

トマトペースト由来の水溶性ペクチンの化学構造と
粘性について

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-02-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 林, 華娟 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/2719

氏 名 (本 国 籍)	林 華 娟 (中華人民共和国)
学 位 の 種 類	博士 (農学)
学 位 記 番 号	農博甲第 378 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 17 年 3 月 14 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 及 び 専 攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	岐阜大学
学 位 論 文 題 目	トマトペースト由来の水溶性ペクチンの化学構造と 粘性について
審 査 委 員 会	主査 岐阜大学 教授 山 内 亮 副査 静岡大学 教授 碓 氷 泰 市 副査 信州大学 助教授 橋 本 博 之 副査 岐阜大学 教授 篠 田 善 彦

論 文 の 内 容 の 要 旨

トマト果実 (*Lycopersicon esculentum* M.) とその加工品は世界各国で食品に利用され、その消費量は年々増加している。トマト加工品のもととなるトマトペーストの製造方法には高温処理と低温処理があり、処理法によってトマトペーストの物性は異なることが知られている。そこで、本研究では高温処理 (90℃) と低温処理 (70℃) によって製造したトマトペーストに含まれる水溶性ペクチンの化学構造を調べ、粘度を指標とするペクチン溶液の物性と化学構造との関連性について明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、高温処理及び低温処理トマトペーストより冷水抽出によって、それぞれ水溶性ペクチン (HP と CP) 及び水不溶物 (HR と CR) を得、それらの化学構造を詳細に検討した。水可溶ペクチン HP の収量は CP の約 2 倍であったが、水不溶物はどちらも同程度の収量であった。また、糖組成を調べると、HP は GalA 含量が高く、中性糖を多く含む CP とは大きく異なっていた。以上の結果より、高温あるいは低温処理によってトマト果実細胞壁に結合したペクチンは同様に可溶化されるが、低温処理の場合には内在性のペクチン分解酵素が作用して GalA を遊離させたことが示された。

次に、HP と CP を DEAE・セルロースカラムクロマトグラフィーで分画することによって、それぞれ 3 画分 (HP3~5 及び CP2~4) を得、それらの化学構造を検討した。HP より得た HP3~5 は、いずれも GalA を主な構成糖としたが、その分子量は大きく異なった。一方、CP より得た CP2~4 は中性糖含量と分子量が画分によって異なった。そこで、分

画した HP と CP をポリガラクトナーゼで分解し、GalA の結合様式を検討した。その結果、中性糖含量の高い CP に比べて GalA 含量の高い HP は高い分解率を示した。さらに、HP5 と CP4 について部分酸加水分解を行ったところ、HP5 はほとんど分解されなかったが、CP4 は加水分解されて低分子ペクチンを生じた。この結果から、HP5 がホモガラクトナンであるのに対し、CP4 は主にラムノガラクトナンで構成されその主鎖の両端にホモガラクトナン短鎖を有する多糖であることが示された。

第2章では、分離したペクチンの物性をペクチン溶液の粘性から検討し、第1章で解明した化学構造との関連性を明らかにした。まず、分画した HP3~5 と CP2~4 のそれぞれの溶液において、ペクチン濃度と粘度との関係を調べた。その結果、HP 溶液の粘度はいずれの濃度においても CP より高い値を示した。また、分画前の HP 及び HP5 の粘度は濃度依存的に変化した。式 $[\eta] = kM^a$ に従って、各画分の平均分子量の対数に対しそのペクチン溶液の固有粘度の対数をプロットしたところ、HP3~5 はいずれも高指数 (α 1.02) を示したのに対し、CP2~4 はいずれも低指数 (α 0.34) であった。この結果から、各 HP の分子形状は溶液中で棒状であるのに対し、CP では球状であることが示された。また、ペクチン溶液の pH が粘度へ与える影響を調べたところ、HP5 の粘度のみが pH によって影響を受けており、低メトキシルペクチンの分子間相互作用（水素結合など）は分子の大きさと溶液中の立体構造に依存することが明らかとなった。

さらに、HP5 と CP4 の希薄溶液において NaCl による粘度への影響を調べたところ、両ペクチンとも添加した NaCl の濃度によって分子挙動に大きな差が認められた。HP5 溶液の粘度は NaCl 濃度 5 mM 付近で大幅な減少が認められ、この濃度を境にして高粘度グループと低粘度グループに分けることができた。このことから、HP5 は低濃度側 (>5 mM NaCl) においてデンプンのように中空の螺旋構造をとることが推定された。一方、CP4 溶液では、NaCl 添加による著しい粘度変化は認められなかった。また、 Ca^{2+} による HP5 と CP4 溶液の粘度への影響を調べたところ、HP5 の場合には CaCl_2 を添加すると粘度は徐々に低下し、ある濃度 (21.1 mol% Ca^{2+} /GalA) 以上になると急激に上昇した。一方、CP4 の場合には、 CaCl_2 の添加によって粘度は徐々に低下したが、著しい変化は認められなかった。以上の結果から、HP5 溶液におけるゲルの形成は次の2段階を経て起こるものと考えた。まず、中空の螺旋構造を維持する水素結合が Cl^- によって破壊される。このときの Cl^- の影響はポリマーの Ca^{2+} による架橋の影響に比べてより強く、溶液の粘度は低下する。さらに Ca^{2+} 濃度を上げると、ポリマーの Ca^{2+} 架橋の影響は Cl^- の影響に比べて顕著に強くなり、その結果粘度は急増に上昇する。一方、球状のコンフォメーションをとる CP4 溶液の場合には、このような Ca^{2+} による分子の架橋は認められず、著しい粘度変化も起こらなかったと推定した。

以上の本研究によって、異なる熱処理操作によって製造したトマトペーストから抽出した HP 及び CP は化学構造に大きな違いが認められ、それが物性に影響を与えることが明らかとなった。特に、低温処理操作によって、ペクチン多糖はそのホモガラクトナン領域がトマト果実に内在するペクチナーゼによって低分子化されるために、その結果生成す

る CP は中性糖（特に Rha）含量が高くなり、溶液における分子形状が球状コンフォメーションをとることによって粘性はさらに低下するものと結論した。

審 査 結 果 の 要 旨

本学位論文は、トマト果実加工製品の原料として重要なトマトペーストが製造法によって物性が異なることに着目して、高温(90℃)と低温(70℃)の2つの方法で製造したペーストに含まれる水溶性ペクチンの化学構造を検討し、粘度を指標とするペクチン溶液の物性との関連性について明らかにしたものである。本研究で得られた知見は以下の通りである。

高温及び低温処理トマトペーストから冷水抽出によって、水溶性ペクチン(HP と CP)と水不溶物(HR と CR)を得た。水溶性ペクチン HP の収量は CP の約 2 倍であったが、水不溶物 HR と CR は同程度の収量であった。また、糖組成を調べると、HP は GalA 含量が高く、CP は GalA とともに中性糖が多く含まれていたが、HR と CR はどちらも同じ糖組成であった。以上の結果、トマト果実細胞壁に結合したペクチンは高温及び低温処理中に可溶化されるが、CB の場合には内在性ペクチン分解酵素が作用して GalA を遊離させることが示された。

次に、水溶性ペクチン HP と CP を DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィーで分画して得た HP3~5 及び CP2~4 について、それらの化学構造を検討した。HP 分画物は、いずれも GalA を主な構成糖としたが、その分子量は大きく異なった。一方、CP 分画物は、中性糖含量と分子量が画分によって異なった。また、それぞれの分画物にポリガラクトナーゼを作用させると、GalA 含量の高い HP 分画物は高い分解率を示した。さらに、HP5 と CP4 を部分酸加水分解したところ、HP5 はほとんど分解されなかったが、CP4 は加水分解されて低分子ペクチンを生じた。この結果、HP5 はホモガラクトナンであり、一方、CP4 は主にラムノガラクトナンで構成されその主鎖の両端にホモガラクトナン短鎖を有する多糖であることがわかった。

水溶性ペクチン HP と CP ではその化学構造が大きく異なっていたことから、粘度を指標としてこれらのペクチン溶液の物性を比較検討した。すなわち、HP と CP よりイオン交換クロマトグラフィーで分画した HP3~5 及び CP2~4 のそれぞれの溶液を作成して粘度を比較検討した。まず、ペクチン濃度と粘度との関係を調べたところ、いずれの濃度においても HP 溶液の粘度は CP 溶液の場合より顕著に高い値を示した。また、HP と分画した HP5 のみの粘度に濃度依存性が認められた。さらにペクチン溶液における pH、NaCl 及び CaCl_2 の影響をそれぞれ検討した。その結果、ペクチン溶液の粘度に及ぼす HP と CP の化学構造の役割を明らかにすることができた。

本研究によって、HP 及び CP の化学構造は大きく異なっており、それが物性に影響を及ぼしていることを明らかにすることができた。すなわち、トマトペースト中のペクチンは、低温処理中に内在するペクチナーゼによってホモガラクトナン領域が加水分解されて低分子化され、中性糖(特に Rha)含量が高まり溶液中の分子形状が球状のコンフォメーションに傾くために粘度が低下するものと結論した。

以上の論文について慎重に審議した結果、得られた知見は学術的に価値あるものと判断された。その結果、審査委員全員一致で本論文が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値あるものと認めた。

学位論文の基礎となる学術論文は以下の通りである。

- Lin, H., Qin, X., Aizawa, K., Inakuma, T., Yamauchi, R., & Kato, K. (2005). Chemical properties of water-soluble pectins in hot- and cold-break tomato pastes. *Food Chemistry*, in press.
- Lin, H., Aizawa, K., Inakuma, T., Yamauchi, R., & Kato, K. (2005). Physical properties of water-soluble pectins in hot- and cold-break tomato pastes. *Food Chemistry*, in press.