

# 広島菜のフレーバ成分の生成・分解に及ぼす温度および食塩の影響

太田 義雄\*・塩見 朱加\*

## Effects of Temperature and Sodium Chloride on the Formation and Decomposition of Flavor in “Hiroshimana” (*Brassica pekinensis* var. *Hiroshimana*) during Salting Process

Yoshio OHTA and Ayaka SHIOMI

**Key words** : 広島菜 Hiroshimana, フレーバ成分 flavor, 生成・分解 formation and decomposition, 温度 temperature, 食塩 sodium chloride

### 緒 言

アブラナ科の野菜の種類は多いが、生では食べられず、主に加工して食されている。アブラナ科野菜類は特有の風味（フレーバ）を有しており、その主成分はイソチオシアネート（ITCと略記）に由来している<sup>1)</sup>。アブラナ科の野菜である広島菜は、広島県の特産野菜として県内で主に生産されている<sup>2)</sup>。広島菜も生では食べず塩漬加工され、野沢菜漬、高菜漬とともに特産漬物として名が知られている。広島菜の特有のフレーバは、野菜組織が崩れた時にミロシナーゼにより形成される ITC であることもよく知られている<sup>2,3)</sup>。フレーバ形成の反応機構については多くの報告があり<sup>3-5)</sup>、ほぼ解明されてきている。しかし、広島菜の加工工程である塩漬中のフレーバ成分の変化についてはあまり明確にされていない<sup>2,6)</sup>。特に塩漬中の広島菜のフレーバの生成と分解の要因についてはほとんど明らかにされていない<sup>6,7)</sup>。この塩漬中のフレーバの消長について十分に把握しておくことは、そのフレーバ保持の有益な知見となる。そこで今回は広島菜の塩漬中の温度および食塩濃度を变化させた際のフレーバ成分の生成と分解に及ぼす影響について調べた。

### 方 法

#### (1) 原材料

原料の広島菜は最盛期（12月）に主産地（広島市安佐南区川内）の同一圃場で採取した直後のものを用いた。

#### (2) 広島菜のモデル試料（凍結乾燥試料）の調製

農産物は個体差が大きく、株や部位によってもその成分が大きく異なることが多い。このような試料のバラツ

キを小さくするため、今回は広島菜を凍結乾燥して均質化し、それを広島菜モデル試料として実験を行うことにした。具体的には、広島菜の ITC 含量の多い葉身部（広島菜の葉の上部半分）を一枚ずつ冷凍室（ $-30^{\circ}\text{C}$ ）で予備凍結した後、真空凍結乾燥機（共和式 RLE-103型 共和真空技術(株)製）で12時間乾燥した。その乾燥広島菜を直ちに粉碎器で粉碎し、48メッシュ以下の粉末にした。その乾燥広島菜粉末を広島菜のモデル試料として実験に供した。

#### (3) 乾燥広島菜のフレーバ成分測定法

乾燥広島菜粉末 0.2 g を共栓付き試験管（10 ml 容）にとり、所定温度の蒸留水または塩水（塩分濃度 0~10%）を 2 ml 加えた後、振とう恒温槽（ $10\sim 37^{\circ}\text{C}$ ）で反応させ、経時的にフレーバ成分を測定した。溶液の pH 調節は特に行っていない。測定は 3 回行い、その平均値で示した。また数値は水分補正し、生鮮物での含量に戻した値で示した。

#### (4) 広島菜の塩漬方法

広島菜のモデル試料だけではなく、新鮮な広島菜についても塩漬工程中の温度によるフレーバ成分の変化について検証した。個体差を極力小さくする工夫として、一株の広島菜から一枚葉を外し、各一枚葉を温度の異なる（3, 10,  $20^{\circ}\text{C}$ ）の 8% の塩水に漬けた。塩漬は広島菜組織に物理的なダメージを与えないよう多量の食塩水に野菜を浸漬する液漬法を用いた。塩漬して経時的に 7 日間観察した。測定では、各温度の広島菜を分割し、そのフレーバ成分を測定した。生の広島菜漬のフレーバ測定法は (5) に示した。

\* 広島文化学園短期大学食物栄養学科

### (5) 生鮮広島菜漬のフレーバ成分測定法

生鮮広島菜漬のフレーバ成分の測定では、広島菜漬の葉表面の水分を濾紙で軽くふき取り、葉柄部と葉脈部を除いた葉身を切り取り、混合後 2 g を細刻する。これに水 10 ml を加え、ホモジナイザーで 2 分間粉碎する。粉碎物を 50 ml のガラス遠心管に 10 ml の水と共に洗い流しながら流し込む。遠心管にヘキサン 10 ml と内部標準液（最終濃度 10 ppm）を加えて、2 分間激しく攪拌してフレーバ成分（ITC）を抽出し、遠心分離（3000 rpm）後、ヘキサン層を（6）の分析法で定量した。

### (6) 広島菜フレーバ成分の分析法

広島菜のフレーバ成分の分析は酵素反応で生成した ITC を木島ら<sup>8)</sup>の方法に準じて、ヘキサン抽出後、ガスクロマトグラフィを用いて定量した。ガスクロマトは島津 GC-7AG 型（FPD 検出器付）を用い、その分析条件は、カラムは直径 3 mm × 2 m のガラスカラムに 10% PEG20M・Chromosorb w を充填し、カラム温度 180°C、窒素流量 30 ml/min で測定した。内部標準物質としては 1-benzo thiophen を用いた。なお、ピーク面積は島津のクロマトバックを用いて解析した。

### 結果および考察

#### (1) 広島菜のフレーバ成分

広島菜のフレーバ成分を分析した典型的なクロマトグラムを図 1 に示した。広島菜のフレーバ成分は 3-butenyl-ITC と 4-pentenyl-ITC が主成分であり<sup>2)</sup>、わずかに 2-phenethyl-ITC が含まれている。各成分の濃度は各ピーク面積を内部標準物質（1-benzo thiophen 10 ppm）のピーク面積で割った平方根の値を相対濃度とし、その総和を total フレーバ成分相対濃度値（以下、フレーバ相対濃度と略記）とした。なお、各値は生の広島菜のフレー

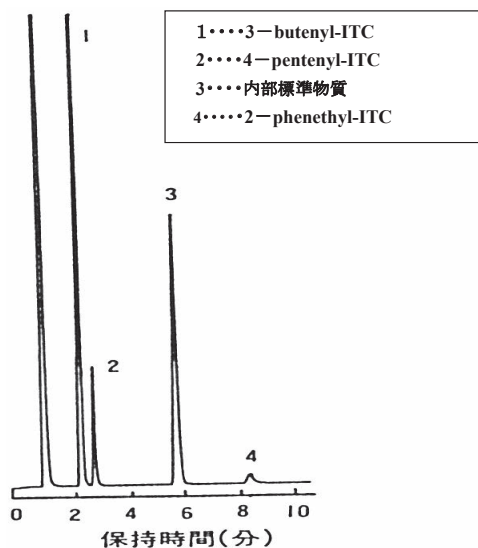


図1 広島菜（漬）のフレーバ成分のガスクロマトグラム

バ成分量に水分換算して示した。

#### (2) 広島菜フレーバ成分の生成と分解に及ぼす温度の影響

広島菜のフレーバ成分である ITC はその前駆体のグルコシノレートにミロシナーゼが作用して生成される。そのため、ITC の生成速度はミロシナーゼの活性に大きく依存する。ミロシナーゼの至適温度は 30~40°C であり<sup>5)</sup>、フレーバ生成にはこの温度域が望ましい。このことから実験温度の設定は、実際の広島菜漬の製造される温度域を考慮し、10~37°C の温度におけるフレーバ成分の変化について調べた。その結果を図 2 に示した。どの温度域においてもフレーバ相対濃度はあるピーク値を示し、以後は経時的に減少する傾向を示した。この傾向は温度により、かなり異なったパターンを示しており、高温ほどそのピークは急激に高くなり、ピークがシャープでその出現も早い傾向を示した。この現象は ITC の生成と分解が同時並行的であり、フレーバ相対濃度が最高値（ピーク値）になるまでは、主に生成が急速に進行し、ピーク値を境に生成反応より分解反応が優勢になるためと考えられる。すなわち、フレーバ成分の ITC は反応開始と同時にミロシナーゼにより生成されるが、生成された ITC は化学的に不安定であり<sup>3)</sup> 生成と同時に分解され始めるため、生成反応が終了するとピークが出現すると思われる。この現象を考慮すると、生成した ITC の分解はピーク値以後のフレーバ相対濃度の経時変化から、その分解は一次分解速度式に一致した。各温度における見かけの分解速度 ( $k_{\text{obsd}}$ ) を求めてみるとフレーバの total 分解速度定数および各 ITC の個別の分解速度定数が算出できる。フレーバ成分の生成・分解に及ぼす温度の影響を表 1 にまとめた。フレーバ成分の生成は温度が低いほど抑制されている。このことはフレーバ成分の生成速度はミロシナーゼ活性の高い温度域ほどピーク出現が早いこととよく一致している。また、分解は高温ほどフレーバ成分の

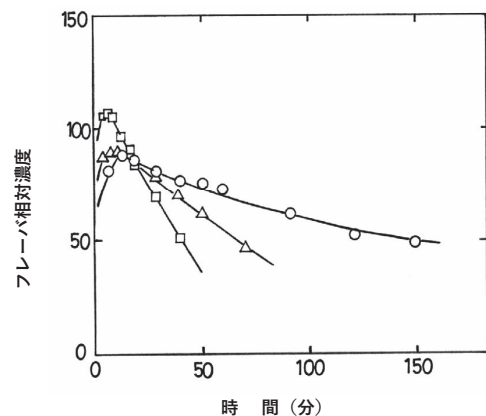


図2 フレーバ成分の消長に及ぼす温度の影響  
(温度: ○ 10°C, △ 20°C, □ 37°C)

試料: 凍結乾燥広島菜粉末使用

表1 フレーバ成分の生成・分解に及ぼす温度の影響 (pH 6.1)

温度 (°C)	生成フレーバ相対濃度		ITC 分解速度定数 (k obsd, ×10 <sup>-3</sup> , min)		
	最高値	時間 (分)	total	3-butenyl	4-pentenyl
10	87	10	4.38	3.45	4.99
20	88	7	9.7	8.35	11.2
37	108	2	19.2	19.2	21.3

total 分解速度定数が大きくなっており、生成した ITC は分解・消失し易いことがわかる。主要な 3-butenyl-ITC と 4-pentenyl-ITC の分解速度定数を比較すると後者の方がやや分解速度定数が大きく分解し易いようである。しかし、両者の分解速度の差は温度が高くなるとあまり差がなくなる。3-butenyl-ITC と 4-pentenyl-ITC とは分子構造、分子量にも大きな違いがないことから、その安定性にはあまり大きな差異がないと考えられる。以上のことから、生成されたフレーバ成分は温度が高いほど分解・消失し易く、その保持が難しいことがわかった。したがって、フレーバ成分を保持するためには、ITC の生成を抑制するとともに ITC の分解を抑制する低温が望ましい。

(3) 広島菜フレーバ成分の生成と分解に及ぼす食塩の影響

広島菜漬の加工の主工程は塩漬であり、食塩を使用する。この食塩がフレーバ成分の生成と分解にどのような影響を及ぼしているかを検討するため、食塩濃度を 0, 5, 10% とした際のフレーバ成分の経時的変化を調べた。この際の反応温度は、ミロシナーゼ活性の高い 37°C で行った。その結果を図 3 に示した。フレーバの生成は食塩濃度が高くなるほどフレーバ相対濃度のピークは低くなり、その生成速度が小さくなる傾向を示した。この傾向は食塩濃度が高いほど強く現れ、フレーバ成分が長く保持される傾向を示した。この原因については今のところ明確ではないが、ハクサイのミロシナーゼ活性が 10% の高濃度で今回と同様に抑制されたという報告<sup>12,13)</sup> がある。

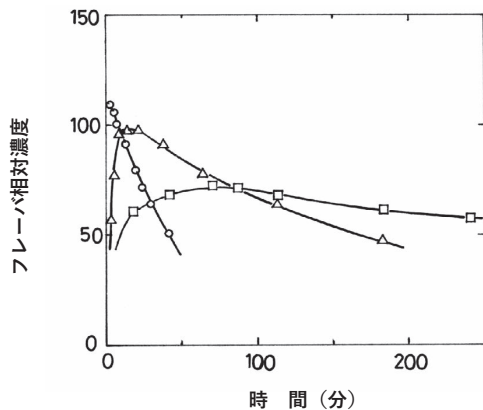


図3 フレーバ成分の消長に及ぼす食塩の影響 (37°C)  
(食塩濃度: ○ 0%, △ 5%, □ 10%)  
試料: 凍結乾燥広島菜粉末使用

る。また、からし種子のミロシナーゼが一価アニオンにより阻害されるという報告<sup>14)</sup> もある。これらのことから、広島菜のミロシナーゼについても食塩のクロールアニオンが酵素阻害要因になっていることが推測されるが、さらに詳細な検討が必要であろう。生成された ITC の分解はイオン強度にあまり影響されないが食塩高濃度域ではイオン強度も高くなり、多少分解反応が抑制されることがわかっている<sup>10)</sup>。しかし、食塩が ITC の分解に直接的に影響を及ぼすことはないと思われる。これらのことから、塩漬中の ITC の生成速度は食塩濃度により抑制され、その濃度のよりフレーバ相対濃度のピークのパターンも大きく異なることがわかった。食塩により ITC の生成が抑制され、フレーバ成分を広島菜漬に化学的に安定なグルコシノレート (フレーバ前駆体) で保持され、これがフレーバの長期保持につながると思われる。

(4) 塩漬中の広島菜のフレーバ成分の変化

モデル試料 (乾燥広島菜粉末) を用いた結果より、低温と食塩により塩漬工程中の ITC の生成を抑制され、生成された ITC の分解を抑制するには低温が効果的であることが示された。これらの結果が野菜組織の崩壊がない生鮮広島菜についても同様か検証しておく必要がある。そこで、温度による影響について検証した。その結果を図 4 に示した。温度が 20°C ではフレーバ成分の増加は全体的に低く、2 日後には広島菜漬中にフレーバ成分はほとんど確認することができなかった。生鮮広島菜の野菜組織の崩壊は乾燥広島菜粉末ほど急激でないが、フレーバ成分は温度が高いほど生成が速く、その消失が速い傾

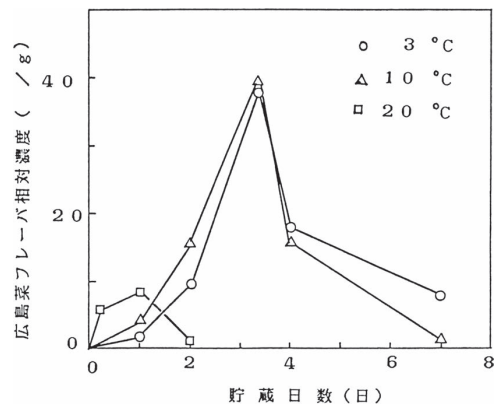


図4 生鮮広島菜漬のフレーバ成分生成に及ぼす温度の影響  
試料: 生鮮広島菜の 8% 液漬

向は乾燥広島菜粉末を用いたモデル系の結果と非常によく一致していた。これは、フレーバ成分の生成は温度が高いほど速く、その消失は高温ほど速いためであろう。塩分濃度の影響については、生鮮広島菜では、モデル系と異なり、野菜組織の崩壊度合による生成速度および野菜組織への食塩の浸透速度等の要因が加わるため、より複雑な現象として現れると考えられる。しかし、図4の結果より、フレーバ成分を長期保存する要因としては、食塩によるフレーバ成分の生成抑制より、低温による生成抑制と分解抑制の要因の方がより大きく効果的であることが推察される。また、生鮮広島菜でのフレーバ成分の消長において、3°Cと10°Cに大きな差異が認められない。このことから、実用的には塩漬工程は10°C前後で行えば良いと思われる。

以上のことから、塩漬製品である広島菜漬のフレーバを保持するためには、塩漬工程中のフレーバ成分の生成を極力抑制し、化学的により安定なグルコシノレートでの残存を多くすることが重要と考えられる。このことは、実際の製造工程において、①なるべく高塩分、低温(10°C前後)で塩漬を行い、製品も低温貯蔵してフレーバ成分の生成を極力抑制すること、②生成されたフレーバ成分の分解要因としては温度が最も大きいため、低温(10°C前後)にすること、この二点に留意しないと広島菜特有の香味(フレーバ成分)の長期保持は難しいと考えられる。また、長期のフレーバ保持のためにはグルコシノレート含量の高い原菜を選別することも大切であろう。

本研究の結果から、広島菜漬製造現場においても、塩漬条件(温度、食塩濃度)のコントロールにより広島菜漬のフレーバのより長期保持が可能である。

## 要 約

アブラナ科野菜である広島菜の加工工程(塩漬)中の風味成分(フレーバ成分)の生成と分解に温度および食塩がどのような影響を及ぼしているかを明らかにした。

- (1) 広島菜のモデル試料である凍結乾燥広島菜粉末による実験からフレーバ成分の生成は低温と食塩より抑制され、生成されたフレーバ成分は低温ほど分解が抑制されることがわかった。
- (2) ITCの生成は食塩により抑制されたが、これは酵素であるミロシナーゼの活性が食塩により阻害されるためと推測された。
- (3) 生鮮広島菜の塩漬工程においても、温度が低いほどフレーバ成分の生成は抑制され、前駆体(グルコシノ

レート)での残存が高くなり、フレーバが長期保存されることが明らかになった。

- (4) 広島菜のフレーバを保持するためには、塩漬工程は高塩分、低温(10°C前後)行なうことが望ましい。

## 文 献

- 1) 前田安彦, 小沢好夫, 宇田 靖: アブラナ科植物の生鮮物および塩漬の揮発性イソチオシアネートについて, 日本農芸化学会誌, **53**, 261-268 (1979).
- 2) 太田義雄: 広島菜漬の魅力とその未来, フードリサーチ, vol. 588, 23-26 (2004).
- 3) 川岸舜朗: グルコシノレートその酵素分解および分解物の反応性と毒性, 日本食品工業学会誌, **32**, 836-846 (1985).
- 4) 久保田紀久枝, 森光康次郎: 食品学—食品成分と機能性—第2版補訂, 102 (2012), 東京化学同人, 東京.
- 5) 木苗直秀, 小島 操, 古群三千代: ワサビのすべて, 57-71 (2006), 学会出版, 東京.
- 6) 高谷健市, 太田義雄: 広島菜漬の塩漬工程および冷凍貯蔵中における揮発性からし油の変化, 広島県食品工業試験場研究報告, **16**, 31-34 (1982).
- 7) Yasushi UDA, Shinya KUBOTA and Yasuhiko MAEDA: Effects of Storage Temperature on Retention of Volatile Isothiocyanates in Salted Cruciferous Vegetables, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **35**, 513-517 (1988).
- 8) 木島 勲, 福沢佳子, 今井慎一, 伊奈和夫: “粉わさび”中の西洋わさび粉と黒からし粉の配合比の測定法について, 日本食品工業学会誌, **27**, 591-596 (1980).
- 9) 伊奈和夫, 新國美香子, 佐野昭仁, 木島 勲: アルル辛子油の安定性, 日本食品工業学会誌, **28**, 627-631 (1981).
- 10) Yoshio OHTA, Kenichi TAKATANI and Shunro KAWAKISHI: Decomposition of Allyl Isothiocyanate in Aqueous Solution, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **59**, 102-103 (1995).
- 11) 太田義雄: アブラナ科野菜の漬物の特性とその機能性, 食品と科学, **45**, 78-82 (2003).
- 12) 宮澤紀子, 木村典代, 松岡寛樹, 田中 進, 綾部園子, 森光康次郎, 中村宣督, 小澤好夫: アブラナ科野菜漬物のイソチオシアネート生成に関するNaCl濃度の影響, 平成26年度日本調理科学会研究発表要旨集 (2014).
- 13) 宮澤紀子, 阿部雅子, 木村典代, 松岡寛樹, 田中 進, 森光康次郎, 中村宣督, 綾部園子, 小澤好夫: アブラナ科野菜漬物(カブ, ハクサイ)のイソチオシアネート生成に関する塩化ナトリウム(NaCl)およびアスコルビン酸の影響, 日本調理科学会誌, **49**, 138-146 (2016).
- 14) Isao TSURUO and Tadao HATA: Studies on the Myrosinase in Mustard Seed Part III. On the Effects of Neutral Salts, *Agr. Biol. Chem.*, **32**, 479-483 (1968).

### Summary

Hiroshimana (*Brassica pekinensis* var. *Hiroshimana*), a Brassicaceae vegetables, is commonly salted for its consumption in the pickled form. Isothiocyanate (ITC), volatile and pungent compound, is a major component of pickled Hiroshimana. The enzymatic actions of myrosinase causes cleavage of thio-linked glucose, releasing ITC as byproduct. ITC is very reactive and unstable compound; this instability limits its application in food processing.

The formation and decomposition of ITC in Hiroshimana during salting was investigated. The results showed that myrosinase activity was suppressed as NaCl concentration increased. Moreover, ITC formation was inhibited by lowering the temperature and increasing the NaCl concentration, leading to a lower ITC formation rate during salting. However, the ITC decomposition rate is drastically reduced at low temperature. Therefore, it is quite difficult to preserve the flavor of Hiroshimana in the absence of low temperature during salting, storage and transportation.