利用をはかる場合には、試料の採取方法を考慮する必要があり、この点については今後試験を行ないたい。

要 約

(1) 新鮮サバ煮汁より国中の方法により 5'-IMP バリウム塩の結晶を分離し、ペーパークロマトグラフィーおよび紫外吸収測定を行ない 5'-IMP を確認した。

(2) サバ煮汁を長時間加熱すれば 5'-IMP の収量が減り、9 時間で約 50% になることが明らかとなった。

(3) 純品 5'-IMP バリウム塩を用いて加熱の影響を調べた結果、加熱が長時間続くと回収率が減少した。また分解液についてペーパークロマトグラフィーを行ない、5'-IMP は長時間加熱によりイノシンと無機リン酸に分解することが推定された。

終りに種々御教示を戴いた京都女子大学平友恒教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 国中 明: 特許公報, 昭 34-9725.
- 2) 浜崎幸男: 鹿工試業務報告, p. 25 (1960).
- 3) 藤田孝夫・橋本芳郎・森高次郎: 日水産, **25**, 147 (1959).
- 4) 藤田孝夫・橋本芳郎: 日水産, **25**, 312 (1959).
- 5) 桜井芳人・斎藤道雄・東 秀雄編: 食料工業, 第 1 版 (厚生閣), p. 716 (1962).
- 6) 藤田栄一郎・鎌田政喜・中島宜郎・戸田 準・市川恒平・安松克治: 昭和 36 年日本農芸化学会大会シンポジウム講演要旨.
- 7) MARKHAM, R. and SMITH, J.D.: *Biochem., J.*, **49**, 401 (1951).
- 8) CHARGAFF, E. and DAVIDSON, J.N.: *The Nucleic Acids*(Academic Press.), **1**, p. 162(1955).
- 9) 飯村健一・梅田勇雄: 調味科学, **7**, (3), 8(1959). (1963 年 7 月 19 日受理)

乳酸菌飲料安定剤としてのアルギン酸プロピレングリコールエステルについて (第3報)

アルギン酸プロピレングリコールエステルのナトリウム触媒の影響

西 出 英 一*

一般に酸とアルコールのエステル化反応においては触媒が使用される。アルギン酸とプロピレンオキシド (以下, PO と略記する) とのエステル化反応においても当然触媒が使用され、使用した触媒はエステル化反応の促進以外にアルギン酸の持つイオン交換性により未反応部分と結合するので、生成したアルギン酸プロピレングリコールエステル (以下, PGA と略記する) はエステル部分, 金属塩部分, 未反応部分の 3 成分系となる。たとえば、触媒にナトリウム塩類を用いると金属塩部分はナトリウム塩¹⁾となる。

既報²⁾において、乳酸菌飲料安定剤としての PGA について、その具備すべき性質について種々検討した結

果、PGA の未反応部分に存在する金属塩が乳酸菌飲料の安定性に与える影響はいちじるしく、ナトリウム塩が一番安定性良好であることを知ったのであるが、アルギン酸と PO とのエステル化反応に用いたナトリウム触媒の種類により生成する PGA の性質がことなる¹⁾。

そこで、本報では PGA の合成時、触媒として用いたナトリウム塩類が乳酸菌飲料の安定性にいかなる影響を与えるか、若干の実験を行なったので報告する。

実 験

1. 試料および実験方法

(1) PGA の合成

* 君津化学工業株式会社 (千葉県君津郡富津町大堀1029)

Studies on the Propylene Glycol Alginate for the Cultured Drinks Stabilizer. Part III. Effect of Na catalyzer of propylene glycol alginate. By EIICHI NISHIDE.

第1表 PGA の 性 質
(触媒としてナトリウム塩類を用いた場合)

触 媒 の 種 類	1 % 水 溶 液		組 成		
	pH	粘 度 (cp. 20°C)	エステル化度 (%)	金 属 塩 (%)	遊 離 酸 (%)
Na ₂ CO ₃	4.10	44.0	89.5	6.6	3.9
NaHCO ₃	5.08	39.9	88.1	11.1	0.8
NaNO ₃	5.00	73.6	92.6	6.3	1.1
NaNO ₂	5.18	63.9	92.4	6.8	0.8
Na ₂ SO ₃	4.10	33.2	91.7	5.7	2.6
NaClO ₂	5.32	6.3	92.6	6.6	0.8
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	4.72	67.7	92.0	6.8	1.2

第2表 PGA の 性 質
(触媒としてリン酸塩類を用いた場合)

触 媒 の 種 類	1 % 水 溶 液		組 成		
	pH	粘 度 (cp. 20°C)	エステル化度 (%)	金 属 塩 (%)	遊 離 酸 (%)
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	4.17	64.7	90.9	5.8	3.3
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	5.03	70.4	92.3	6.8	0.9
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	4.72	67.7	92.0	6.8	1.2
Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	4.27	42.3	92.3	5.0	2.7
Na ₅ P ₃ O ₁₀	4.47	49.3	92.3	5.4	2.3

第3表 PGA の 性 質
(触媒として有機酸塩類を用いた場合)

触 媒 の 種 類	1 % 水 溶 液		組 成		
	pH	粘 度 (cp. 20°C)	エステル化度 (%)	金 属 塩 (%)	遊 離 酸 (%)
NaCH ₃ CO ₂ ·3H ₂ O	5.03	15.3	93.8	5.5	0.7
2Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ ·11H ₂ O	5.02	79.8	93.1	6.2	0.7
Na ₂ C ₂ O ₄	4.62	27.7	94.1	4.3	1.6

第4表 乳酸菌飲料の安定性の変化
(触媒としてナトリウム塩類を用いた場合)

(単位: ml)

触 媒 の 種 類	放置日数(日)		1		2		3		4		5	
	pH	粘度 (cp. 20°C)	分 離		分 離		分 離		分 離		分 離	
			沈 殿	分 離	沈 殿	分 離	沈 殿	分 離	沈 殿	分 離	沈 殿	分 離
Na ₂ CO ₃	3.80	1.323	1	無し	1	コン跡	2	コン跡	3	1	4	1
NaHCO ₃	3.80	1.341	1	〃	1	〃	2	〃	3	1	4	1
NaNO ₃	3.80	1.368	1	〃	1	〃	2	〃	3	1	4	1
NaNO ₂	3.80	1.413	1	〃	1	〃	2	〃	3	1	4	1
Na ₂ SO ₃	3.79	1.287	?	〃	1	〃	2	〃	3	1	4	1
NaClO ₂ *	3.80	1.356	5	5	5	6	6	7	8	7	11	7
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	3.78	1.440	?	無し	1	コン跡	1	コン跡	2	1	4	1

注: * ホエの分離が認められた。

第5表 乳酸菌飲料の安定性の変化
(触媒としてリン酸塩類を用いた場合)

(単位: ml)

触媒の種類	放置日数(日)		1		2		3		4		5	
	pH	粘度 (cp. 20°C)	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.76	1.503	無し	無し	?	無し	1	コン跡	2	1	3	1
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3.77	1.440	//	//	?	//	1	//	2	1	3	1
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3.77	1.620	//	//	?	//	1	//	2	1	3	1
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3.78	1.485	//	//	?	//	1	//	2	1	3	1
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	3.80	1.485	//	//	?	//	1	//	2	1	3	1

第6表 乳酸菌飲料の安定性の変化
(触媒として有機酸塩類を用いた場合)

(単位: ml)

触媒の種類	放置日数(日)		1		2		3		4		5	
	pH	粘度 (cp. 20°C)	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿
$\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.79	1.359	1	1	1	1	2	2	3	2	3	2
$2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	3.80	1.467	1	無し	1	無し	2	コン跡	3	1	3	1
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3.79	1.458	無し	//	無し	//	1	//	2	1	2	1

i) 試料

アルギン酸は塩素ガス漂白法³⁾により調製した湿潤アルギン酸を、PO およびメタノールは既報³⁾と同一試料を用い、諸種のナトリウム塩類は市販試薬1級品を用いた。

ii) 合成法

PGA の合成法は既報記載の方法³⁾にもとづいて行なった。

(2) PGA の性質

前項の方法で合成した PGA の性質は第1, 2, 3表のとおりである。

(3) 乳酸菌飲料の調製, および安定性の測定

乳酸菌飲料の調製, および安定性の測定はすべて既報記載の方法³⁾にもとづいて行なった。

2. ナトリウム触媒の種類が乳酸菌飲料の安定性に及ぼす影響

前項の方法で求めた結果は第4, 5, 6表, 写真1, 2, 3, のとおりである。

考 察

代表的なナトリウム触媒, 14種類を用いて PGA を合成した結果は第1, 2, 3表のとおりである。

表よりわかるように, PGA の合成条件が一定の場合,

触媒の種類により PGA の性質が非常にことなる。かかる性質の相違は触媒の影響と考察されている¹⁾。このような物質を乳酸菌飲料安定剤として用いた場合, 乳酸菌飲料の安定性にどのような影響を与えるか, 大変興味深い。

ナトリウム触媒の種類と乳酸菌飲料の安定性との関係は第4, 5, 6表, 写真1, 2, 3のとおりで, ナトリウム触媒の種類が乳酸菌飲料の安定性に与える影響は著

希釈後 3日目の状態

写真中の番号は触媒の種類をしめす。

- 1: Na_2CO_3 5: Na_2SO_3
 2: NaHCO_3 6: NaClO_2
 3: NaNO_3 7: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 4: NaNO_2

写真 1. 乳酸菌飲料の安定性の変化
(触媒としてナトリウム塩類を用いた場合)

希釈後 3日目の状態

写真中の番号は触媒の種類をしめす。

- 1: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 2: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
 3: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

写真 2. 乳酸菌飲料の安定性の変化
(触媒としてリン酸塩類を用いた場合)

希釈後 3日目の状態

写真中の番号は触媒の種類をしめす。

- 1: $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 2: $2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
 3: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

写真 3. 乳酸菌飲料の安定性の変化
(触媒として有機酸塩類を用いた場合)

しく、14種類の塩類中、 NaClO_2 は乳酸菌飲料原液希釈後、ただちにホエの分離が認められ、安定剤の効果が全然認められないが、他の塩類は若干のカードの分離と沈殿がみられるだけで安定であり、カードの分離部分は白濁している。

希釈後、3日目のカードの分離は

Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaNO_2 , Na_2SO_3 , $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O} > \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の順

カードの沈殿は、 $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ にのみ認められるだけで、他の塩類はコン跡程度である。

つぎに、PGAの性質と乳酸菌飲料の安定性との間には密接な関係がある。ホエの分離が認められる NaClO_2 、カードの分離沈殿の一番多い $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は他の12種の塩類に比較して、エステル化度、金属塩、遊離酸は大体同じであるが、粘度がとくに低い。乳酸菌飲料安定剤としてのPGAの具備すべき条件として粘度が重要な要素をしめる²⁾ところから、このような、 NaClO_2 、 $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の不安定性はPGAの粘度が低いために起こったものと考えられる。

ゆえに、PGA合成用ナトリウム触媒の種類が、乳酸菌飲料の安定性に与える影響は大きく、ナトリウム触媒の選択には慎重を要することがわかった。

前述において、 NaClO_2 触媒の場合にのみ、ホエの分離が認められたのであるが、この原因はPGAの粘度が低いために起こったものと考えしたが、この考察が妥当なものかどうか、つぎの実験を行なった。

NaClO_2 触媒で、種々の粘度をしめすPGAを合成し、乳酸菌飲料の安定性について検討した結果は、第7、8表、写真4のとおりである。

第8表、写真4、より、 NaClO_2 を触媒として用いても、得られるPGAの粘度が高いと、ホエの分離は認め

第7表 PGA の 性 質

触 媒 の 種 類	1 % 水 溶 液		組 成		
	pH	粘 度 (cp. 20°C)	エ ス テ ル 化 度 (%)	金 属 塩 (%)	遊 離 酸 (%)
NaClO_2	3.60	62.0	89.3	3.9	6.8
"	4.07	44.4	92.2	3.9	3.9
"	4.46	34.2	90.9	5.3	3.8
"	4.93	24.4	93.5	5.6	0.9
"	4.93	16.5	93.8	5.3	0.9
"	5.32	6.3	92.6	6.6	0.8

第8表 乳酸菌飲料の安定性の変化

(単位: ml)

PGA の粘度	放置日数(日)		1		2		3		4		5	
	pH	粘度 (cp, 20°C)	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿	分離	沈殿
62.0	3.72	1.440	1	無し	1	コン跡	2	コン跡	2	コン跡	3	コン跡
44.4	3.73	1.440	1	//	1	//	2	//	2	1	4	1
34.2	3.76	1.440	1	//	2	//	3	1	4	2	5	2
24.4	3.77	1.530	2	//	3	1	4	1	5	2	5	2
16.5	3.78	1.395	2	6	3	7	5	7	6	8	7	8
6.3*	3.79	1.368	3	7	4	7	5	8	6	8	8	8

注: * ホエの分離が認められた。

希釈後 3 日目の状態

写真中の番号は PGA の粘度をしめす。

- 1: 62.0 cp 4: 24.4 cp
 2: 44.4 cp 5: 16.5 cp
 3: 34.2 cp 6: 6.3 cp

写真 4. 乳酸菌飲料の安定性の変化

られず、安定性が向上することがわかった。この結果、前述において認められた NaClO_2 触媒 PGA の不安定性は触媒に用いた NaClO_2 が乳酸菌飲料中の乳蛋白に作用して、負の効果をしめすのではなく、むしろ PGA の粘度が低すぎた (6.3 cp) ためであることがわかり、前述の考察の妥当なことをしめしている。

乳酸菌飲料安定剤としての PGA は粘度が重要な要素をしめるので、 NaClO_2 のような強酸化剤を触媒として用いる場合、高重合度のアルギン酸を原料とするなど、合成条件を触媒の種類に応じて変化させなければならな

いことがわかった。

要 約

PGA の合成時、触媒として用いたナトリウム塩類が乳酸菌飲料の安定性にいかなる影響を与えるか検討した結果を要約すると、つぎのとおりとなる。

(1) PGA の合成時に用いたナトリウム触媒が乳酸菌飲料の安定性に与える影響は著しく、乳酸菌飲料安定剤としての PGA を合成する場合、ナトリウム触媒の選択には慎重を要する。

(2) NaClO_2 触媒を用いて合成した PGA が、乳酸菌飲料の安定性に悪影響を与える原因は、触媒として NaClO_2 が不適当であるためではなく、PGA の粘度が低いために起こったことがわかった。

(3) NaClO_2 のような強酸化剤を触媒として使用する場合、高重合度のアルギン酸を原料とするなど、合成条件を触媒に応じて種々変化させる必要がある。

終りに、本研究の発表を御快諾下さった当社社長工学博士笠原文雄氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 高橋武雄・笠原文雄・西出英一: 工化, 66, 235 (1963).
- 2) 西出英一: 食品工誌, 10, 320 (1963).
- 3) 西出英一: 食品工誌, 10, 451 (1963).

(1963 年 7 月 30 日受理)