



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08B 37/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/43424</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月27日(27.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06398</p> <p>(22) 国際出願日 1999年11月16日(16.11.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/9984 1999年1月19日(19.01.99) JP 特願平11/249464 1999年9月3日(03.09.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 不二製油株式会社(FUJI OIL CO., LTD.)(JP/JP) 〒542-0086 大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 高橋太郎(TAKAHASHI, Taro)(JP/JP) 古田 均(FURUTA, Hitoshi)(JP/JP) 戸邊順子(TOBE, Junko)(JP/JP) 木綿良介(KIWATA, Ryosuke)(JP/JP) 〒300-2497 茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 Ibaraki, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: PECTIN, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, ACIDIC PROTEIN FOODS WITH THE USE OF THE SAME AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 ペクチン及びその製造法並びにそれを使用した酸性蛋白食品及びその製造法</p> <p>(57) Abstract A process for producing pectin involving the step of extracting root crops with hot water under weakly acidic conditions of pH 3.8 to 5.3; the pectin produced by this method; a process for producing acidic protein foods involving the step of adding the above pectin to acidic protein foods; and the acidic protein foods produced by this method.</p>		

(57)要約

根菜類からpH 3.8～ 5.3の弱酸性条件下で熱水抽出することを含むペクチンの製造法及びこの方法によって製造されたペクチン、並びにこのペクチンを酸性蛋白食品に添加することを含む酸性蛋白食品の製造法及びこの方法によって製造された酸性蛋白食品。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

ペクチン及びその製造法並びにそれを使用した酸性蛋白食品及びその製造法

技術分野

本発明は、ペクチン及びその製造法、並びにそれを使用した酸性蛋白食品及びその製造法に関する。特に、本発明は、根菜類特にイモ類から得られるペクチン及びその製造法並びに牛乳、豆乳等の蛋白飲料に柑橘類果汁又はその他の果汁、有機酸もしくは無機酸を添加してなる酸性蛋白飲料、酸性乳飲料、酸性冷菓、酸性デザート、及びコーヒー飲料、乳酸菌飲料、醗酵乳、液状ヨーグルトなどの酸性食品及びそれらの製造法に関する。

背景技術

根菜類、特に、イモ類にはデンプン質と共にペクチン質が含まれることが古くより知られており (Ullmanns Enzyklopaedie der techn. Chemie, Bd. 13, 171, Urban & Schwarzenberg, Muenchen-Berlin (1962))、ペクチンの製造原料としての検討が種々なされてきた (Die Staerke 26 (1974) 12, 417-421, CCB 3, 1 (1978) 48-50, Getreide Mehl und Brot 37, 5 (1983) 131-137、特開昭60-161401号公報、Chem. Eng. Technol 17 (1994) 291-300, WO 97/49298号公報)。また、用途に関しても古くより研究が行われており、主にゲル化剤としての使用の検討がなされている (ZSW Bd. 31 (1978) H. 9 348-351, Getreide Mehl und Brot 37, 5 (1983) 131-137, WO 97/49298号公報)。

上記の如く、イモ類からのペクチンの製造は古くより研究課題と

して検討されていた。しかし、主な用途として検討されたジャム等のゲル化剤としての機能では、リンゴあるいは柑橘類などの果実類由来のペクチンに優るものではなく、現実的な使用にまで至っていない。さらに、用途、製造法に関しても果実類由来のペクチンに準じて検討されており、根菜類、特に、イモ類から得られるペクチンの特徴的な機能ならびに詳細な製造条件の設定に関する検討は殆どなされていないのが現状である。

また、従来より、酸性蛋白食品の製造に際して、蛋白粒子の凝集、沈殿等を防止する目的で、リンゴ、柑橘類由来のペクチン、水溶性大豆多糖類、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステルなどが安定剤として使用されている。しかし、いずれの安定剤を使用した場合にも、蛋白の分散を良好に安定化できるのは蛋白の等電点以下のpH域に限られており、等電点を超える酸性pH域において酸性蛋白食品を安定化できる安定剤は存在しないという問題があった。

一方、中性からpH 5.2までの微酸性pH域においては、有機酸塩を加えることにより蛋白成分を安定化できるという報告がなされているが（特公平5-52170号公報）、この提案においても安定化された蛋白液の乳濁性が消失したり、加えた有機酸塩の影響により良好な酸味が得られなかったりする等の問題点があった。

さらに、いわゆる飲むヨーグルトや乳酸菌飲料、フルーツ牛乳等の酸性の乳飲料中の乳蛋白は、非常に不安定であって、乳蛋白が凝集し、さらに時間が経過すると乳蛋白の沈殿が生じ、乳漿が分離する。また、殺菌加熱時には、この凝集が著しくなり、全く商品価値を失ってしまう。

また、例えば、従来より常温流通可能な乳成分入りコーヒーは、コーヒー抽出液、コーヒーエキス、乳成分、糖類、乳化剤などの原

料を混合溶解してコーヒー調合品を調製し、これを均質機にかけ、保存容器に充填する前又は充填した後のいずれかに、殺菌のために 110～135℃に加熱する工程を経て製造されているが、上記の加熱加工においては高温のためコーヒー成分の分解反応が生じ、コーヒー液のpH低下が生じる。このため、pHが低下して溶液がpH 6.0以下の酸性になると、コーヒー液に含まれる乳成分中の乳蛋白が変性して分離凝集等を起こし、商品価値がなくなる。そこで、上記乳蛋白の変性を防止するため、コーヒー液に予め炭酸水素ナトリウム等のアルカリ性物質を添加し、加熱工程の前にコーヒー液のpHが6.5を超えるようにpH調整を行うことが行われているが、かかる方法で製造された乳成分入りコーヒーはpHが6.5を超えた状態で加熱殺菌されるため、コーヒーの香りが変化し、本来のレギュラーコーヒーとは違った、いわゆるレトルト缶コーヒーとしての特異な香味、風味を形成している。

一方、酸味を有する風味の優れた、常温保存可能な、加熱殺菌済みの乳成分入りコーヒー飲料の開発が強く望まれており、酸味を有する乳成分入りコーヒー飲料の製造法に関しては、乳成分として生クリーム、バター等を使用して蔗糖脂肪酸エステル等の乳化剤と結晶セルロースを加える方法（特開平6-245703号公報）、酸性多糖類を使用して乳蛋白を安定化させる方法（特開昭62-74241号公報）などが提案されているが、いずれの方法によってもコーヒー特有の風味、物性を損なうことなく乳成分を安定化することはできなかった。

このように、コーヒーは本来pH 6.5以下の弱酸性pH域でレギュラーコーヒー特有の香りと酸味を発揮するものであり、調合時にコーヒー液のpHを調整してpH 6.5を超えるように保つと、レギュラーコーヒー特有の香りと酸味が消失してしまい、加熱殺菌して得られる

コーヒーは本来のレギュラーコーヒーに比べて、風味が大幅に低下してしまうという問題点があった。すなわち、従来においては、レギュラーコーヒー特有の風味、物性を損なわずに乳成分を長期的に安定化できる技術は存在しなかったのである。

上述のように、等電点以下のpH域ならびにpH 5.2から中性までのpH域においては蛋白の分散を安定化できる技術は既に存在するが、蛋白の等電点より高い酸性pH域全般において酸性蛋白食品を良好に安定化できる技術は存在しないというのが現状である。

発明の開示

本発明は、根菜類、特にイモ類から得られる特徴的なペクチン及びその製造法、並びに蛋白質の等電点以上の酸性pH域において安定な酸性蛋白食品及びその製造法を提供し、これによって乳成分が長期間にわたり安定していて、常温流通可能な、加熱殺菌済みの乳成分入り飲料を提供することを目的とする。ここでいう、酸性とはpH 6.5以下のpH域を指す。

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究した結果、イモ類の加工副産物であるデンプン滓から弱酸性条件下において熱水抽出されるペクチンに特徴的な機能が発現することを見出した。特に、馬鈴薯由来のペクチンを使用することにより、蛋白質の等電点以上のpH域において酸性蛋白食品を果実由来のペクチンよりも低粘度で良好に安定化できるという知見を得た。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

従って、本発明は、根菜類からpH 3.8～ 5.3の弱酸性条件下で熱水抽出することを含むペクチンの製造法及びこの方法によって製造されたペクチン、並びにこのペクチンを酸性蛋白食品の添加することを含む酸性蛋白食品の製造法及びこの方法によって製造された酸

性蛋白食品を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、ペクチンを抽出する原料としての根菜類は、馬鈴薯、甘藷、里芋、山芋、コンニャクなどのイモ類、ゴボウ、ニンジン、大根、ハス、ビートなどが例示できるが、特にイモ類が好ましい。このようなイモ類は生のもの又は乾燥したものをそのまま使用することもできるが、デンプン生産の加工副産物として生成される生の又は乾燥したデンプン滓を使用することが好ましい。

そのような原料からのペクチンの抽出は、pH 3.8からpH 5.3の弱酸性下にて行うことが必須である。このpH域から外れた範囲において抽出されたペクチンには、等電点以上のpH域での蛋白質の分散安定化機能は発現されない。

因みに、このようなpH域の範囲内において抽出されたペクチンが、何故、上述のような機能を発現するかについて詳細に説明することはできないが、恐らく抽出されるペクチン中のポリガラクトuron鎖のエステル化度、並びに、中性糖鎖の立体構造が関与しているものと推察される。

また、上記のpH範囲におけるペクチンの抽出は、100℃以上の温度で行うのが好ましい。100℃未満の温度で抽出を行った場合には、ペクチンの溶出に時間がかかり、経済的に不利である。一方、温度が高温になるに従って抽出は短時間で済むが、余りに高温にし過ぎると、風味、色調に悪影響を及ぼすと共にペクチンの低分子化が進み、機能の発現効果が低下するので、130℃以下で行うのが好ましい。

さらに、本発明におけるペクチンは夾雑するデンプン質を除去して純度を上げることにより、機能がより強く発揮されるようになる

。夾雑するデンプン質は、酵素を用いた定量法による含量の測定において60%以下、好ましくは50%以下にすることが望ましい。デンプン質の除去には、公知の方法を用いればよく、例えば、酵素による分解、あるいは100℃以下の水による原料からの洗浄除去、抽出液中の不溶化部分の分離等が挙げられる。さらに、ペクチンは、その分子量がどのような値のものでも使用可能であるが、好ましくは平均分子量が数万～数百万、具体的には5万～30万であるのが好ましい。なお、このペクチンの平均分子量は、標準物質プルラン（昭和電工（株））を標準物質として0.1モルのNaNO₃溶液中の粘度を測定する極限粘度法で求めた値である。

本発明によって得られる、根菜類、特にイモ類由来のペクチンは、従来のリンゴあるいは柑橘類などの果実由来のペクチンとは異なる特徴的な機能を有する。すなわち、果実由来のペクチンが、等電点以下のpH域において蛋白質の分散を安定化できる機能を利用して酸性乳飲料の安定剤として使用されているのに対して、本発明におけるペクチンは、等電点以上のpH域において蛋白質の分散を安定化できる機能を有するのであって、かかる機能により、従来では得られなかった等電点以上のpH域での安定な酸性蛋白食品を製造することが可能となる。

本発明における酸性蛋白食品とは、動植物性蛋白を含有する酸性の食品であって、牛乳、豆乳等の動植物性蛋白を使用した飲料に柑橘類果汁又はその他の果汁、あるいはクエン酸、乳酸などの有機酸もしくはリン酸などの無機酸を添加してなる酸性蛋白飲料、乳製品を酸性にした酸性乳飲料、アイスクリームなどの乳成分入りの冷菓に果汁等を加えた酸性アイス、フローズンヨーグルトなどの酸性冷菓、プリン、ババロア等のゲル化食品に果汁などを加えた酸性デザート及びコーヒー飲料、乳酸菌飲料（生菌、殺菌タイプを含む）、醗

酵乳（固体状又は液体状）等の酸性を帯びた蛋白食品を包含する。また、動植物性蛋白とは、牛乳、山羊乳、脱脂乳、豆乳、これらを粉末化した全脂粉乳、脱脂粉乳、粉末豆乳、さらに糖を添加した加糖乳、濃縮した濃縮乳、カルシウム等のミネラル、ビタミン類等を強化した加工乳及び醗酵乳やそれに由来する蛋白を指す。なお、醗酵乳は上記動植物性蛋白を殺菌後、乳酸菌スターターを加えて醗酵させた醗酵乳を指すが、所望によりさらに粉末化し、又は糖などを加えたものであってもよい。

本発明におけるペクチンの使用量としては、標準的に最終製品に対して0.05～10重量%、好ましくは0.2～2重量%程度でよいが、蛋白濃度の相違などに応じて変化し得るので、この使用量は本発明の範囲を制限するものではない。

また、本発明の酸性蛋白食品の製造に際して、従来から使用されている安定剤、例えば、リンゴまたは柑橘類由来のペクチン、水溶性大豆多糖類、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、カラギーナン、微結晶セルロース、キトサン、有機酸塩、重合リン酸塩、乳化剤、加熱変性蛋白質などと併用してもよく、それにより安定なpH域の拡大等を図ることもできる。

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、これらは例示であって、本発明はこれらの例示によって何らの制限もされるものではない。なお、例中の部及び%はいずれも重量基準による。

実施例 1

乾燥した精製馬鈴薯デンプン滓（商品名：POTEX，リカビー・シュテルケルセン社、水分5%、デンプン含量（固形分中）7%）500gを水9500gに懸濁した後に、1000g宛に分け、pHをそれぞれ2.0, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 7.0, 8.0に調整後、120

℃で30分間加熱して、ペクチンを抽出した。冷却後、遠心分離(10000 g × 30分間)を行い、ペクチン抽出液と沈殿部に分離した。分離した沈殿部に等重量の水を加えて再度遠心分離を行い、上澄み液を先のペクチン抽出液と混合した後に、そのまま凍結乾燥して各粗ペクチン(デンプン含量(固形分中)15%)を得た。回収した粗ペクチンを使用して下記表1の組成の配合物を調製し、pH 5.0での蛋白質の分散安定化機能の評価を行った。

表 1

各抽出pHにおける蛋白質の分散安定化機能の評価配合

ペクチン液	(1%溶液)	20部
砂糖液	(35%溶液)	10部
牛乳		20部
クエン酸液	(50%溶液)にてpH 5.0に調整	

すなわち、1%ペクチン液20部、35%砂糖液10部、牛乳20部を冷却しながら混合した後に、50%クエン酸液を滴下してpH 5.0に調整し、状態の観察を行った。この評価の結果を下記の表2にまとめて示す。

表 2

加熱抽出前調整 pH	ペクチン抽出液 pH	酸性牛乳状態
pH 2.0	pH 2.05	著しく凝集
pH 3.0	pH 2.98	凝集
pH 3.5	pH 3.41	凝集
pH 4.0	pH 3.82	安定
pH 4.5	pH 4.39	安定
pH 5.0	pH 4.82	安定
pH 5.5	pH 5.31	僅かに凝集
pH 6.0	pH 5.39	著しく凝集
pH 7.0	pH 5.57	著しく凝集
pH 8.0	pH 6.39	著しく凝集

表 2 に示したように、馬鈴薯デンプン滓由来のペクチンでは抽出液 pH が 3.8 から 5.3 の範囲内にあるときに pH 5.0 における蛋白質の分散安定化能が発現されることが確認された。

比較例 1

ペクチンの抽出原料をリンゴ搾汁滓（商品名：アップルファイバー、ニチロ社、水分 5 %）に代えた以外は実施例 1 と同様にして、果実類由来のペクチンの pH 5.0 における蛋白質の分散安定化能の観察を行った。評価の結果を下記の表 3 にまとめて示す。

表 3

加熱抽出前調整pH	ペクチン抽出液pH	酸性牛乳状態
pH 2.0	pH 1.99	著しく凝集
pH 3.0	pH 2.98	著しく凝集
pH 3.5	pH 3.38	著しく凝集
pH 4.0	pH 3.71	著しく凝集
pH 4.5	pH 4.09	著しく凝集
pH 5.0	pH 4.35	著しく凝集
pH 5.5	pH 4.51	著しく凝集
pH 6.0	pH 4.63	著しく凝集
pH 7.0	pH 5.22	著しく凝集
pH 8.0	pH 6.19	著しく凝集

表 3 に示したように、果実類由来のペクチンでは抽出pHの如何にかかわらず、pH 5.0における蛋白質の分散安定化能は認められなかった。

実施例 2

ペクチン (イ) の調製

乾燥した精製馬鈴薯デンプン滓 (商品名: POTEX, リカビー・シュテルケルセン社、水分 5 %、デンプン含量 (固形分中) 7 %) 500 g を水 9500 g に懸濁した後に、塩酸で pH を 4.5 に調整後、120°C で 30 分間加熱して、ペクチンを抽出した。冷却後、遠心分離 (10000 g × 30 分間) を行い、ペクチン抽出液と沈殿部とに分離した。分離した沈殿部に等重量の水を加えて再度遠心分離を行い、上澄み液を先のペクチン抽出液と混合した後に乾燥して、ペクチン (イ) を得た。

実施例 3

ペクチン（ロ）の調製

実施例 2 と同様にして得られたペクチン抽出液を活性炭カラムに通液して精製処理を行った後に乾燥して、ペクチン（ロ）を得た。

実施例 4

ペクチン（ハ）の調製

未精製の乾燥馬鈴薯デンプン滓（水分10%、デンプン含量（固形分中）36%）50 g を水 950 g に懸濁した後に、塩酸でpHを4.5 に調整し、120℃で30分間加熱することにより粗ペクチン（デンプン含量（固形分中）74%）を抽出した。冷却後、遠心分離（10000 g × 30分間）を行い、ペクチン抽出液と沈殿部とに分離した。分離した沈殿部に等重量の水を加えて再度遠心分離を行い、上澄み液を先のペクチン抽出液と混合し、5℃にて12時間静置した後に、10000 g × 10分間の遠心分離を行い、不溶化したデンプン質を除去してから乾燥して、ペクチン（ハ）を得た。

実施例 5

ペクチン（ニ）の調製

実施例 4 と同様にして得られた粗ペクチン液に、デンプン糖化酵素（商品名：アミログルコシダーゼ，ノボ社）を40単位（1分間に1 μ mol のマルトースを分解する酵素量を1単位とする）添加し、50℃で1時間作用させた。反応終了後、90℃で10分間の熱処理を行うことにより酵素を失活させ、濾別して得られた糖化液にアルコール濃度80%となるようにエタノールを加えて、沈殿精製処理を行った。回収した沈殿部を乾燥して、ペクチン（ニ）を得た。

以上により得られた各ペクチンの分析結果を纏めると下記の表 4 通りである。なお、全糖の測定はフェノール硫酸法により、ウロン酸の測定はBlumenkrantz法により、澱粉含量の測定は酵素による分解後にSomogyi-Nelson法による還元末端の測定により行った。また

、平均分子量は標準プルラン（昭和電工（株））を標準物質として 0.1モルのNaNO₃ 溶液中の粘度を測定する極限粘度法で求めた値である。

表 4
組成割合（％）

成分	実施例 2 (イ)	実施例 3 (ロ)	実施例 4 (ハ)	実施例 5 (ニ)
水分	7.4%	8.3%	5.4%	6.6%
粗蛋白	6.6%	4.5%	1.3%	0.4%
粗灰分	8.5%	10.0%	1.6%	2.3%
全糖	74.1%	73.9%	87.0%	86.8%
ウロン酸	26.2%	24.7%	25.9%	32.0%
澱粉	15.2%	16.1%	37.2%	1.8%
平均分子量	105,000	119,000	158,000	173,000

実施例 6

得られた各ペクチン（イ）～（ニ）を使用して実施例 1 と同様に pH 5.0での蛋白質の分散安定化能を確認したところ、いずれも良好な分散安定性を示した。

比較例 2

未精製の乾燥馬鈴薯デンプン滓（水分10%、デンプン含量（固形分中）36%）50gを水 950gに懸濁した後に、塩酸でpHを4.5に調整し、120℃で30分間加熱することにより粗ペクチンを抽出した。冷却後、遠心分離（10000g×30分間）を行い、ペクチン抽出液と沈殿部とに分離した。分離した沈殿部に等重量の水を加えて再度遠心分離を行い、上澄み液を先のペクチン抽出液と混合した後そのまま乾燥させて、粗ペクチン（デンプン含量（固形分中）74%）を回収

した。回収した粗ペクチンを使用して実施例 1 と同様に pH 5.0 での蛋白質の分散安定化能を確認したが、酸性化牛乳に凝集が認められ、良好な分散安定性は示さなかった。

比較例 3

未精製の馬鈴薯デンプン滓（水分 80%、デンプン含量（固形分中）36%）250 g を水 750 g に懸濁した後に、pH 調整を行わずに pH 5.8 のまま、120°C で 30 分間加熱することにより粗ペクチンを抽出した。得られた粗ペクチン液を実施例 5 と同様にしてデンプン糖化酵素処理した後にエタノールにより沈殿処理して、ペクチンを回収した。回収されたペクチン（デンプン含量（固形分中）2%）を使用して実施例 1 と同様に pH 5.0 での蛋白質の分散安定化能を確認したが、酸性化牛乳に著しい凝集が認められ、良好な分散安定性は示さなかった。

比較例 4

精製馬鈴薯デンプン滓（商品名：POTEX, リカビー・シュテルケルセン社、水分 5%、デンプン含量（固形分中）7%）50 g を水 950 g に懸濁した後に、pH 3.3 に調整し、110°C で 60 分間加熱することにより粗ペクチンを抽出し、そのまま乾燥した。回収された粗ペクチンを使用して実施例 1 と同様に pH 5.0 での蛋白質の分散安定化能を確認したが、酸性牛乳に著しい凝集が認められ、良好な分散安定性は示さなかった。

比較例 5

精製馬鈴薯デンプン滓（商品名：POTEX, リカビー・シュテルケルセン社、水分 5%、デンプン含量（固形分中）7%）50 g を 0.5% のヘキサメタリン酸ナトリウム液 950 g に懸濁した後に、pH 3.5 に調整し、75°C で 60 分間加熱することにより粗ペクチンを抽出した。粗ペクチン液を pH 2.0 に調整してペクチンを沈殿させた。回収さ

れたペクチンを、再度、水に溶解した後にアルコール濃度80%となるようにエタノールを加えて、ペクチンを沈殿精製した。回収された精製ペクチンを使用して実施例1と同様にpH 5.0での蛋白質の分散安定化能を評価したが、酸性牛乳に著しい凝集が認められ、良好な分散安定性は示さなかった。

実施例7

精製馬鈴薯デンプン滓（商品名：POTEX，リカビー・シュテルケルセン社、水分5%、デンプン含量（固形分中）7%）1kgを水19kgに懸濁した後に実施例2と同様にしてペクチンを抽出した。ペクチン抽出液をそのまま噴霧乾燥して得られた粗ペクチンを安定剤として使用し、下記の表5に示す配合により各pHでの蛋白質の分散安定化機能の評価を行った。

表5

安定剤液	(1%溶液)	20部
砂糖液	(35%溶液)	10部
脱脂粉乳液	(8%溶液)	20部
クエン酸液	(50%溶液)	にてpH 4.0~6.5に調整

すなわち、1%安定剤液20部、35%砂糖液10部、8%脱脂粉乳液20部を冷却しながら混合した後に、50%クエン酸液を滴下してpHを4.0, 4.3, 4.5, 4.8, 5.0, 5.3, 5.5, 5.8, 6.0, 6.5に調整後、ホモゲナイザーを使用して150kgf/cm²で均質化を行い、酸性乳飲料とした。この酸性乳飲料の評価の結果を下記の表6にまとめて示す。

表 6

酸性乳飲料 pH	粘度 (mPa・s)	状態
pH 4.0	5.9	著しく凝集
pH 4.3	5.2	凝集
pH 4.5	4.6	僅かに凝集
pH 4.8	3.5	安定
pH 5.0	2.9	安定
pH 5.3	2.5	安定
pH 5.5	2.7	安定
pH 5.8	2.4	安定
pH 6.0	2.4	安定
pH 6.5	2.2	安定

表 6 に示したように、馬鈴薯デンプン滓由来のペクチンを安定剤として使用した酸性乳飲料では、乳蛋白の等電点である pH 4.6 を超える酸性 pH 域全般において低粘度で蛋白質の分散安定化能が発現されることが確認された。

比較例 6

使用する安定剤をリンゴ由来の市販ペクチン（商品名：クラシック AM201，大日本製薬（株）製）に代えた以外は実施例 7 と同様にして、各 pH における酸性乳飲料の安定性の評価を行った。評価の結果を下記の表 7 にまとめて示す。

表 7

酸性乳飲料 pH	粘度 (mPa・s)	状態
pH 4.0	7.8	安定
pH 4.3	8.8	安定
pH 4.5	9.0	僅かに凝集
pH 4.8	9.5	凝集
pH 5.0	10.1	著しく凝集
pH 5.3	9.6	著しく凝集
pH 5.5	9.7	著しく凝集
pH 5.8	9.4	著しく凝集
pH 6.0	9.5	著しく凝集
pH 6.5	9.5	著しく凝集

表 7 に示したように、リンゴ由来の市販ペクチンを安定剤として使用した酸性乳飲料では、乳蛋白の等電点である pH 4.6 を超える酸性 pH 域においては蛋白質の分散安定化能は観察されなかった。また、pH 4.5 以下で乳蛋白の分散が安定化された場合でも粘度が高く、ドロツとした糊状の食感となった。

比較例 7

使用する安定剤を市販のクエン酸三ナトリウム（キシダ化学（株）製）に代えた以外は実施例 7 と同様にして、各 pH における酸性乳飲料の安定性の評価を行った。評価の結果を下記の表 8 にまとめて示す。

表 8

酸性乳飲料pH	粘度 (mPa・s)	状態
pH 4.0	3.9	著しく凝集
pH 4.3	5.2	著しく凝集
pH 4.5	5.5	著しく凝集
pH 4.8	4.4	著しく凝集
pH 5.0	2.9	著しく凝集
pH 5.3	2.6	僅かに凝集
pH 5.5	1.8	安定 (透明化)
pH 5.8	1.7	安定 (透明化)
pH 6.0	1.7	安定 (透明化)
pH 6.5	1.7	安定 (透明化)

表 8 に示したように、市販のクエン酸三ナトリウムを安定剤として使用した酸性乳飲料では、pH 5.3を超える酸性pH域において蛋白質の分散安定化能が観察されたが、安定化できた酸性乳飲料では乳濁性が消失しており、乳飲料としての商品価値が失われていた。

ミルクコーヒー飲料の調製 (実施例 8 ~ 10、比較例 8)

中炒りのコロンビアコーヒー豆粉碎品 500 g を熱水 5 リットルで抽出し、25℃以下に冷却してコーヒー抽出液 4.5 リットルを得た。また、グラニュー糖 700 g 及び蔗糖脂肪酸エステル 3 g を純水 1.3 リットルに溶解して糖混合液を得た。これらのコーヒー抽出液及び糖混合液と、さらに 3 % ペクチン (イ) 液並びに水とを下記の表 9 に示す配合に従って混合し、全体を 1.8 リットルに調整した後に、牛乳を徐々に加え、全体を 2 リットルとした。全量混合後に、重曹又は L-アスコルビン酸を用いてそれぞれ pH 7.0, 6.0, 5.0 に調整し、150kg/cm² の条件にて均質化し、ミルクコーヒー飲料をそれぞれ

れ調製した。

表 9
組成割合 (%)

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 8
ペクチン液 (3%溶液)	400部	400部	400部	0
コーヒー抽出液	800部	800部	800部	800部
糖混合液	400部	400部	400部	400部
純水	200部	200部	200部	600部
牛乳	200部	200部	200部	200部
調整 pH	7.0	6.0	5.0	6.0

調製したミルクコーヒー飲料を、プレートヒーターにて95℃まで加熱し、空缶に充填して、巻締めをし、得られた缶入りミルクコーヒー飲料をレトルト釜に入れ、121℃で30分間の条件でレトルト殺菌をして、目的とするミルクコーヒー飲料を得た。これらの各実施例並びに比較例で得られた缶入りミルクコーヒー飲料の評価結果を表10に示す。表中の「ホットベンダー保存後の評価」は、各実施例並びに比較例によって得られたミルクコーヒー飲料を60℃恒温区に4週間静置保存し、内容物を缶からビーカーに移し、沈澱の状態を目視により観察した。「レトルト殺菌後の評価」及び「ホットベンダー保存後の評価」の欄の「凝集」は乳蛋白の沈澱や脂肪の分離が認められたことを示す。また、官能検査は得られたミルクコーヒー飲料の官能試験による酸味、風味などのチェックを行なったものである。官能検査については、15名のパネラー（男：女=10：5、20代：30代：40代=6：7：2）が試飲した時に、レギュラーコーヒーの香り、酸味に似て非常に優れているものを+2点、普通のものを0点、非常に劣っているものを-2点として採点し、その平均値を

示した。

表10

	実施例8	実施例9	実施例10	比較例8
レトルト殺菌後の評価				
pH	6.4	5.3	4.9	5.3
安定性	安定	安定	安定	凝集
官能検査（香り、酸味）	風味乏しい	良好	酸味若干強い	商品価値なし
官能検査（採点）	0	1.8	1.2	—
ホットベンダー保存後の評価				
安定性	安定	安定	安定	—

表10に示すように、本発明のペクチンを使用せずに調製したミルク入りコーヒーの場合（比較例8）には、レトルト殺菌後に乳成分が分離沈澱し、商品価値のあるミルク入りコーヒー飲料が得られない。これに対し、本発明におけるペクチン（イ）を用いた場合には、121℃で30分間のレトルト殺菌後にも広いpH域において乳蛋白の凝集分離は認められず、耐熱安定性にも優れることが確認できた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、根菜類、特に、イモ類からpH 3.8～pH 5.3の弱酸性下において、100℃以上の温度で抽出されたペクチンに、等電点以上の酸性pH域における蛋白質の分散安定化能という、従来の安定剤とは異なる特徴的な機能が見出された。この機能を利用することにより、従来なかった等電点以上の酸性pH域で安定な酸性蛋白質食品を製造することが可能となる。さらに、製造された酸性蛋白質食品は、レトルト殺菌などの加熱後も安定な状態を保持できるという利点を得られる。

請 求 の 範 囲

1. 根菜類からpH 3.8～ 5.3の弱酸性条件下で熱水抽出することを含むペクチンの製造法。
2. 熱水抽出の温度が 100℃以上である、請求項 1 記載の方法。
3. 根菜類がイモ類である、請求項 1 又は 2 記載の方法。
4. イモ類が馬鈴薯である、請求項 3 記載の方法。
5. 請求項 1～4 のいずれかに記載した方法によって製造されたペクチン。
6. 請求項 1～4 のいずれかに記載した方法によって製造されたペクチンを酸性蛋白食品に添加することを含む酸性蛋白食品の製造法。
7. 酸性蛋白食品のpHを、使用する蛋白質の等電点以上に調整する、請求項 6 記載の方法。
8. 請求項 6 又は 7 に記載した方法によって製造された酸性蛋白食品。
9. 酸性蛋白食品が乳成分を含むコーヒー飲料である、請求項 8 記載の食品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁶ C08B37/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁶ C08B37/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-157403, A (Nissei Kagaku Kogyo K.K.), 05 July, 1991 (05.07.91) (Family: none)	1-9
A	JP, 60-161401, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 23 August, 1985 (23.08.85) (Family: none)	1-9
A	JP, 60-133002, A (Mitsubishi Acetate Co., Ltd.), 16 July, 1985 (16.07.85) (Family: none)	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date		"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 29 November, 1999 (29.11.99)	Date of mailing of the international search report 07 December, 1999 (07.12.99)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶ C08B37/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶ C08B37/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-157403, A (日精化学工業株式会社), 5.7月.1991(05.07.91), (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 60-161401, A (三井東圧化学株式会社), 23.8月.1985(23.08.85), (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 60-133002, A (三菱アセテート株式会社), 16.7月.1985(16.07.85), (ファミリーなし)	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	29.11.99	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 弘實 謙二
		4P 7433
		電話番号 03-3581-1101 内線 3492