酸乙酯，异硫氰酸丙酯，异硫氰酸异丙酯，异硫氰酸丁酯，异硫氰酸异丁酯，异硫氰酸异戊酯，异硫氰酸苄酯，异硫氰酸环己酯等等。

单萜化合物的例子包括萜烯烃类，萜烯醇类，萜烯醛类，萜烯酮类，萜氧化物等等。

本发明湿度依赖型抗菌粉末状组合物中的水溶性成膜剂意思是指当其水溶液被干燥时具有成膜特性的物质。水溶性成膜剂可以为任意的，只要它构成具有吸湿性的胶囊颗粒，其中封入挥发性油状抗菌物质，并且在某一湿度或更高湿度的环境中能释放所述物质。其特定的例子包括阿拉伯树胶，明胶，半纤维素，微生物生产的多糖，改性淀

粉等等。这些可以单独使用或通过两种或更多种结合使用。已知水溶性成膜剂可以被用作呈包含水溶性活性物质等细颗粒状态的固相的组分，使固相分散在油相中（见，例如，JP-A-2000-157168）。然而，利用水溶性成膜剂的方法，其中吸湿的胶囊颗粒由水溶性成膜剂构成，由此封入挥发性油状抗菌物质，并且随着胶囊颗粒吸收水分被封入的挥发性油状抗菌物质被释放到外面，是一种新方法。到目前为止，该方法还不被知晓。

本发明的湿度依赖型抗菌粉末状组合物可以通过，例如将水溶性成膜剂任选与粉末赋形剂一起溶解和/或分散于水中，随后将挥发性油状抗菌物质任选与乳化剂一起加到所得溶液中并进行乳化处理，此后将获得的乳液喷雾干燥成粉末进行生产。

所述粉末赋形剂，在使用一种即使在大约 70%湿度的环境中具有吸湿性的物质例如阿拉伯树胶，作为水溶性成膜剂的情况下，通过保持粉末状组合物中由水溶性成膜剂构成的胶囊颗粒处于分散状态不结在一起而有效地起作用，确保释放挥发性油状抗菌物质的稳定性。粉末赋形剂的特定例子包括淀粉，淀粉分解产物，糊精，单糖例如葡萄糖，双糖例如乳糖等等。这些可以单独或通过两种或更多种结合使用。粉末赋形剂的优选例子包括不吸湿的淀粉，糊精等等。

在通过使用作为水溶性成膜剂的物质而不是具有乳化作用的物质例如阿拉伯树胶或 Capsul（商标名称，由美国的国家淀粉及化学公司制造，一种改性淀粉可以从在日本的 Nippon NSC 有限公司得到）制备乳液的情况下，所述乳化剂有效地起作用。乳化剂的特定例子包括聚甘油脂肪酸酯，蔗糖脂肪酸酯，山梨聚糖脂肪酸酯等等。这些可以单独或两种或更多种结合使用。

用于制备乳状液的乳化处理可以根据常规方法完成。优选在 140℃ 到 180℃ 进行乳液的喷雾干燥。当温度低于 140℃ 时，因为水分不能充分地蒸发，可能得不到干燥的粉末。另一方面，当温度高于 180℃ 时，挥发性油状抗菌物质可能在此过程中挥发。

顺便提及，在将水溶性成膜剂任选与粉末赋形剂一起溶解和/或分散于水中之后，将挥发性油状抗菌物质任选与乳化剂一起加到溶液中的步骤可以在常温下完成。然而，在将水溶性成膜剂任选与粉末赋形剂一起在常温下溶解和/或分散于水中之后，可以立即加热溶液到大约 60 至 80℃，或者将水溶性成膜剂任选与粉末赋形剂一起溶解和/或分散于水中同时从开始加热到大约 60 至 80℃，由此增加水溶性成膜剂的溶解度或者溶液通过加热被灭菌，并且随后该溶液冷却到室温到大约 60℃，然后挥发性油状抗菌物质任选与乳化剂一起可被加入。另外，挥发性油状抗菌物质可以在将它溶解于食用油及脂肪中例如以纯化的棕榈油为代表的中链脂肪酸之后加入。

如上制造的本发明的湿度依赖型抗菌粉末状组合物主要由一种平均粒径 1 到 200 μm 封有挥发性油状抗菌物质的吸湿性球形胶囊颗粒的聚集体组成，以高比例包含挥发性油状抗菌物质（例如，其中包含的挥发性油状抗菌物质的比例按重量计为 11 到 20% 的组合物），并进一步，保证了其释放稳定性。本发明的湿度依赖型抗菌粉末状组合物可以以它实际上的形式使用，然而，可以通过例如涂层或混合的方法，在多种食品储存用物品，例如合成树脂膜，非纺织布，纸，盘，薄片，袋，容器和带上携带该组合物，以一种湿度依赖型抗菌食品储存用物品的形式使用它。为了使本发明的湿度依赖型抗菌粉末状组合物成为一种被均匀地携带于食品储存用物品上的组合物，并成为一种从携带的粉末状组合物中稳定地释放挥发性油状抗菌物质的组合物，湿度依赖型抗菌粉末状组合物中挥发性油状抗菌物质与水溶性成膜剂的混合比例，相对于 1 重量份挥发性油状抗菌物质，优选为 0.5 到 20 重量份，更优选 1 到 7 重量份水溶性成膜剂。另外，在使用粉末赋形剂的情况下，其混合比例相对于 1 重量份总的挥发性油状抗菌物质和水溶性成膜剂，优选为 0.5 到 100 重量份，更优选为 0.7 到 20 重量份。顺便提及，胶囊颗粒的平均粒径优选为 2 到 150 μm ，更优选为 5 到 100 μm ，进一步更优选为 11 到 50 μm 。当平均粒径太小时，封入的挥发性油状抗菌物质的量可能小。另一方面，当它太大时，在食品储存用物品上

携带该组合物可能是困难的。

实施例

参照实施例，将更详细地描述本发明的湿度依赖型抗菌粉末状组合物，然而，本发明不应被解释为限于下面的描述。

实施例 1: 湿度依赖型抗菌粉末状组合物的制造及其特性 (部分 1)

在 60℃，将作为水溶性成膜剂的 250g 阿拉伯树胶及 250g 淀粉和作为粉末赋形剂的 300g 糊精加到 1500 水中并混合及搅拌。在溶液冷却到室温后，加入作为挥发性油状抗菌物质的 200g 异硫氰酸烯丙酯，并且用乳化器 (TK Homo mixer, Tokushu Kika Kogyo) 进行乳化处理，由此获得乳液。获得的乳液用喷雾干燥器喷雾干燥 (干燥温度: 150℃)，由此获得一种淡奶油色粉末状组合物。包含于该粉末状组合物中的异硫氰酸烯丙酯的比例为按重量计 13.8%。用显微镜观察获得的粉末状组合物，发现该粉末状组合物主要由球形胶囊颗粒的聚集体组成。测量该胶囊颗粒的平均粒径，发现为 50 μm。从获得的粉末状组合物中几乎检测不到异硫氰酸烯丙酯的刺激性气味。虽然在大约 60%湿度的环境中从该粉末状组合物中几乎检测不到异硫氰酸烯丙酯的刺激性气味，但在大约 80%湿度的环境中可检测到异硫氰酸烯丙酯的刺激性气味。这揭示，该粉末状组合物取决于湿度释放异硫氰酸烯丙酯。

实验实施例 1:

1-1: 携带湿度依赖型抗菌粉末状组合物的抗菌单的生产

将按重量计 2%的在实施例 1 中生产的湿度依赖型抗菌粉末状组合物在丙烯酸粘合剂中均匀地混合。使用滚筒在非纺织布的一个表面涂布获得的混合物，并且使用 120℃加热的熨斗加压涂布的表面至干燥，因而生产出其中在涂膜中均匀地分散并且混合湿度依赖型抗菌粉末状组合物的抗菌单。

1-2: 抗菌单的抗菌效果

将脱氧胆酸盐 (desoxycholate) 琼脂倒入培养皿中并固化，然后将 E.coli 悬浮液涂布于它的表面。将呈没有用盖覆盖状态的该培养皿放入温度 37℃ 和湿度 100% 的密封容器中，然后大体上观察 E.coli 的生长。此时，将如上生产的抗菌单 (16 × 10cm) 与培养皿一起放入密封容器中的一组定义为实验组，而将没有抗菌单的一组定义为对照组。结果如表 1 所示。从表 1 中很清楚，因为实验组中在容器中从抗菌单有效地释放异硫氰酸烯丙酯，所以观察到优异的抗菌效果。

[表 1]

	24 小时	48 小时	72 小时
实验组	-	-	+
对照组	++	++	++

-; 没有细菌生长 /+; 轻微的细菌生长 /++; 明显的细菌生长
实验实施例 2:

2-1: 携带湿度依赖型抗菌粉末状组合物的抗菌聚乙烯袋的生产

在聚乙烯树脂中通过均匀地混合按重量计 20% 的在实施例 1 中生产的湿度依赖型抗菌粉末状组合物生产了母批 (master batch)。将按重量计 5% 的该母批在聚乙烯树脂中均匀地混合并且使获得的混合物进行充气过程，并产生一种 60 μm 厚的抗菌聚乙烯袋 (20 × 30cm)，其中湿度依赖型抗菌粉末状组合物被均匀地分散并混合。

2-2: 抗菌聚乙烯袋的抗菌效果

就实验组来说，将 200g 新鲜制备的米糕放入如上生产的抗菌聚乙烯袋中，并且将该袋热封并储存于 20℃，大体上观察真菌的生长。另外，至于对照组，将 200g 新鲜制备的米糕放入 60 μm 厚的聚乙烯袋 (20 × 30cm) 中，其中没有分散或混合湿度依赖型抗菌粉末状组合物，将该袋热封并储存于 20℃，大体上观察真菌的生长。结果如表 2 所示。从表 2 中很清楚，因为在实验组中在抗菌聚乙烯袋中从所述袋中有效地释放异硫氰酸烯丙酯，观察到优异的抗菌效果。顺便提及，袋内部

的湿度为约 100%。

[表 2]

	1 周	2 周	3 周
实验组	-	-	-
对照组	+	++	++

-; 没有真菌生长 /+; 轻微的真菌生长 /++; 明显的真菌生长

2-3: 携带湿度依赖型抗菌粉末状组合物的抗菌多层合成树脂袋的生产

通过在聚乙烯树脂中均匀地混合按重量计 20% 的实施例 1 中生产的湿度依赖型抗菌粉末状组合物生产了母批。将按重量计 5% 的该母批 (mater batch) 在聚乙烯树脂中均匀混合并且将获得的混合物在聚酯薄膜上通过使用 T 型模具被挤压成薄片, 由此生产了一种抗菌多层合成树脂膜。使用如上生产的抗菌多层合成树脂膜, 生产了一种由作为内层的 $40\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯层, 其中均匀地分散并混合了湿度依赖型抗菌粉末状组合物, 及作为外层的 $12\mu\text{m}$ 厚的聚酯层组成的抗菌多层合成树脂袋 ($20\times 30\text{cm}$)。这样的一种抗菌多层合成树脂袋, 由作为内层的其中均匀地分散并混合了湿度依赖型抗菌粉末状组合物合成树脂层, 和作为外层的其中没有分散或混合湿度依赖型抗菌粉末状组合物合成树脂层组成, 具有其中挥发性油状抗菌物质只在袋内被释放的释放方向性。

实施例 2: 湿度依赖型抗菌粉末状组合物的生产 (部分 2)

在 60°C , 将 300g 的阿拉伯树胶和 400g 的糊精加到 1500g 的水中并混合及搅拌。在所得溶液冷却到室温后, 加入通过溶解 200g 异硫氰酸烯丙酯于 100g 纯化的棕榈油中获得的溶液。以与实施例 1 中相同的方式, 获得了一种主要由平均粒径 $50\mu\text{m}$ 的球形胶囊颗粒聚集体组成的白色粉末状组合物。包含于该粉末状组合物中的异硫氰酸烯丙酯的比例按重量计为 15.8%。

实施例 3: 湿度依赖型抗菌粉末状组合物的生产 (部分 3)

在 80℃, 将 700g 的 Capsul 加到 1500g 水中并混合及搅拌。在所得溶液冷却到室温后, 加入通过溶解 150g 异硫氰酸烯丙酯于 150g 纯化的棕榈油中获得的溶液。以与实施例 1 中相同的方式, 获得了一种主要由平均粒径 50 μm 的球形胶囊颗粒聚集体组成的淡黄色粉末状组合物。包含于该粉末状组合物中的异硫氰酸烯丙酯的比例按重量计为 12.5%。

实施例 4: 湿度依赖型抗菌粉末状组合物的生产 (部分 4)

在 80℃, 将 850g 的 Capsul 加到 1500g 水中并混合及搅拌。在所得溶液冷却到室温后, 加入 150g 异硫氰酸烯丙酯。以与实施例 1 中相同的方式, 获得了一种主要由平均粒径 30 μm 的球形胶囊颗粒聚集体组成的淡黄色粉末状组合物。包含于该粉末状组合物中的异硫氰酸烯丙酯的比例按重量计为 13.2%。

实施例 5: 湿度依赖型抗菌粉末状组合物的生产 (部分 5)

在常温, 将 700g 的阿拉伯树胶加到 1500g 水中并混合及搅拌。然后, 加入通过溶解 200g 异硫氰酸烯丙酯于 100g 纯化的棕榈油中获得的溶液。以与实施例 1 中相同的方式, 获得了一种主要由平均粒径 50 μm 的球形胶囊颗粒聚集体组成的白色粉末状组合物。包含于该粉末状组合物中的异硫氰酸烯丙酯的比例按重量计为 16.4%。

实验实施例 3:

3-1: 在实施例 2 到 5 中获得的湿度依赖型抗菌粉末状组合物的异硫氰酸烯丙酯释放特性

在 60%、70%、75%和 100%湿度下, 在实施例 2 到 5 中获得的湿度依赖型抗菌粉末状组合物的异硫氰酸烯丙酯的释放比例, 与一种已知的其中异硫氰酸烯丙酯被封入环糊精中的湿度依赖型抗菌粉末状组合物的所述释放比例一起显示在表 3 中 (环糊精包含物: 见, 例如, 日本专利 No. 2, 790, 772) (由释放后湿度依赖型抗菌粉末状组合物中异硫氰酸烯丙酯的剩余比例计算释放比例)。从表 3 中很清楚, 在各情

况下,从70%湿度起观察到异硫氰酸烯丙酯从实施例2到5获得的湿度依赖型抗菌粉末状组合物中的释放。该组合物显示了释放行为,其中在100%湿度下异硫氰酸烯丙酯的释放比例为在75%湿度下异硫氰酸烯丙酯释放比例的1.5倍或更多,它揭示这些是表现出没有前例的优异释放行为的湿度依赖型抗菌粉末状组合物。

[表 3]

释放比例 (%)	湿度依赖型抗菌粉末状组合物				
	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	环糊精包含物
60%RH	0	0	0	0	0
70%RH	4.2	4.4	3.8	4.6	0
75%RH	49.8	45.1	21.2	46.2	0
100%RH	88.8	82.0	88.4	87.1	80.0

3-2: 在实施例2到5中获得的湿度依赖型抗菌粉末状组合物的耐热特性

当在180℃加热所述湿度依赖型抗菌粉末状组合物时,在实施例2到5中获得的湿度依赖型抗菌粉末状组合物中异硫氰酸烯丙酯的剩余比例与一种已知的其中异硫氰酸烯丙酯被封入环糊精中的湿度依赖型抗菌粉末状组合物的所述剩余比例一起显示在表4中(环糊精包含物:见,例如,日本专利 No. 2,790,772)。从表4中很清楚,在实施例4中获得的湿度依赖型抗菌粉末状组合物在耐热性方面比已知的湿度依赖型抗菌粉末状组合物更优异。

[表 4]

剩余比例 (%)	湿度依赖型抗菌粉末状组合物				
	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	环糊精包含物
开始点	100	100	100	100	100
5 分钟后	75.4	75.6	96.7	80.1	92.5
10 分钟后	69.1	69.9	92.7	75.7	83.3
15 分钟后	64.2	67.6	90.9	73.6	75.2
20 分钟后	62.7	65.4	88.4	71.8	70.4

工业适用性

根据本发明，提供了一种优异适用性的湿度依赖型抗菌粉末状组合物，其中能以高比例包含挥发性油状抗菌物质；生产该组合物的方法；湿度依赖型抗菌的食品储存用物品；及储存食品的方法。