

HPLCによる大根の辛み成分の分析

食品加工部 橋本 俊郎

1. 緒言

アブラナ科植物に特有の辛み成分はイソチオシアナート類(R-NCS)であり、側鎖Rの異なるものが、約70種類知られている。これらの辛み成分の生成は、植物組織内に存在する辛子油配糖体のチオグルコシド結合が、ミロシナーゼによって加水分解された結果、自動的にLoosen転移が起こり、イソチオシアナートとして遊離する¹⁾ためであり、大根を潰したときに生成する主要な辛み成分は、4-メチルチオ-3-ブテニルイソチオシアナート(MTBI)であることが知られている²⁾。

これらの辛子油類の分析法として、長島ら³⁾は、わさびのアリル辛子油についてアンモニアを作用させてチオウレアに誘導し、この紫外吸収を利用して定量した。また、江崎ら⁴⁾は大根のMTBIのチオウレア誘導体をグロート試薬で比色定量した。ガスクロマトグラフィーを用いて分析した例は、かなり多くわさび粉⁵⁾、アブラナ科植物⁶⁾、カラシナ⁷⁾、広島菜⁸⁾などに適用されている。近年は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いることが多く、北村⁹⁾は大根のMTBIをチオウレア誘導体としてHPLC分析し、辛子油配糖体をHelboeら¹⁰⁾の方法に準じてHPLC分析している。著者はMTBIのより迅速なHPLC分析法として、チオウレア化することなしに直接分析することを試み、そのための条件を検討し、品種別や部位別に比較分析したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬及び材料

標準イソチオシアナート類として、エチル、n-プロピル、アリル、イソブチル、フェニル、ベンジル、-フェニルエチルの各イソチオシアナートの市販試薬(東京化成)を用意した。HPLC分析には和光純薬のHPLC用試薬を用いた。生大根の品種として秋まさり、八州、T-709及びT-710を用いた。

2.2 HPLC

装置として島津製LC-6A、カラムはYMC-A312 ODSを用い、移動相としてアセトニトリル/水(70/30)を用い、流量を1ml/minとし、240nm(SPD6AV)で検出した。

2.3 標準MTBIの分離、精製法

辛みの強い品種である秋まさり6kgをジューサーで破碎し、エチルエーテルを加えて、MTBIを抽出した。エーテル層に無水硫酸ソーダを加えて脱水、ロータリーエバポレーターで約50mlに濃縮し、まえて用意した中性アルミナカラム(和光純薬、2×10cm)を通し、MTBIを含む無色のエーテル溶液を得た。窒素ガス下でエーテルを留去したところ、刺激性的な辛子油臭を発する粘性のある液体が残ったので、アセトニトリル溶液に溶かし、MTBI溶液とした。10%シリコンSE-30をカラムとし、

カラム温度を 200° C, 検出器を FID としたガスクロマトグラフィー分析を行ったところ, アセトニトリル中の MTBI は単一のピークを示し, ピーク面積比として 99.4% を占めた。

2.4 大根の MTBI の測定法

大根からの MTBI の分離には, 水蒸気蒸留法¹²⁾を用いた。生大根をジューサーにかけ, 搾汁液 10ml を蒸留フラスコに採取し, エタノール 20ml を加え, 蒸留した。100ml 容の受器で留液を受け, 50ml 以上になったら蒸留を止め, エタノールを加え定容とした。このエタノール溶液の 10 μl をマイクロシリンジで採取し, HPLC で分析した。大根を破碎してから HPLC 分析にかけるまでの所要時間は, 20 分であった。

3. 実験結果及び考察

3.1 MTBI の吸収スペクトル

標品のイソチオシアナート類及び調製した MTBI は, アセトニトリル中で, フェニルイソチオシアナートを除き 230~245nm に極大吸収を示した (図-1)。

3.2 イソチオシアナート類の HPLC クロマトグラム

図2に標品のイソチオシアナート類の HPLC クロマトグラムを示した。大根から分離した MTBI のリテンションタイムは 6.8min 付近で, 標品のイソチオシアナート類と分離することができた。

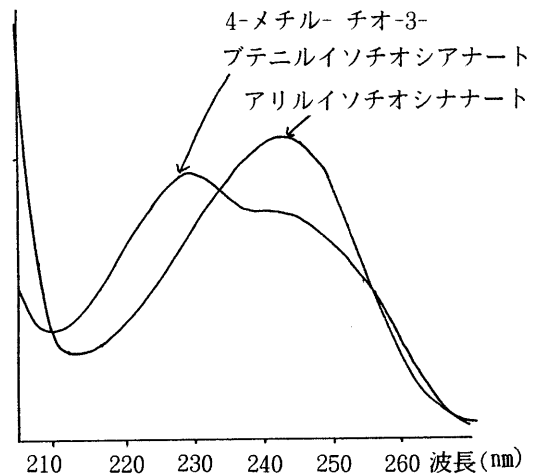


図1 イソチオシアナート類の紫外部吸収スペクトル

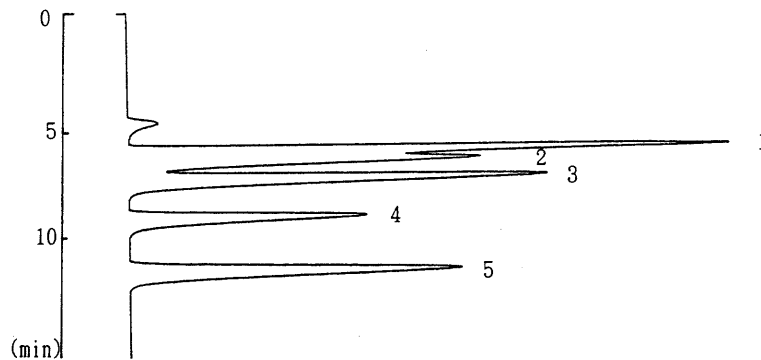


図2 標準イソチオシアナートのクロマトグラム

ピーク: 1, エチル, 2, アリル, 3, n-プロピル, 4, -フェニルエチル, 5, フェニルの各イソチオシアナート

3.3 MTBIの安定性

大根搾汁液中のMTBIは非常に不安定であり、搾汁直後のMTBI量を100%とすると、30分で75%、1時間で61%、2時間で51%、4時間で29%と減少した。アセトニトリル、エタノール、エチルエーテル及びヘキサン中では安定であり、各溶媒にMTBIを溶かして24時間、室温下に放置後も全く減少しなかった。50%エタノール/水の場合は67パーセントに減少した。

3.4 大根品種間におけるMTBI量の差異

表1に4種類の大根品種のMTBI量を示した。大根おろしにしたときに辛みの少ない八州のMTBI量は、他の品種の1/3と少なかった。

表1 大根の品種別MTBI含量(mg/100ml)

品種名	首部	胴部	尾部
秋まさり	18.9	24.1	28.7
八州	6.6	10.7	15.3
T-709	19.7	22.2	33.0
T-710	18.3	17.9	31.8

3.5 大根の部位によるMTBIの分布

図3に秋まさりの部位によるMTBIの含量を示した。横方向では外側に多く、縦方向では尾部に多かった。

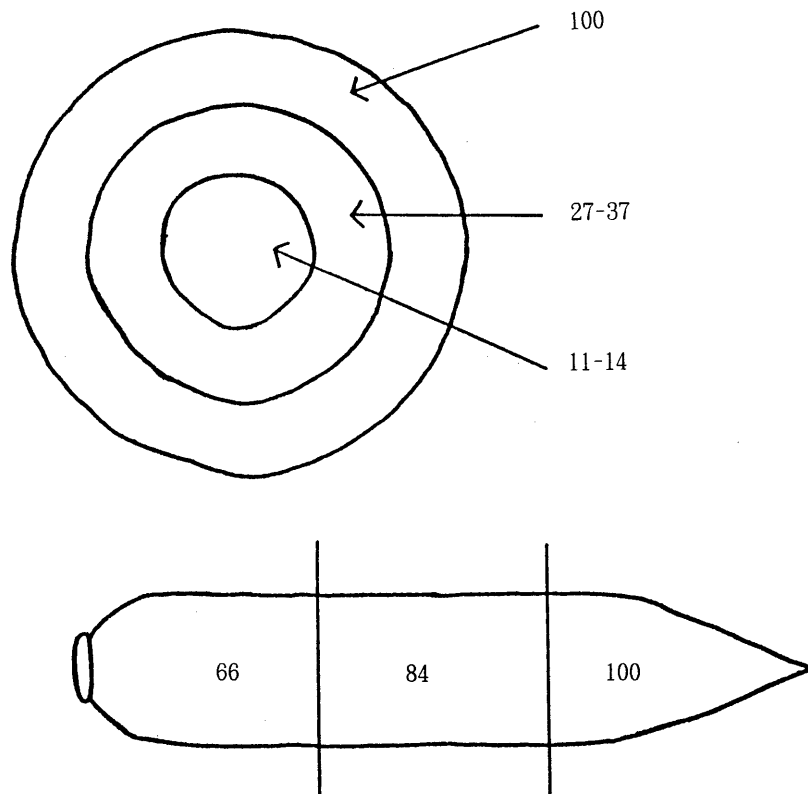


図3 生大根の各部位における辛味成分の分布(相対値)

参考文献

- 1) 村上孝夫：天然物の構造と化学（廣川書店） P55 （1982）
- 2) Kjr , A . , Madsen , j . , Maeda , Y . , Ozawa , Y . and Uda , Y . : Agric . Bio1 . Chem . , 42 , 1715
（1978）
- 3) 長島善次・中川致之：農化，31，416（1957）
- 4) 江崎秀男・小野崎博道：栄食誌，33，161（1980）
- 5) 小島操・赤堀幸男・市川勇・望月みゆき：発酵工学，44，177（1966）
- 6) 前田安彦・小沢好夫・宇田靖：農化，53，261（1979）
- 7) 亀岡弘・橋本清二：農化，54，99（1980）
- 8) 高谷健市・大田義雄：広島食工試研報，116（1980）
- 9) 北村英三・加藤司郎・大島貞雄：埼玉食工試業務報告（昭和61年度） P57
- 10) He1boe , P . , Olesen , o . and Srensen , H . : J . Chromatogr . , 197 . 199（1980）
- 11) 江崎秀男・小野崎博道：栄食誌，35，207（1982）
- 12) 長島善次・内山正昭：農化，33,1144（1959）