

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年2月6日(06.02.2025)



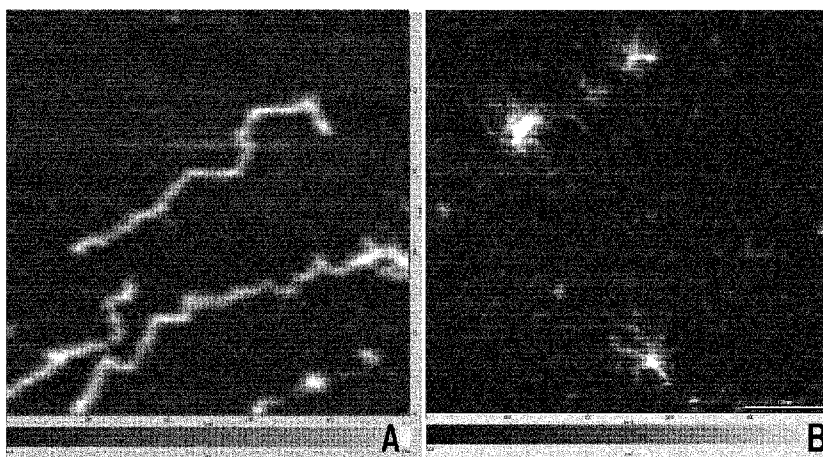
(10) 国際公開番号

WO 2025/028209 A1

- (51) 国際特許分類:
A23L 29/20 (2016.01) A23L 11/65 (2021.01)
A23C 11/10 (2021.01) A23L 29/206 (2016.01)
A23L 11/00 (2021.01) C08B 37/00 (2006.01)
A23L 11/60 (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/025070
- (22) 国際出願日: 2024年7月11日(11.07.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-125497 2023年8月1日(01.08.2023) JP
- (71) 出願人: 不二製油グループ本社株式会社(FUJI OIL HOLDINGS INC.) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町1番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中村 彰宏 (NAKAMURA, Akihiro); 〒3000393 茨城県稲敷郡阿見町中央三丁目2番1号 国立大学法人茨城大学 農学部内 Ibaraki (JP). 飯田 弥典 (IIDA, Minori); 〒3000393 茨城県稲敷郡阿見町中央三丁目2番1号 国立大学法人茨城大学 農学部内 Ibaraki (JP). 足立 典史 (ADACHI, Norifumi); 〒3002436 茨城県つくばみらい市絹の台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).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: ACIDIC POLYSACCHARIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 酸性多糖類およびその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a dispersion stabilizer for suppressing precipitation and aggregation of protein in an acidic condition, particularly in a pH range of 3.6-4.4 that is more acidic than around the isoelectric point of protein, and for providing an acidic protein beverage having a low viscosity and refreshing mouthfeel. An acidic polysaccharide having a mass average molecular weight of 2,000,000-8,000,000 and containing 60% by weight or more of galactose, 20% by weight or less of uronic acid and 4% by weight or more of glucuronic acid as constituent sugars is extracted from lupin beans at pH 4-9 and a temperature above 100 °C. The acidic polysaccharide can disperse and stabilize protein particles in a wide pH range, from pH 4.0-4.4, and particularly good ones from pH 3.6-4.4.

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の目的は、酸性下、特に蛋白質の等電点付近より酸性のpH3.6からpH4.4のpH域で蛋白質の沈殿と凝集を抑え、且つ低粘度ですっきりとした飲み口の酸性蛋白飲料を提供するための、分散安定剤を提供することを目的とする。構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、質量平均分子量200万~800万の酸性多糖類は、ルーピン豆よりpH4~9, 100℃を超える温度で抽出され、pH4.0からpH4.4、特に優れたものはpH3.6からpH4.4の広いpH域で蛋白質粒子を分散安定化できる。

明 細 書

発明の名称： 酸性多糖類およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸性多糖類、その製造方法、酸性多糖類による蛋白質用の分散安定剤、および酸性蛋白飲料の安定化方法に関する。

背景技術

[0002] 乳或いは豆乳等の蛋白質を含む飲料を乳酸菌等で醗酵して仕上げた飲料、或いはこれら蛋白質を含む飲料に直接有機酸を添加して仕上げた飲料は酸性蛋白飲料と呼ばれる。これら酸性蛋白飲料は、さわやかな酸味を持つ飲料として好まれるが、酸性下、特に蛋白質の等電点付近より酸性側では、蛋白質が凝集、さらには沈澱してしまい、商品としての価値が著しく損なわれる場合がある。そこで、蛋白質の分散安定化を目的として、高メトキシルペクチンやカルボキシメチルセルロース等の分散安定剤が利用されてきた（特許文献1）。これら分散安定剤は、水中で分散する蛋白質粒子と静電的に反応するとともに、飲料中に多糖類の弱いネットワークを作り、水系に粘度を与えることで蛋白質の凝集沈殿を抑制することから、飲料に独特の粘性を与えてしまう課題があった（非特許文献1）。

[0003] 一方、大豆種子の子葉に含まれる多糖類を抽出してなる水溶性大豆多糖類は、高メトキシルペクチンやカルボキシメチルセルロースと同様に酸性下で蛋白質の凝集を抑制する機能を持ち、酸性蛋白飲料の安定剤として利用されてきた（特許文献2）。水溶性大豆多糖類は、蛋白質粒子と静電的に反応して蛋白質粒子の表面を覆うことで凝集を抑制し、均質化処理により微細分散した蛋白質粒子がブラウン運動で分散することで安定化しているといわれている。このため、酸性乳飲料に粘度を与えず、すっきりとした軽い飲み口を与える（非特許文献2）。

また、エンドウを起源とする多糖類も、pH3.4からpH4.5の酸性蛋白飲料用の安定剤として報告されている（特許文献3, 4）

[0004] ところで、酸性蛋白飲料は、蛋白質の等電点付近からさらに酸性側まで様々なpHの飲料を作ることができる。そのうちのpH4.0～pH4.5の乳蛋白質の等電点付近では、蛋白質の表面電荷は無電荷から微正電荷を帯びた状態であり、強い負電荷を帯びた多糖類が良好な分散安定化力を示す。このため、高メトキシペクチン、カルボキシメチルセルロースおよびリン酸架橋した多糖類等が良好な分散安定性を示す（特許文献5）。

一方、pH4.0未満のより酸性条件下では、蛋白質の表面電荷はより強い正電荷を帯びており、負電荷の強い上記多糖類では蛋白質粒子との強い反応が起こり、デプレッションと呼ばれる凝集沈殿を引き起こす為、良好な安定状態が得られない。このpH域では弱い負電荷を帯びた水溶性大豆多糖類が良好な分散安定性を示すと考えられている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第2599477号公報
特許文献2：特許第3280768号公報
特許文献3：W02012/176852パンフレット
特許文献4：W02016/031858パンフレット
特許文献5：W02008/149738パンフレット

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Food Hydrocolloids, 17, 333-343, 2003
非特許文献2：J. Agric. Food Chem., 54 (17), 6241-6246, 2006

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] pH4.0～pH4.5で蛋白質の凝集を抑制する多糖類である高メトキシペクチンやカルボキシメチルセルロースは、高粘度の特性を示す多糖類であり、完成した酸性蛋白飲料も粘度が高く、飲み口が重くなる。酸性蛋白飲料の蛋白質含量は、0.3～3重量%が一般的だが、近年、3重量%を超えた高蛋白飲料であっ

ても、飲料の粘度を低く維持した、蛋白質の凝集を抑える安定剤が市場から求められている。

蛋白質の等電点付近からやや酸性の条件下で、且つ飲料に粘度を与えることなく蛋白飲料の安定性を維持できる分散安定剤としては、特許文献2や特許文献3で開示されている酸性多糖類がある。しかしこれらは機能の発現に脱エステル工程が必須である。脱エステル工程が不要とされている特許文献4の発明についても、原料の洗浄工程が必要である。

本発明は、酸性下、特に蛋白質の等電点付近より酸性のpH4.0からpH4.4、特に優れたものはpH3.6からpH4.4のpH域で蛋白質の沈殿と凝集を抑え、且つ低粘度ですっきりとした飲み口の酸性蛋白飲料を調製するための、分散安定剤を提供することを課題とする。更に本発明は、原料の洗浄工程および脱エステル工程の一方または両方を必要とせずに該安定剤を提供することを第二の課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の課題に対して鋭意研究を重ねた結果、ルーピン豆種子より抽出した酸性多糖類は、pH3.6からpH4.4の広いpH域で蛋白質粒子を分散安定化できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明は、

(1) 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、質量平均分子量200万~800万の酸性多糖類。

(2) ウロン酸のメチルエステル化度が60%以上である、(1)に記載の酸性多糖類。

(3) 豆類に由来するものである、(1)または(2)に記載の酸性多糖類。

(4) ルーピン豆の種子に由来するものである、(3)に記載の酸性多糖類。

(5) 原子間力顕微鏡で観察した単分子の構造が直鎖構造を持つことを特徴

とする、請求項1または請求項2に記載の酸性多糖類。

(6) ウロン酸のメチルエステル化度が60%以上であり、ルーピン豆の種子に由来するものであり、原子間力顕微鏡で観察した単分子の構造が直鎖構造を持つことを特徴とする、(1)に記載の酸性多糖類。

(7) ルーピン豆の種子またはその繊維画分を原料に、100℃を超える温度で、pH4からpH9の水系で加熱抽出する、酸性多糖類の製造方法。

(8) 脱エステル工程および原料の洗浄工程をどちらも行わないことを特徴とする、(7)に記載の酸性多糖類の製造方法。

(9) 得られる酸性多糖類が、構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万~800万のものである、(7)に記載の、酸性多糖類の製造方法。

(10) 得られる酸性多糖類が、構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万~800万のものである、(8)に記載の、酸性多糖類の製造方法。

(11) 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万~800万の酸性多糖類を有効成分とする、蛋白質の分散安定剤。

(12) 酸性多糖類が豆類に由来するものである、(11)に記載の、蛋白質の分散安定剤。

(13) 酸性蛋白飲料用である、(11)または(12)に記載の分散安定剤。

(14) 飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料用である、(13)に記載の分散安定剤。

(15) 酸性多糖類が豆類に由来するものであり、飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料用である、(11)に記載の、蛋白質の分散安定剤。

(16) 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万~800万の酸性多

糖類を用いる、酸性蛋白飲料の分散安定化方法。

(17) 酸性多糖類が豆類に由来するものである、(16)に記載の、酸性蛋白飲料の分散安定化方法。

(18) 飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料である、(16)に記載の酸性蛋白飲料の分散安定化方法。

(19) 飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料である、(17)に記載の酸性蛋白飲料の分散安定化方法。

である。また本発明は、

(1) 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、質量平均分子量200万~800万の酸性多糖類。

(2) ウロン酸のメチルエステル化度が60%以上である、(1)に記載の酸性多糖類。

(3) 豆類に由来するものである、(1)または(2)に記載の酸性多糖類。

(4) ルーピン豆の種子に由来するものである、(3)に記載の酸性多糖類。

(5) 原子間力顕微鏡で観察した単分子の構造が直鎖構造を持つことを特徴とする、(1)または(2)に記載の酸性多糖類。

(6) ルーピン豆の種子またはその繊維画分を原料に、100℃を超える温度で、pH4からpH9の水系で加熱抽出する、酸性多糖類の製造方法。

(7) 脱エステル工程および原料の洗浄工程をどちらも行わないことを特徴とする、(6)に記載の酸性多糖類の製造方法。

(8) 得られる酸性多糖類が、構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万~800万のものである、(6)または(7)に記載の、酸性多糖類の製造方法。

(9) 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下

、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万~800万の酸性多糖類を有効成分とする、蛋白質の分散安定剤。

(10) 酸性多糖類が豆類に由来するものである、(9)に記載の、蛋白質の分散安定剤。

(11) 酸性蛋白飲料用である、(9)または(10)に記載の分散安定剤。

(12) 飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料用である、(11)に記載の分散安定剤。

(13) 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万~800万の酸性多糖類を用いる、酸性蛋白飲料の分散安定化方法。

(14) 酸性多糖類が豆類に由来するものである、(13)に記載の、酸性蛋白飲料の分散安定化方法。

(15) 飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料である、(13)または(14)に記載の分散安定化方法。

でもある。

発明の効果

[0010] 本発明により調製した酸性多糖類を用いることで、従来、蛋白質が凝集あるいは沈殿を生じるpH4.0からpH4.4、特に優れたものはpH3.6からpH4.4のpH域にて蛋白質の凝集と沈殿を抑制し、例えば無脂乳固形分3重量%（系中の蛋白質1重量%）以上の系にて低粘度ですっきりとした飲み口の酸性蛋白飲料を提供することができる。pH4.0からpH4.4の範囲で乳酸菌の生育を維持した酸性蛋白飲料の調製が可能となり、過醗酵による蛋白質の経時的な凝集塊の発生を抑えることができる。また、pH3.6からpH4.0の範囲で殺菌タイプの酸性蛋白質食品を調製する場合、加熱殺菌による蛋白質の変性と凝集塊の発生を抑え、安定した品質の酸性蛋白飲料を提供することができる。

また、上記酸性多糖類を、脱エステル工程および原料の洗浄工程をどちらも行うことなく調製することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]直鎖構造を持つルーピン豆種子より得た酸性多糖類分子 (A) 並びに多分岐構造を持つ大豆種子より得た水溶性大豆多糖類分子 (B) の原子間力顕微鏡観察像である。

[図2]ルーピン豆多糖類 A をゲル濾過クロマトグラフィーで分析して得た分子量分布の一例である。本発明の質量平均分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィーの分析で得られるピーク 1 の主成分の質量平均分子量を意味する。

発明を実施するための形態

[0012] (分子量)

以下に本発明について具体的に説明する。本発明の酸性多糖類の分子量は、以下の条件にてHPLCを用いたゲル濾過クロマトグラフィーで分析することができる。質量平均分子量は200万~800万、好ましくは200万~700万、より好ましくは450万~650万である。質量平均分子量の算出は、TSK-gel G-6000P WXL (φ7.8mm×300mm ; 東ソー) を分離カラムに用い、RI検出器とトルエンで校正した多角光散乱検出装置を検出器に用いたゲル濾過クロマトグラフィー (Size Exclusion Chromatography-Multi Angle Light Scattering: SEC-MALS) により求める。分離条件は、溶離液: 50mM酢酸ナトリウム水溶液 (pH5.0)、流速: 0.6mL/minにて行なう。

[0013] (構成糖)

本発明の酸性多糖類は、構成糖としてガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有することが特徴である。また、ガラクトース、アラビノース、グルコース、ラムノース、キシロース、フコース、ガラクトツロン酸、及びグルクロン酸を含むものが好ましい。ガラクトース含量は65重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることが更に好ましい。ガラクトツロン酸含量とグルクロン酸含量を合計したウロン酸含量は、6重量%~15重量%のものが好ましい。本発明は、グルクロン酸が5重量%以上含有するものが好ましく、5.5重量%以上含有するものが更に好ましい。また、ガラクトツロン酸は1重量%~6重量%含有するものが好ま

しく、3重量%~5重量%含有するものが更に好ましい。また、ウロン酸に対するガラクトースの重量比は、6.8以上が好ましく、7.6以下が更に好ましい。

構成糖がこの範囲に入ること、pH4.0からpH4.4、特に優れたものはpH3.6からpH4.4のpH域で蛋白質の沈殿と凝集を抑え、且つ低粘度の酸性多糖類とすることができる。

[0014] ガラクツロン酸とグルクロン酸の分析は、硫酸分解したのち、Shodex Sugar-SH1821カラム（φ8.0mm×300mm；昭和電工）とRI検出器を用いたイオン排除クロマトグラフィーにて、中性糖の組成は、硫酸分解した後、CarboPac PA-1カラム（φ2.0mm×250mm；Thermo）と電気化学検出器を用いたイオンクロマトグラフィーを用いて測定する。

[0015] （エステル化度）

エステル化度とは、多糖類を構成するウロン酸の、メチルエステルの割合を分子比で表したものである。本発明の酸性多糖類は、ウロン酸のエステル化度を積極的に調製することなく、分散安定剤として機能を有している。本発明の酸性多糖類のエステル化度は60%以上であり、好ましくは70%以上である。エステル化度が60%未満であっても分散安定剤としての機能は有するが、エステル化度を積極的に調製する作業が必要となり、工程が煩雑となる。

通常のペクチン等では、好ましくはpH12以上のアルカリ加熱を行うことで、エステル化度を調製する、いわゆる脱エステル工程を行う。本発明で酸性多糖類を抽出する際の弱アルカリ側での加熱、例えばpH9での加熱は、エステル化度への影響が軽微であり、エステル化度の調製工程には含めないものとする。本発明で特には必要としない脱エステル工程とは、pH10以上のアルカリ環境での加熱をいう。この際の加熱温度は一般的には、反応性が高く着色が少ない、40~60℃が例示できる。

尚、メチルエステル化度は、Doesburg滴定法にてウロン酸とメチルエステル化ウロン酸を定量し、

メチルエステル化ウロン酸÷全ウロン酸×100 (mol %)

にて算出する。

[0016] (構造)

本発明の酸性多糖類は、原子間力顕微鏡で観察した単分子が直鎖構造を有することが好ましい。本発明において直鎖構造とは多分岐構造に対するものであり、多糖類の直鎖から分岐する側鎖がほとんど認められない構造を意味する。本発明の一例であるルーピン豆種子より得た酸性多糖類で、本発明で用いる分子構造の観察方法を例示すれば、同多糖類の0.1重量%水溶液を調製し、純水を加えて酸性多糖類1ppmまで希釈した後、マイカ上に0.5 μ lを滴下して自然乾燥し、原子間力顕微鏡 (SPI3800N, SPA300HV ; SII社) のDFMモードにて、20N/mのカンチレバーで構造を観察することで構造を確認することができる。

[0017] (原料)

本発明の酸性多糖類の原料としては、豆類を用いることが好ましい。豆類としては、大豆、エンドウ、緑豆、空豆、ルーピン豆、ヒヨコ豆、インゲン豆、ヒラ豆、ササゲ等を挙げることができる。これら豆類の中で、ルーピン豆の種子を用いることが特に好ましい。ルーピン豆を用いる場合、内皮を脱皮したのち子葉部を用いるのが好ましい。飼料用のルーピン豆を用いることもできるが、アルカロイドを低減あるいは除去した食用のルーピン豆がより好ましい。工業的な方法を例示すれば、ルーピン豆より水系にて、蛋白質画分等の水溶性画分を1回または複数回抽出分離する。残渣である繊維画分を原料として、後述の条件で酸性多糖類を加熱抽出することができる。残渣として分離した繊維画分は、原料として更なる洗浄には及ばないし、洗浄を行わないことが好ましい。

原料に豆類を使用することで、目的の構成糖と蛋白質分散能を有した酸性多糖類を、容易に得ることができる。

[0018] (加熱抽出)

抽出時のpHは、pH4未満の酸性条件下では抽出時に多糖類の加水分解が促進され易く、pH9よりアルカリ側では多糖類の脱離分解が促進され易いため

、pH4 からpH9 が適切であり、pH6 からpH8 が好ましい。原料に加水したのち、酸或いはアルカリを添加してpH4 からpH9 の範囲に調整後、加圧下、100℃を超える温度で、好ましくは150℃以下、更に好ましくは105℃以上135℃以下の温度で酸性多糖類を抽出する。100℃以下の温度では、酸性多糖類の抽出効率が悪く現実性が低い。150℃を超える温度では抽出の過程で酸性多糖類が加水分解してしまい直鎖構造を保持することが出来ない場合がある。抽出時間は概ね0.5～3時間であるが、原料の状態や温度等により、任意に調整することができる。使用する酸とアルカリに特に制限は無い。塩酸、硫酸、燐酸、クエン酸、酒石酸、酢酸、蟻酸等の酸、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等のアルカリを使用することが出来る。また、目的とする酸性多糖類が加水分解されない高純度のセルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ペクチナーゼを単独乃至併用して、抽出の前後で酵素反応処理をしても構わない。

[0019] (精製)

抽出した酸性多糖類は、不溶性繊維分を分離除去し、乾燥して得ることが出来るが、より機能を発揮させるために蛋白質の除去、脱塩、色素成分除去等の精製を行なうことが望ましい。蛋白質の除去方法としては、pH調整により蛋白質を等電点沈殿などの方法で凝集沈殿させ、圧濾分離、遠心分離、膜分離等の物理的分離手段により除去することが出来る。また、任意の蛋白質分解酵素を用いて蛋白質を分解し、分解物を透析膜、活性炭、イオン交換や疎水性樹脂を用いて吸着除去することが出来る。脱塩の方法としては、電気透析やイオン交換樹脂、UF膜分離など、これらを除去する方法であれば何れの方法も利用できる。色素成分の除去方法としては、オゾン処理やUV照射などの色素成分を分解する方法に加え、エタノールやイソプロパノール等の親水性極性溶媒による分配など何れの方法も利用できる。これら1法又は2法以上を組み合わせる用いることが好ましい。精製処理を施した酸性多糖類は、任意の殺菌処理を施し、凍結乾燥、噴霧乾燥、エタノール沈殿物の熱風乾燥などの方法にて乾燥物を得る。

[0020] (除澱粉)

本発明の酸性多糖類の原料に澱粉が含まれている場合、そのままの状態でも酸性多糖類を得ることは可能であるが、酸性蛋白飲料に使用した場合、澱粉が原因となり増粘や沈殿を生じる場合がある。従って、豆類原料の段階、豆類原料から分離した繊維の段階、酸性多糖類を抽出する段階、乃至抽出した後の段階で澱粉を除去することが好ましい。澱粉は、アミラーゼによる分解、冷却沈殿、乳化剤との凝集沈殿の方法を1種若しくは2種以上を組み合わせることで除去することができる。原料の段階であれば乾式分画も可能であるが湿式分画が好適であり、破碎した原料に加水し、澱粉が糊化しない温度まで加温、遠心濾過により澱粉粒として分離することが出来る。また、加水した原料を澱粉が糊化する温度以上に加熱し、アミラーゼで処理することにより分解除去することも出来る。豆類原料から分離した繊維質の段階であれば、繊維質を水に分散し、澱粉が糊化する温度まで加温、アミラーゼで処理することにより、分解除去することができる。酸性多糖類を抽出する過程、乃至抽出した後に除澱粉する方法としては、抽出前の加水原料にアミラーゼを添加する方法、抽出し固液分離する前のスラリーにアミラーゼを添加する方法、固液分離後の濾液にアミラーゼを添加する方法が例示できる。

[0021] アミラーゼは澱粉を加水分解する酵素の総称であり、 β -アミラーゼ、 α -アミラーゼ、グルコアミラーゼ、プルラナーゼが例示される。本目的ではこれら高純度のアミラーゼでも構わないが、これらが1種或いは2種以上が混在する市販のアミラーゼ製剤で構わない。尚、澱粉は酸加水分解やアルカリ脱離分解などの化学的手法により原料、繊維質、或いは酸性多糖類抽出前後で分解除去することも可能であるが、同時に本発明の酸性多糖類が同時に分解される可能性があり、酵素処理による除澱粉処理が好ましい。

[0022] (分散安定剤)

本発明の酸性多糖類は、蛋白質粒子の凝集を抑制し、分散安定状態を維持する分散安定剤として機能する。そのpH範囲はpH4.0からpH4.4、特に優れたものはpH3.6からpH4.4と非常に広い。発酵乳を用いたドリンクヨーグルトや

直接酸を添加して調製した酸性乳飲料等の酸性蛋白飲料に好適である。ペクチン、カルボキシメチルセルロース、或いは水溶性大豆多糖類など従来の分散安定剤は、飲料中の無脂乳固形分の含量が3重量%以上（飲料中の蛋白質濃度1重量%以上）の系、好ましくは6重量%以上（蛋白質濃度2重量%以上）の系に於いて、その安定性は低下する。例えば、飲料中の無脂乳固形分の含量8.4重量%（飲料中の蛋白質濃度2.8重量%）の系において2週間の保存で上透きや沈殿が生じるが、本発明の酸性多糖類は、同保存条件においても殆ど上透きや沈殿を生じない。

[0023] 本発明の分散安定剤は、従来用いられているペクチン等と比較して糊感が少ない低粘度の飲料を提供することが可能であり、味のこもり感が少なく、酸味と乳味を強く感じる。また、粘度が低い為、必要に応じてガム剤、増粘剤、蛋白質、或いはその加水分解物を配合することで、任意の粘度、飲み心地に調整することが可能である。併用できる物質としては、例えば、澱粉、加工澱粉、各種セルロース、寒天、カラギーナン、ファーゼラン、グアーガム、ローカストビーンガム、フェノグreekガム、コンニャクマンナン、タマリンド種子多糖類、タラガム、アラビアガム、トラガントガム、カラヤガム、ペクチン、キサンタンガム、プルラン、ジェランガムなどの多糖類、ゼラチン、コラーゲン等の蛋白質が例示できる。

本発明の低粘度の酸性蛋白飲料とは、例えば飲料中の無脂乳固形分8.4%の酸性乳飲料に於いて、100mPa・s以下、好ましくは50mPa・s以下、更に好ましくは30mPa・s以下が例示できる。

[0024] （酸性蛋白飲料）

本発明の酸性蛋白飲料とは、動植物由来の蛋白質を含有する酸性蛋白飲料であり、ドリンクベースなどの濃縮品も含む。動物由来の蛋白質を含有するものとは、主に牛乳、山羊乳を始めとする獣乳類、具体的には、牛乳、脱脂乳、全脂粉乳、脱脂粉乳、ホエーパウダー、バターミルク、バターミルクパウダー、加糖乳、練乳、濃縮乳、カルシウム等のミネラルやビタミン等を強化した加工乳若しくは発酵乳を指し、植物由来の蛋白質を含有するものとは

、いわゆる植物乳であり、例えば大豆から得られた豆乳類が挙げられる。具体的には、豆乳，脱脂豆乳，粉末豆乳，粉末脱脂豆乳，分離大豆蛋白質，若しくは発酵物等、を示す。他の植物乳としては、エンドウ，緑豆，レンズ豆，アーモンド，落花生，米，オーツ麦等が挙げられる。これら獣乳類若しくは植物類の1種若しくは2種以上の飲料を組み合わせ、乳酸菌等の微生物を加えて発酵し、またはそれらに果汁，若しくは乳酸，クエン酸などの有機酸，若しくはリン酸等の無機酸を添加してpHを酸性に調製した飲料が酸性蛋白飲料である。具体的には、殺菌タイプ若しくは生菌タイプの乳酸菌飲料，ドリンクヨーグルト類，ケフィア等が例示できる。

これら酸性蛋白飲料の中で、上述した獣乳類を原料としたものが酸性乳飲料であり、本発明の用途として特に好ましい。

[0025] 本発明の酸性多糖類からなる分散安定剤は、牛乳を用いた場合、無脂乳固形分3重量%以上、すなわち、蛋白質濃度が1重量%以上の酸性蛋白飲料において効果的に機能を発揮し、蛋白質の凝集沈殿を抑え、長期間に渡り分散安定状態を維持する。無脂乳固形分6重量%以上（蛋白質濃度2重量%）の酸性蛋白飲料では、機能はさらに顕著になる。

本発明の酸性多糖類は、酸性蛋白飲料に対して好ましくは0.1~1.2重量%、より好ましくは0.2~1重量%を添加することにより、pH4.0からpH4.4、特に優れたものはpH3.6からpH4.4のpH範囲にて蛋白質粒子を分散安定化することができる。分散安定剤は高濃度で配合した場合、飲料の味に悪影響を与えることがあるが、本発明の酸性多糖類の場合、酸性蛋白飲料に1重量%を配合しても柑橘ペクチンや水溶性大豆多糖類のような風味への影響が非常に少ない。

[0026] 本発明で調製する酸性蛋白飲料は、蛋白質粒子の分散安定性を向上する目的で均質化処理をするのが好ましい。均質化の装置に制限はないが、高圧ホモジナイザー、ホモキサー、クレアミックス（エム・テクニク社）、ナノマイザー（ナノマイザー社）、超音波乳化機等が例示できる。均質化する圧力は酸性蛋白飲料の固形分濃度により流動性が一定ではない為、一義的に決めることは出来ないが、50kgf/cm²から500kgf/cm²が好ましい。また、均

質化処理は酸性蛋白飲料を製造する過程の何の段階でも構わないが、蛋白質を水に分散した後、蛋白質を発酵若しくは酸を添加した後はもちろん、本発明の分散安定剤を添加した後に行なうのが好ましい。

実施例

[0027] 以下に実施例を記載することで本発明を説明するが、本発明の技術思想がこれらの例示によって限定されるものではない。尚、例中の%および部は特に断らない限り重量基準を意味するものとする。

[0028] (製造例1)

ルーピン豆の種子 (*Lupinus luteus*) 50kgを脱皮した後、5倍量の水を加えて24時間浸漬した。ホモキサー (5,000rpm、30分間) にて種子を砕き、蛋白質と澱粉を抽出した。遠心濾過機を用いて2,000×g、20分間で蛋白質や澱粉などが分散溶解した水相を除去し、残渣である繊維質を回収した。

ルーピン豆繊維80部を920部の水に分散し、水酸化ナトリウムを用いてpH8に調整した後、120℃にて90分間加熱して酸性多糖類を抽出した。不溶性繊維を遠心分離 (5,000×g、30分間) にて除去して上清を回収した。pH7に調整し、60℃に加温した後、固形分の0.1重量%に相当するアミラーゼ (BAN480L ; ノボザイム) を添加して1時間澱粉を分解した。塩酸にてpH5に調整し、60重量%になるようにエタノールを加えて酸性多糖類を沈殿させ、90重量%の含水エタノールで洗浄し、得られた沈殿を風乾してルーピン豆多糖類Aを得た。

[0029] (製造例2) 抽出時のpHの比較

ルーピン豆多糖類Aの製造法において、抽出時のpHを3, 4, 5, 6, 7, 9, 10とし、抽出時のpHが異なる以外は全く同様の方法にてルーピン豆多糖類B, C, D, E, F, G, Hを得た。尚、pH4~9までの抽出では脱エステル工程を行っていない。pH3およびpH10の抽出は比較製造例であり、実質的に脱エステル反応が進行していた。

[0030] (実施例1) 分子構造と質量平均分子量の測定

ルーピン豆多糖類AからH、および比較対象である水溶性大豆多糖類（ソヤファイブ-S-DA100：不二製油）をマイカ上で乾燥して、分子構造を原子間力顕微鏡にて観察した。

また、ルーピン豆多糖類AからHの質量平均分子量をゲル濾過クロマトグラフィー（SEC-MALS）にて測定した。分析条件は以下の通りである。ルーピン豆多糖類の1重量%水溶液（50mM酢酸ナトリウム水溶液、pH5.0）を調製し、0.8 μ mのフィルターにて濾過した濾液を分析に供した。予め、50mM酢酸ナトリウム水溶液、pH5.0、40°Cで平衡化したTSK-gel G-6000PWXLカラム（ ϕ 7.8mm \times 300mm；東ソー）に30 μ L添加し、流速：0.6mL/minで分離した。分離した多糖類は、RI検出器と多角光散乱測定装置にて検出し、質量平均分子量を算出した。結果を表1に纏めた。

[0031] （表1）各抽出多糖類の質量平均分子量

	ルーピン豆 多糖類	抽出時pH	質量平均分子量 (万)
比較製造例	B	3	18
製造例	C	4	240
製造例	D	5	410
製造例	E	6	520
製造例	F	7	560
製造例	A	8	630
製造例	G	9	500
比較製造例	H	10	110

[0032] 原子間力顕微鏡で観察したルーピン豆多糖類Aの分子構造を図1（A）に示す。多分岐構造を持つ、図1（B）の水溶性大豆多糖類とは大きく異なり、直鎖構造であることが確認できた。、ルーピン豆多糖類C, D, E, F, Gも同様の直鎖構造であった。

SEC-MALSによる質量平均分子量の分析結果より、ルーピン豆を起源とする上記多糖類は、何れも700万以下の分子量の成分より構成されていた（図2）。比較製造例であるルーピン豆多糖類BとHは抽出時に分解が促進される為

、直鎖形状は観察されず、質量平均分子量も200万以下と小さいものだった。対して、BとH以外のルーピン豆多糖類は、質量平均分子量は240万から630万と見積もられた。

[0033] (実施例2) 糖組成

ルーピン豆多糖類AからHの糖組成を測定した結果を表2に纏めた。尚、D E(%)はウロン酸のエステル化度を示した。

[0034] (表2) 糖組成

	ルーピン豆 多糖類	抽出時 pH	糖組成 (重量%)							DE (mol%)	Gal/ (GlcA+GalA)	
			Rha	Fuc	Xyl	Ara	Glc	Gal	GlcA			GalA
比較製造例	B	3	4.2	2.7	6.4	28.1	5.9	45.7	5.5	1.5	42.1	6.53
製造例	C	4	1.6	0.4	1.9	15.7	1.2	71.2	6.2	1.8	71.0	8.90
製造例	D	5	1.7	0.3	2.0	15.7	1.1	70.4	6.2	2.6	74.6	8.00
製造例	E	6	1.2	0.5	1.7	14.7	1.1	71.0	5.8	4.0	75.5	7.24
製造例	F	7	1.3	0.2	1.6	14.5	1.0	71.2	6.0	4.2	72.8	6.98
製造例	A	8	1.3	0.4	1.7	14.1	1.0	71.7	5.8	4.0	76.4	7.32
製造例	G	9	1.1	0.3	1.7	14.7	1.1	72.3	6.4	2.4	70.4	8.22
比較製造例	H	10	5.2	2.2	6.8	24.4	4.0	49.1	7.5	0.8	63.3	5.92

Rha: ラムノース、Fuc: フコース、Xyl: キシロース、Ara: アラビノース、Glc: グルコース、Gal: ガラクトース、GlcA: グルクロン酸、GalA: ガラクツロン酸、DE: ウロン酸のメチルエステル化度

[0035] 抽出条件に関わらず、ガラクトツロン酸とグルクロン酸を含む酸性多糖類が得られたが、pH3の強酸抽出(ルーピン豆多糖類B)及びpH10のアルカリ抽出(ルーピン豆多糖類H)ではガラクトース含量が50重量%未満まで減少している。また、pH6, 7, 8で抽出したルーピン豆多糖類E, F, Aはガラクトツロン酸含量が4重量%を越えていた。

[0036] (製造例3)

製造例1において抽出時の温度を80℃, 90℃, 100℃, 110℃, 130℃, 140℃にする以外は同様の方法でルーピン豆多糖類I, J, K, L, M, Nを得た。

[0037] (原料繊維に対する酸性多糖類の回収率と全糖に対するウロン酸割合)

ルーピン豆多糖類A, I, J, K, L, M, Nの原料であるルーピン豆繊維に対する回収率を、回収したルーピン豆多糖類(g)/使用したルーピン豆繊維(g)*100(重量%)の式にて算出した。また、ルーピン豆多糖類の全糖量をフェノール硫酸法で定量し、Blumenkrantz法で定量したウロン酸量から全糖に占めるウロン酸含量(重量%)を算出した。ウロン酸は本発明の蛋白質の分散安定化に寄与する成分であり、ウロン酸含量が高い程、高機能のルー

ピン豆多糖類であることを意味する。結果を表3に纏めた。

[0038] (表3) 回収率とウロン酸含量

	ルーピン豆 多糖類	抽出温度 (°C)	原料に対する 回収率 (重量%)	ウロン酸含量 (重量%)
比較製造例	I	80	6.3	7.7
比較製造例	J	90	9.9	9.6
比較製造例	K	100	10.5	9.4
製造例	L	110	40.1	9.6
製造例	A	120	44.4	9.8
製造例	M	130	48.6	9.2
比較製造例	N	140	51.9	7.0

[0039] 80°C抽出では回収率6.3重量%、ウロン酸含量7.7重量%といずれも低い値を示し、ルーピン豆多糖類が十分に抽出されなかった。90°C抽出ではウロン酸含量9.6重量%と高い値を示したが、回収率9.9重量%と低く、ルーピン豆多糖類は十分に抽出されなかった。140°C抽出では回収率51.9重量%と高い値を示した一方、ウロン酸含量は7.0重量%と低い結果となった。これは、ルーピン豆多糖類は十分に抽出されたが、同時に多糖類の加水分解が進んだことが原因と推察された。これら結果では、110~130°Cでの抽出が好ましかった。

[0040] (実施例3) 酸性乳飲料の作成と安定性の評価 (蛋白質濃度2.8重量%、安定剤0.4重量%の系)

○発酵乳の調製

脱脂粉乳 (よつ葉乳業社製) を21重量%含む水溶液を調製し、攪拌しながら95°Cで加熱殺菌した。冷却後、市販のプレーンヨーグルトを接種し、40°CのインキュベーターにてpH4.7になるまで発酵させた。発酵したヨーグルトは15MPaの圧力で高圧ホモジナイザー (EnonizerLabo-01; 三丸機械工業) を通して均質化した。

[0041] ○酸性乳飲料の調製

ルーピン豆多糖類AからHの2重量%の水溶液20部、50重量%のグラニュー糖水溶液14部、水26部を混合し4°Cに冷却した。これに同じく4°Cに冷却した発酵乳40部を氷冷下で攪拌しながら加え、50重量%の乳酸溶液にてpH4.6か

らpH3.4の任意のpHに調整した。調合した溶液を高圧ホモゲナイザー（15MPa）に2回通して均質化し、ガラス瓶に移して密閉した後、80℃の湯浴中で20分間加熱殺菌した。尚、上記配合で調製した酸性乳飲料は、無脂乳固形分8.4重量%、安定剤添加量0.4重量%となる。なお、水溶性大豆多糖類（ソヤファイブ-S-DA100：不二製油）並びにHM-ペクチン（GENU-PECTIN type USP-H：CPケルコ）を比較対象として同様の方法で酸性乳飲料を得た。

[0042] ○酸性乳飲料の安定性の評価

調製した酸性乳飲料について、粘度、沈殿率、上透き、これらを総合した総合評価により安定性を評価した。結果を以下の表4に示す。尚、各々の測定評価方法を以下に示した。

[粘度]

4℃にて1日及び2週間保存した後、調製した酸性乳飲料の4℃における粘度をコーンプレート型粘度計（DV2TCP；ブルックフィールド）にて、コーンスピンドル（CPA-52Z；ブルックフィールド）を用い、剪断速度120/secで測定し、単位（mPa・s）で表記した。

[沈殿率]

4℃にて1日及び2週間保存した酸性乳飲料20gを遠心管に測り取り、コクサン遠心機にて2,000rpmで20分間遠心した。上清をデカンテーションで除去し、沈殿重量を測定した。尚、沈殿率は以下の計算式により算出した。

$$\text{沈殿率（重量\%）} = \left(\frac{\text{沈殿物重量}}{\text{分取した酸性乳飲料重量}} \right) \times 100$$

沈殿率は、沈殿率2重量%未満を◎、沈殿率2重量%以上3重量%未満を○、沈殿率3重量%以上5重量%未満を△、沈殿率5重量%以上を×と表記した。

[上透き]

1日及び2週間静置した時の溶液上面の上透きの有無を目視で観察し判断した。上透有りは+、上透きなしは-と表記した。

[総合評価]

上記の安定性の評価項目を総括し、安定性が非常に良好を◎、良好を○、やや良好を△、悪いを×として示した。具体的には、調製1日後または調製

2週間後のどちらか悪い結果として、沈殿率が◎で上透き－を総合◎、沈殿率が○で上透き－を総合○、沈殿率が△を総合△、沈殿率が×を総合×とした。

[0043] (表4) 酸性乳飲料の安定性

(4-1)

	酸乳pH	調製1日後			調製2週間後			総合評価
		粘度	沈殿率	上透き	粘度	沈殿率	上透き	
ルーピン豆	3.4	560.0	×	+	510.0	×	+	×
多糖類	3.6	245.0	×	+	216.0	×	+	×
	3.8	85.0	×	+	80.4	×	+	×
比較製造例 B	4.0	96.0	×	+	88.5	×	+	×
(pH3抽出)	4.2	68.0	×	+	66.6	×	+	×
	4.4	166.0	×	+	152.0	×	+	×
	4.6	520.0	×	+	254.0	×	+	×
	3.4	158.0	×	+	254.0	×	+	×
	3.6	65.5	×	+	58.5	×	+	×
	3.8	56.4	△	+	68.5	×	+	×
製造例 C	4.0	20.5	○	-	22.5	○	-	○
(pH4抽出)	4.2	18.4	◎	-	19.2	◎	-	◎
	4.4	22.5	◎	-	21.5	◎	-	◎
	4.6	154.0	×	+	188.5	×	+	×
	3.4	88.4	×	+	125.5	×	+	×
	3.6	45.5	△	+	86.2	×	+	×
	3.8	34.5	△	+	44.5	△	+	△
製造例 D	4.0	20.0	○	-	18.6	○	-	○
(pH5抽出)	4.2	16.0	◎	-	18.0	◎	-	◎
	4.4	18.6	◎	-	18.2	◎	-	◎
	4.6	120.0	×	+	146.4	×	+	×
	3.4	95.0	×	+	112.0	×	+	×
	3.6	20.2	◎	-	22.4	◎	-	◎
	3.8	18.4	◎	-	20.5	◎	-	◎
製造例 E	4.0	16.0	◎	-	16.5	◎	-	◎
(pH6抽出)	4.2	16.5	◎	-	18.6	◎	-	◎
	4.4	20.0	◎	-	22.4	◎	-	◎
	4.6	145.0	×	+	188.5	×	+	×
	3.4	65.5	×	+	125.4	×	+	×
	3.6	20.4	◎	-	26.5	◎	-	◎
	3.8	18.0	◎	-	20.2	◎	-	◎
製造例 F	4.0	16.5	◎	-	18.0	◎	-	◎
(pH7抽出)	4.2	16.5	◎	-	18.0	◎	-	◎
	4.4	21.5	◎	-	20.6	◎	-	◎
	4.6	160.0	×	+	146.0	×	+	×

(4-2)

	酸乳pH	調製 1 日後			調製 2 週間後			総合評価
		粘度	沈殿率	上透き	粘度	沈殿率	上透き	
ルーピン豆	3.4	50.5	×	+	45.0	×	+	×
多糖類	3.6	18.5	◎	-	19.0	◎	-	◎
	3.8	16.5	◎	-	18.4	◎	-	◎
製造例 A	4.0	16.0	◎	-	16.5	◎	-	◎
(pH 8 抽出)	4.2	16.0	◎	-	16.0	◎	-	◎
	4.4	20.4	◎	-	18.5	◎	-	◎
	4.6	120.0	×	+	205.0	×	+	×
	3.4	156.0	×	+	185.0	×	+	×
	3.6	66.5	×	+	88.4	×	+	×
	3.8	38.4	△	+	40.4	△	+	△
製造例 G	4.0	16.8	◎	-	18.2	◎	-	◎
(pH 9 抽出)	4.2	20.5	◎	-	20.0	◎	-	◎
	4.4	18.6	◎	-	20.5	◎	-	◎
	4.6	84.5	×	+	122.4	×	+	×
	3.4	440.0	×	+	366.0	×	+	×
	3.6	310.0	×	+	285.0	×	+	×
	3.8	64.0	×	+	75.0	×	+	×
比較製造例 H	4.0	52.5	×	-	58.5	×	-	×
(pH10抽出)	4.2	48.5	×	-	52.4	×	-	×
	4.4	124.0	×	-	168.0	×	-	×
	4.6	365.0	×	+	255.0	×	+	×
	3.4	560.0	×	+	600.0	×	+	×
	3.6	160.0	×	+	125.0	×	+	×
	3.8	64.5	○	+	85.5	△	+	△
HM-ペクチン	4.0	56.0	◎	-	60.4	◎	-	◎
	4.2	48.5	◎	-	50.2	◎	-	◎
	4.4	42.5	◎	-	44.6	◎	-	◎
	4.6	500.0	×	+	350.0	×	+	×
	3.4	18.4	△	+	20.6	△	+	△
	3.6	16.2	◎	-	15.8	◎	-	◎
水溶性	3.8	14.5	◎	-	15.0	◎	-	◎
大豆多糖類	4.0	14.0	◎	-	25.2	△	+	×
	4.2	36.5	△	+	45.5	×	+	×
	4.4	58.0	×	+	68.5	×	+	×
	4.6	360.0	×	+	256.0	×	+	×

[0044] ルーピン豆多糖類C, D, Gは、直鎖構造を持ち、質量平均分子量が240万から500万であり、グルクロン酸とガラクトン酸の総和であるウロン酸含量が8重量%以上、ガラクトース含量が70重量%以上の値を示すものだった。当該ルーピン豆多糖類は、蛋白質濃度2.8重量%（無脂乳固形分8.4重量%）の高

蛋白質系で蛋白質をpH4.0からpH4.4のpH域で安定化することができた。一方、pH6からpH8のpH範囲で抽出されたルーピン豆多糖類A、E、Fは、質量平均分子量が520万から630万であり、グルクロン酸とガラクトロン酸の総和であるウロン酸含量が9重量%以上、ガラクトース含量が70重量%以上、ウロン酸対するガラクトースの重量比は6.9~7.4の値を示し、同条件で酸性乳飲料の蛋白質をpH3.6からpH4.4で安定化することができた。また、安定性が認められる酸性乳飲料は粘度が30mP・s以下と低く、すっきりとした飲み口に仕上がっていた。

[0045] (実施例4) 酸性乳飲料の作成と安定性の評価 (蛋白質濃度1.0重量%、安定剤0.1から1.0重量%の系)

実施例3の酸性乳飲料の調製法及び安定性評価法において、蛋白質濃度が1.0重量% (無脂乳固形分含量3.0重量%)、安定剤であるルーピン豆多糖類Aの配合量が0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0重量%である以外は全く同様にして酸性乳飲料を調製し、安定性を評価した。

[0046] (表5) 酸性乳飲料の安定性

(5-1)

	安定剤 添加量	酸乳pH	調製 1 日後			調製 2 週間後			総合 評価
			粘度	沈殿率	上透き	粘度	沈殿率	上透き	
ル-ピン豆 多糖類 A		3.4	25.5	×	+	30.2	×	+	×
		3.6	16.4	○	+	16.8	○	+	○
		3.8	10.2	◎	-	11.4	◎	-	◎
	0.2	4.0	10.6	◎	-	10.8	◎	-	◎
		4.2	11.2	◎	-	10.6	◎	-	◎
		4.4	10.5	◎	-	12.4	◎	-	◎
		4.6	25.4	×	+	28.0	×	+	×
		3.4	21.4	×	+	25.0	×	+	×
		3.6	12.8	◎	-	12.4	◎	-	◎
		3.8	11.2	◎	-	12.6	◎	-	◎
0.4	4.0	10.0	◎	-	11.2	◎	-	◎	
	4.2	10.2	◎	-	10.8	◎	-	◎	
	4.4	11.8	◎	-	12.2	◎	-	◎	
	4.6	22.8	×	+	26.6	×	+	×	
		3.4	20.6	×	+	22.6	×	+	×
		3.6	14.2	◎	-	14.4	◎	-	◎
		3.8	11.4	◎	-	12.0	◎	-	◎
0.6	4.0	11.2	◎	-	11.8	◎	-	◎	
	4.2	12.0	◎	-	12.6	◎	-	◎	
	4.4	12.6	◎	-	13.2	◎	-	◎	
	4.6	25.5	×	+	28.4	×	+	×	
		3.4	40.4	×	+	36.4	×	+	×
		3.6	20.5	◎	-	20.5	◎	-	◎
		3.8	18.4	◎	-	19.8	◎	-	◎
1.0	4.0	18.0	◎	-	19.6	◎	-	◎	
	4.2	20.2	◎	-	21.4	◎	-	◎	
	4.4	18.8	◎	-	20.2	◎	-	◎	
	4.6	34.0	×	+	46.0	×	+	×	

(5-2)

	安定剤 添加量	酸乳pH	調製 1 日後			調製 2 週間後			総合 評価
			粘度	沈殿率	上透き	粘度	沈殿率	上透き	
HM- ペクチン	0.2	3.4	54.2	×	+	56.0	×	+	×
		3.6	25.3	×	+	26.6	×	+	×
		3.8	20.4	○	-	21.0	○	-	○
		4.0	16.1	◎	-	18.4	◎	-	◎
		4.2	15.5	◎	-	16.4	◎	-	◎
		4.4	17.5	◎	-	18.2	◎	-	◎
		4.6	44.0	△	-	48.4	△	-	△
	0.4	3.4	105.4	×	+	112.8	×	+	×
		3.6	42.2	×	+	52.4	×	+	×
		3.8	34.6	○	-	33.6	○	-	○
		4.0	23.2	◎	-	23.8	◎	-	◎
		4.2	22.0	◎	-	24.2	◎	-	◎
		4.4	23.0	◎	-	24.6	◎	-	◎
		4.6	48.5	△	-	50.6	△	-	△
	0.6	3.4	162.4	×	+	140.0	×	+	×
		3.6	45.6	×	+	50.5	×	+	×
		3.8	38.4	○	-	39.5	○	-	○
		4.0	26.7	◎	-	28.0	◎	-	◎
		4.2	28.5	◎	-	29.6	◎	-	◎
		4.4	29.0	◎	-	30.2	◎	-	◎
		4.6	66.8	△	-	70.4	△	-	△
	1.0	3.4	182.0	×	+	220.0	×	+	×
		3.6	58.4	×	+	65.4	×	+	×
		3.8	45.5	○	-	50.4	○	-	○
		4.0	32.4	◎	-	40.5	◎	-	◎
		4.2	36.8	◎	-	40.2	◎	-	◎
		4.4	40.6	◎	-	48.5	◎	-	◎
		4.6	88.2	△	-	100.6	△	-	△

(5-3)

	安定剤 添加量	酸乳pH	調製 1 日後			調製 2 週間後			総合評価
			粘度	沈殿率	上透き	粘度	沈殿率	上透き	
水溶性 大豆多糖類	0.2	3.4	26.4	×	+	25.5	×	+	×
		3.6	16.8	○	-	17.2	○	-	○
		3.8	14.2	◎	-	14.8	◎	-	◎
		4.0	12.8	◎	-	14.2	◎	-	◎
		4.2	16.3	△	+	17.4	△	+	△
		4.4	18.8	△	+	22.8	×	+	×
		4.6	26.2	×	+	28.3	×	+	×
	0.4	3.4	20.6	×	+	22.4	×	+	×
		3.6	14.4	◎	-	15.0	◎	-	◎
		3.8	11.5	◎	-	12.4	◎	-	◎
		4.0	10.8	◎	-	11.5	◎	-	◎
		4.2	13.5	○	+	15.8	△	+	△
		4.4	14.4	△	+	18.6	×	+	×
		4.6	25.5	×	+	26.4	×	+	×
	0.6	3.4	18.4	×	+	22.8	×	+	×
		3.6	14.0	◎	-	14.8	◎	-	◎
		3.8	12.5	◎	-	12.8	◎	-	◎
		4.0	12.0	◎	-	12.6	◎	-	◎
		4.2	14.6	○	+	15.8	○	+	○
		4.4	15.5	△	+	18.0	×	+	×
		4.6	26.0	×	+	31.0	×	+	×
	1.0	3.4	24.5	×	+	27.2	×	+	×
		3.6	18.5	◎	-	18.4	◎	-	◎
		3.8	14.4	◎	-	14.7	◎	-	◎
		4.0	13.6	◎	-	14.1	◎	-	◎
		4.2	14.0	◎	-	16.2	○	+	○
		4.4	18.6	△	-	20.8	×	+	×
		4.6	30.5	×	+	34.4	×	+	×

[0047] ルーピン豆多糖類Aは、配合量0.2重量%から1.0重量%の範囲でpH3.6からpH4.4の広いpH域で乳蛋白質を分散安定化することが出来た。蛋白質濃度1.0重量%（無脂乳固形分3.0重量%）の酸性乳飲料中にルーピン豆多糖類Aを1.0重量%添加した場合、風味の変化は認められず、粘度も30mP・s以下と、ルーピン豆多糖類特有の低粘度ですっきりした飲み口が維持されていた。一方、同条件でHM-ペクチンで安定化した酸性乳飲料は強い糊感を呈し、水溶性大豆多糖類で安定化した酸性乳飲料は大豆特有の風味を強く感じた。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明は酸性蛋白飲料の分散安定剤、すなわち酸性条件下で生じる蛋白質の沈殿凝集を抑える分散安定剤を提供するものであり、本発明の分散安定剤

を利用する事で、pH4.0からpH4.4、特に優れたものはpH3.6からpH4.4の広範囲にわたり、粘度の低いすっきりとした飲み口の酸性蛋白飲料の提供が可能となる。また、その製造も容易で、原料の洗浄工程および脱エステル工程を必要としない。

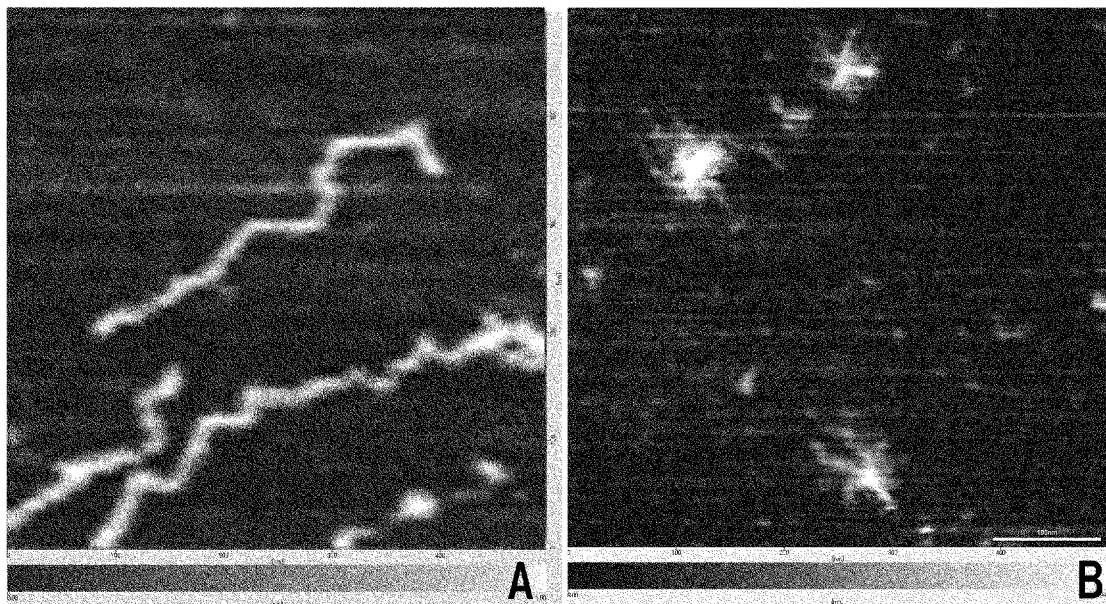
請求の範囲

- [請求項1] 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、質量平均分子量200万～800万の酸性多糖類。
- [請求項2] ウロン酸のメチルエステル化度が60%以上である、請求項1に記載の酸性多糖類。
- [請求項3] 豆類に由来するものである、請求項1または請求項2に記載の酸性多糖類。
- [請求項4] ルーピン豆の種子に由来するものである、請求項3に記載の酸性多糖類。
- [請求項5] 原子間力顕微鏡で観察した単分子の構造が直鎖構造を持つことを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の酸性多糖類。
- [請求項6] ウロン酸のメチルエステル化度が60%以上であり、ルーピン豆の種子に由来するものであり、原子間力顕微鏡で観察した単分子の構造が直鎖構造を持つことを特徴とする、請求項1に記載の酸性多糖類。
- [請求項7] ルーピン豆の種子またはその繊維画分を原料に、100℃を超える温度で、pH4からpH9の水系で加熱抽出する、酸性多糖類の製造方法。
- [請求項8] 脱エステル工程および原料の洗浄工程をどちらも行わないことを特徴とする、請求項7に記載の酸性多糖類の製造方法。
- [請求項9] 得られる酸性多糖類が、構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万～800万のものである、請求項7に記載の、酸性多糖類の製造方法。
- [請求項10] 得られる酸性多糖類が、構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万～800万のものである、請求項8に記載の、酸性多糖類の製造方法。
- [請求項11] 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下

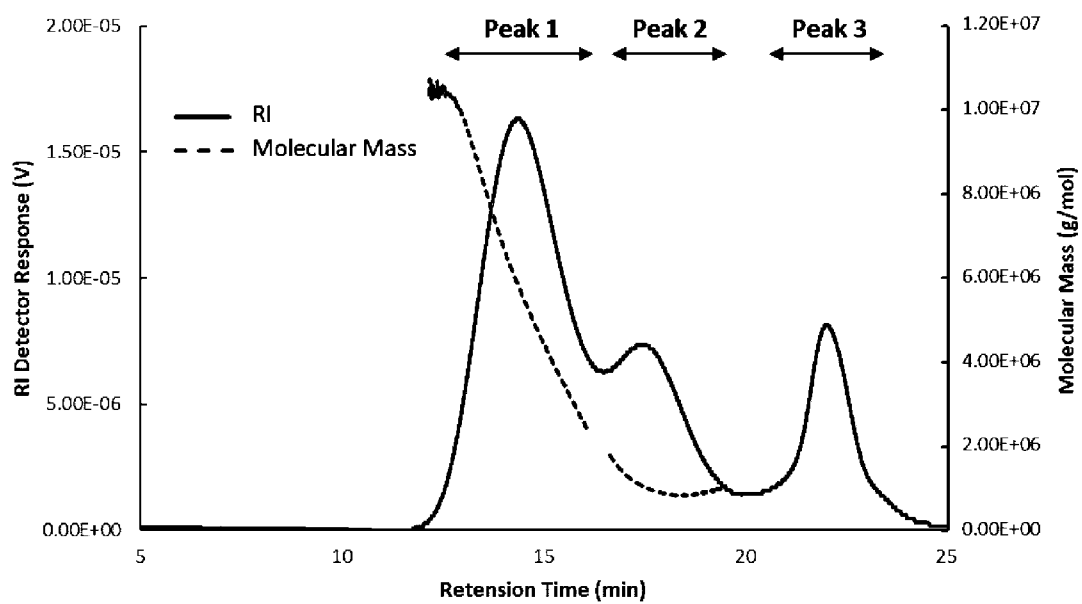
、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万～800万の酸性多糖類を有効成分とする、蛋白質の分散安定剤。

- [請求項12] 酸性多糖類が豆類に由来するものである、請求項11に記載の、蛋白質の分散安定剤。
- [請求項13] 酸性蛋白飲料用である、請求項11または請求項12に記載の分散安定剤。
- [請求項14] 飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料用である、請求項13に記載の分散安定剤。
- [請求項15] 酸性多糖類が豆類に由来するものであり、飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料用である、請求項11に記載の、蛋白質の分散安定剤。
- [請求項16] 構成糖として、ガラクトースを60重量%以上、ウロン酸を20重量%以下、且つグルクロン酸を4重量%以上含有する、分子量200万～800万の酸性多糖類を用いる、酸性蛋白飲料の分散安定化方法。
- [請求項17] 酸性多糖類が豆類に由来するものである、請求項16に記載の、酸性蛋白飲料の分散安定化方法。
- [請求項18] 飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料である、請求項16に記載の酸性蛋白飲料の分散安定化方法。
- [請求項19] 飲料中の蛋白質含有量が1重量%以上の酸性蛋白飲料である、請求項17に記載の酸性蛋白飲料の分散安定化方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/025070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>A23L 29/20</i>(2016.01)i; <i>A23C 11/10</i>(2021.01)i; <i>A23L 11/00</i>(2021.01)i; <i>A23L 11/60</i>(2021.01)i; <i>A23L 11/65</i>(2021.01)i; <i>A23L 29/206</i>(2016.01)i; <i>C08B 37/00</i>(2006.01)i FI: A23L29/20; A23L29/206; A23L11/00 F; A23C11/10; C08B37/00 Q</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A23L29/20; A23C11/10; A23L11/00; A23L11/60; A23L11/65; A23L29/206; C08B37/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CPlus/BIOSIS/FSTA/AGRICOLA (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EVANS, A. J. et al. The Carbohydrate Composition of Cotyledons and Hulls of Cultivars of <i>Lupinus angustifolius</i> from Western Australia. J. Sci. Food. Agric. 1993, vol. 61, pp. 189-194 in particular, column "Extraction of polysaccharides with chelating agents", table 3	1-6
A		7-19
A	WO 2012/176852 A1 (FUJI OIL COMPANY LIMITED) 27 December 2012 (2012-12-27) claims, paragraph [0016], examples	1-19
A	JP 05-262802 A (FUJI OIL COMPANY LIMITED) 12 October 1993 (1993-10-12) claims, paragraph [0013], examples	1-19
A	JP 53-104764 A (KIKKOMAN SHOYU CO., LTD.) 12 September 1978 (1978-09-12) entire text, all drawings	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 August 2024		Date of mailing of the international search report 10 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/025070

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2012/176852 A1	27 December 2012	US 2014/0134310 A1 claims, paragraph [0025], examples EP 2725038 A1 CN 103608360 A	
-----	-----	-----	-----
JP 05-262802 A	12 October 1993	US 5710270 A claims, column 3, lines 15-24, examples EP 562171 A2 KR 10-1993-0019698 A CN 1076700 A	
-----	-----	-----	-----
JP 53-104764 A	12 September 1978	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A23L 29/20(2016.01)i; A23C 11/10(2021.01)i; A23L 11/00(2021.01)i; A23L 11/60(2021.01)i; A23L 11/65(2021.01)i; A23L 29/206(2016.01)i; C08B 37/00(2006.01)i FI: A23L29/20; A23L29/206; A23L11/00 F; A23C11/10; C08B37/00 Q</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A23L29/20; A23C11/10; A23L11/00; A23L11/60; A23L11/65; A23L29/206; C08B37/00</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年									
<p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII); CAplus/BIOSIS/FSTA/AGRICOLA (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 請求項の番号								
X	EVANS, A. J. et al., The Carbohydrate Composition of Cotyledons and Hulls of Cultivars of Lupinus angustifolius from Western Australia, J. Sci. Food. Agric., 1993, Vol.61, p.189-194 特にExtraction of polysaccharides with chelating agents欄, Table3	1-6								
A		7-19								
A	WO 2012/176852 A1 (不二製油株式会社) 27.12.2012 (2012 - 12 - 27) 請求の範囲, [0016], 実施例	1-19								
A	JP 05-262802 A (不二製油株式会社) 12.10.1993 (1993 - 10 - 12) 請求の範囲, [0013], 実施例	1-19								
A	JP 53-104764 A (キッコーマン醤油株式会社) 12.09.1978 (1978 - 09 - 12) 全文, 全図	1-19								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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の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抵触するものではなく、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</p>										
国際調査を完了した日	28.08.2024	国際調査報告の発送日 10.09.2024								
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 二星 陽帥 40 1587 電話番号 03-3581-1101 内線 3461									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/025070

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2012/176852	A1	27.12.2012	US	2014/0134310	A1	
					請求の範囲, [0025], 実施例		
				EP	2725038	A1	
				CN	103608360	A	

JP	05-262802	A	12.10.1993	US	5710270	A	
					請求の範囲, 第3欄第15行-第24行, 実施例		
				EP	562171	A2	
				KR	10-1993-0019698	A	
				CN	1076700	A	

JP	53-104764	A	12.09.1978	(ファミリーなし)			
