

第V章 放射線照射タマネギの保存にともなう
フレーバー成分の変化

第1節 緒言

タマネギは貯蔵性の高い野菜で常備野菜としての性格を有している。貯蔵用品種のタマネギは収穫後露地で短期間乾燥させ、屋外の雨避けを施した小屋でいわゆる吊り玉の状態です1カ月自然乾燥するか、あるいは施設にて通風乾燥した後貯蔵あるいは出荷する。1~2℃にて冷蔵貯蔵をすればかなり長期間の保存が可能であり、秋取りの北海道産のものは冷蔵貯蔵して、翌年の初夏のころまで出荷することができる。

タマネギは収穫後休眠状態にあり代謝が低下しているが、3~4カ月を経ると休眠から覚醒し代謝が活発となり、発芽して貯蔵性と食味が低下する。この発芽を抑えて長期保存を実現する技術として、放射線照射の試験研究と実用化が1970年代から各国でなされてきた。タマネギのほかにもニンニク、ジャガイモ、ワケギ、ショウガなどの収穫物に γ 線を照射し、発芽抑制に実用化している国は多い。わが国では1974年にジャガイモに対する γ 線照射が認可されている³¹⁾³²⁾。

タマネギの発芽抑制のための実用線量は0.05~0.15 kGyの低線量である。タマネギの γ 線照射によるフレーバーへの影響については1970年代にいくつかの報告があり、Kawakishiら³⁵⁾、Nishimuraら³⁶⁾は、0.07~7 kGyの照射量のタマネギ香気成分の貯蔵中変化を調べ、適正線量の照射であれば香気成分のひとつであるジプロピルジスルフィド量に影響はなく、過剰線量照射による香気の低下はCS-リアーゼ活性の低下によるとしている。しかし、タマネギの催涙性成分を中心とした揮発性成分に関するデータについては不十分であるため、本研究では新しいGC分析法を用いてより詳細に保存にともなう香気変化を検討した。特に、第II章第1節にて、HSVのTCT-インジ

エクシオン法を用いたGC分析が生タマネギの催涙性成分の分析法として有効であることが明らかとなったため、第2節ではこの方法を用いて、保存にともなうタマネギの香気変化を検討した結果を記述した¹¹³⁾。さらにタマネギは加熱して食することが多いことを考え、第3節では加熱タマネギ香気成分についてSDE法により抽出分析を行い¹¹⁴⁾、また、同時にCS-リアーゼ活性や香気前駆体量の測定も行って照射と香気変化との関連性についての考察を第4節で述べることとした。

また、第5節では照射タマネギの保存にともなう遊離アミノ酸の変化についても分析を行い¹¹⁵⁾、総合的に照射と保存のタマネギフレーバー成分への影響を考察した。

第2節 生タマネギのHSV成分の保存にともなう変化

1 実験方法

1) 試料

山梨大学技術科農場で6月初旬に収穫されたタマネギ（タキイ-OP）を用いた。1個の平均重量は約200 gであった。

2) γ 線照射と保存

タマネギは段ボール箱（370×310×270 mm）に詰め、日本アイソトープ協会甲賀研究所にて⁶⁰Co- γ 線照射を行った。照射条件は以下の通りである。

照射方法：コンベア照射

線量測定法：アラニン線量計による

吸収線量（以下線量と略す）：0.2kGy, 5kGy

非照射と照射したタマネギは風通しのよい室内で室温保存した。

3) HSVの捕集と分析

タマネギはすりおろし、そのうち15 gを秤取し、第II章第1節と同様の方法でHSV成分をガラス管に充填したTenax TAに吸着させた。HSV成分はTCT装置を用いて加熱脱着させ、さらにキャピラリーチューブにコールドトラップして濃縮した後、GCに注入した。GC注入条件、GCおよびGC-MS分析条件は第II章第1節と同様である。化合物の同定はGC保持時間・KI値とマススペクトルデータにより行った。

2 結果と考察

1) 照射タマネギのHSV成分

Table V-1 に照射直後および保存5週後における、非照射、0.2 kGy照射、5 kGy照射タマネギのHSV中に見いだされた香気成分を示した。数値はガスクロマトグラムにおけるピーク面積%である。非照射と0.2 kGy照射を比較すると両者に大きな違いは認められないが、5 kGy照射タマネギにおいては、これらとは大きな違いが認められた。すなわち、2-methyl-2-pentenal が5 kGy照射直後に多量に存在したが、5週保存後になると著しく減少していた。また、タマネギの催涙性成分であるthiopropional S-oxideは5 kGy照射直後、5週保存後、いずれにおいても非照射、0.2 kGy照射に比べ少ない傾向にあった。この2成分はタマネギの香気形成の初期に生成するものであることから、過剰照射と酵素活性との関連を考察する上で重要な現象である。この点については第4節において考察する。

2) 線量・保存の経過にともなう変化とGCパターン類似率

照射タマネギの保存中における香気変化を全体像として把握するため、第II章第1節と同様の方法でGCパターン類似率を算出した。

Table V-1 照射タマネギHSV中に見いだされた香気成分

| Peak No. | KI | Compound | Peak area % | | | | | |
|----------|------|--------------------------------|-------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | | | 0日 (kGy) | | | 5週保存 (kGy) | | |
| | | | 0 | 0.2 | 5 | 0 | 0.2 | 5 |
| 1 | 814 | propanethiol | 11.48 | 9.12 | 13.28 | 0.10 | 0.94 | 10.73 |
| 2 | 1077 | dimethyl disulfide | 1.26 | 0.84 | 0.70 | 1.26 | 0.62 | 0.15 |
| 3 | 1145 | 2-methyl-2-pentenal | 17.77 | 28.09 | 53.73 | 25.54 | 28.77 | 4.75 |
| 4 | 1158 | 2,4-dimethylthiophene | 0.32 | 0.30 | 0.77 | 0.27 | 0.21 | 0.09 |
| 5 | 1187 | methyl propyl disulfide | 0.52 | 0.14 | 0.68 | 0.62 | 0.43 | 9.64 |
| 6 | 1207 | thiopropenal S-oxide | 19.82 | 27.67 | 10.92 | 28.18 | 30.13 | 18.87 |
| 7 | 1119 | 3,4-dimethylthiophene | - | - | - | - | 4.33 | 6.17 |
| 8 | 1226 | methyl-(Z)-propenyl disulfide | 7.54 | 7.66 | 3.21 | 7.83 | 6.37 | 2.06 |
| 9 | 1233 | allyl methyl disulfide | - | 0.03 | 0.13 | 0.57 | 0.06 | 0.24 |
| 10 | 1237 | methyl-(E)-propenyl disulfide | 7.30 | 6.51 | 3.57 | 8.83 | 6.30 | 1.80 |
| 11 | 1320 | dipropyl disulfide | 9.95 | 2.96 | 2.92 | 4.87 | 5.08 | 6.90 |
| 12 | 1352 | (Z)-propenyl propyl disulfide | 1.18 | 0.23 | 0.54 | 0.62 | 0.80 | 2.88 |
| 13 | 1383 | (E)-propenyl propyl disulfide | 8.30 | 1.02 | 1.70 | 1.76 | 5.81 | 8.50 |
| 14 | 1416 | 3-ethyl-1,2-dithi-4-ene | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.24 | 0.13 | 0.18 |
| 15 | 1434 | 3-ethyl-1,2-dithi-5-ene | 0.07 | 0.11 | 0.09 | 0.28 | 0.10 | 0.42 |
| 16 | 1451 | diallyl disulfide | 0.15 | 0.14 | 0.35 | 0.56 | 0.29 | 0.21 |
| 17 | 1473 | methyl propyl trisulfide | 0.18 | 0.17 | 0.16 | 0.65 | 0.26 | 0.44 |
| 18 | 1519 | methyl propenyl trisulfide | 2.03 | 1.89 | 0.84 | 3.92 | 3.35 | 0.55 |
| 19 | - | unknown | 1.55 | 1.36 | 1.40 | 0.72 | 0.14 | 1.85 |
| 20 | 1613 | dipropyl trisulfide | 1.01 | 0.29 | 0.26 | 0.63 | 0.78 | 0.47 |
| 21 | 1690 | allyl propyl trisulfide | 5.37 | 4.83 | 2.10 | 2.05 | 1.39 | 3.29 |
| 22 | - | unknown | 0.60 | 0.49 | 0.30 | 0.47 | 0.64 | 1.22 |
| 23 | 1725 | (Z)-propenyl propyl trisulfide | 0.39 | 0.38 | 0.26 | 0.67 | 0.50 | 0.52 |
| 24 | 1746 | (E)-propenyl propyl trisulfide | 0.92 | 0.92 | 0.69 | 1.08 | 1.46 | 1.53 |

非照射、0.2 kGy・5 kGy照射タマネギは照射直後と、2 および5週後と3カ月後にHSV成分を分析し、Fig. V-1 に示すガスクロマトグラム上の44ピークについてそのピーク面積%を変数とし、GCパターン類似率を計算した。分析は2回繰り返して行いピーク面積%は2回の平均値を用いた。なお、5 kGy照射タマネギは保存中に腐敗したため3カ月保存のデータはない。

得られたGCパターン類似率をTable V-2 に示す。GCパターン類似率の変化はTable V-1 に示した香気成分組成の比較における各試料間の違いを表現していた。すなわち、非照射と0.2 kGy照射では照射直後で0.9857と高い類似率を示し、さらに5週保存で0.9916, 3カ月保存で0.8859という類似率であった。よってGCパターンを見る限り、両者に大きな違いは認められなかった。また、非照射の保存0日と3カ月保存間の類似率0.9022と、0.2 kGy照射の同じ保存期間における類似率0.9042から、実用線量照射のタマネギの香気形成パターンは非照射のものと変わらないということが明らかとなった。一方、5 kGy照射と他のタマネギとの類似率は低く、また保存期間中の変化も大きいことが認められた。

よって、0.2kGyという照射量は3カ月の保存を経ても、タマネギの生鮮香気成分に影響をもたらさないと結論づけられた。

今回用いたHSV分析はタマネギの催涙性成分の追求には有効である。しかし、香気成分組成について検討する目的でGCピーク面積%を用いる場合、香気の全体像を議論する場合は適当であるが、個々の物質の変化量を追う場合は不適當である。TCT法を用いてHSV分析を行う際に内部標準物質を添加して定量的に分析する方法は困難である。よって、タマネギの加熱香気成分の変化を検討する場合は、SDE法を用い、試料に添加した内部標準物質面積に対する各GCピーク面積の割合を数値として用いて各成分の変化や類似率を算出することで、より再現性と精度の高い結果を期待することとした。

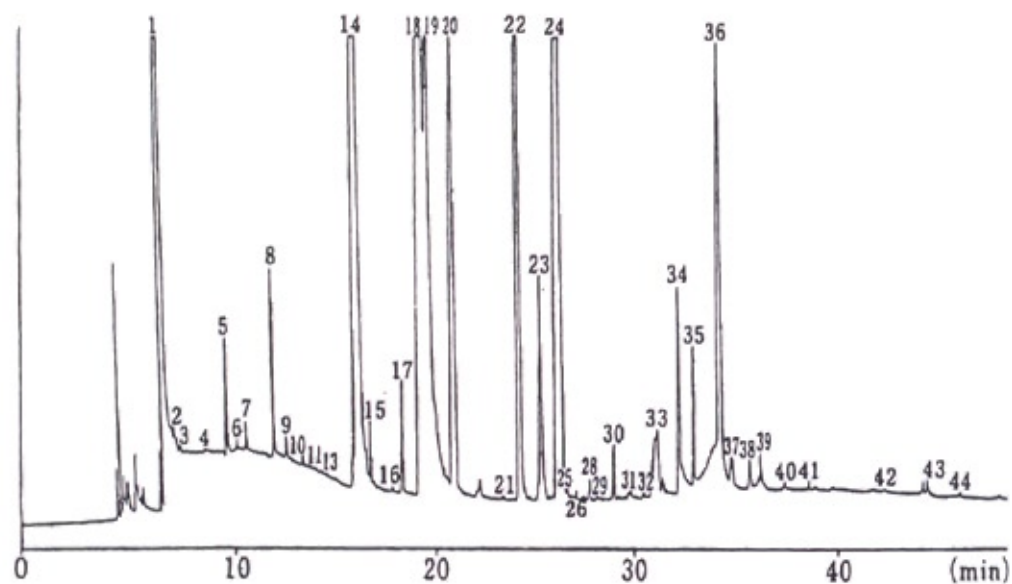


Fig. V-1 生タマネギHSVガスクロマトグラムパターンの類似率計算に用いた44本のピーク

Table V-2 照射タマネギの保存中におけるHSV成分のGCパターン類似率

| | 0日 | | | 2週 | | | 5週 | | | 3カ月 | | |
|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| | 0 | 0.2 | 5 | 0 | 0.2 | 5 | 0 | 0.2 | 5 | 0 | 0.2 | 5 |
| 0日 | 0 | | | | | | | | | | | |
| | 0.2 | 0.9857 | | | | | | | | | | |
| | 5 | 0.7428 | 0.8225 | | | | | | | | | |
| 2週 | 0 | 0.9652 | 0.9352 | 0.6829 | | | | | | | | |
| | 0.2 | 0.9260 | 0.9208 | 0.7262 | 0.9672 | | | | | | | |
| | 5 | 0.7942 | 0.8365 | 0.8461 | 0.7111 | 0.6571 | | | | | | |
| 5週 | 0 | 0.8798 | 0.9091 | 0.7190 | 0.8806 | 0.9465 | 0.6704 | | | | | |
| | 0.2 | 0.8924 | 0.9268 | 0.7568 | 0.8730 | 0.9433 | 0.6728 | 0.9916 | | | | |
| | 5 | 0.8134 | 0.7651 | 0.4005 | 0.8393 | 0.8110 | 0.3984 | 0.7322 | 0.7410 | | | |
| 3カ月 | 0 | 0.9022 | 0.9405 | 0.7777 | 0.8525 | 0.9113 | 0.6947 | 0.9688 | 0.9897 | 0.7369 | | |
| | 0.2 | 0.8853 | 0.9042 | 0.6300 | 0.7860 | 0.7800 | 0.6819 | 0.8332 | 0.8604 | 0.7400 | 0.8859 | |

第3節 タマネギの加熱香気成分の保存にともなう変化

1 実験方法

1) 試料

タマネギは1994年10月収穫の北海道北見産北もみじを用いた。

2) γ 線照射と保存

γ 線照射は1994年11月1日から2日にかけて、日本アイソトープ協会甲賀研究所で行った。照射条件は前節と同様であるが、吸収線量0.2, 1, 2, 5 kGyの4種類の線量で照射を行った。照射後は非照射の試料とともに室温（15～22℃）にて分析まで保存した。分析は照射後1, 3, 7, 11週後に行った。

3) SDE法による香気濃縮物の調製と分析

各タマネギの加熱香気成分はSDE法により抽出した。スライスしたタマネギ200 gに蒸留水750 gと1-decanol を内部標準物質として加え、抽出溶媒をジクロロメタン65 mlとし、2時間蒸留抽出した。他の操作と条件は第II章第3節と同様である。得られた香気濃縮物はGC, GC-MS分析により化合物の同定を行った。GC, GC-MS条件と化合物の同定、データ処理の方法は第III章第3節と同様である。

2 結果と考察

1) 香気濃縮物の収量と香気の特徴

得られた各香気濃縮物はGC分析をする前に収量を算出し、Table V-3に示した。このデータは2回の実験の平均値である。なお、2 kGy照射タマネギは照射10週後に、5 kGy照射タマネギは照射6週後にすべて腐敗したので、それぞれ7週と7, 11週後の結果はない。

Table V-3 香気濃縮物の収量 mg/ 生タマネギ100 g

| 保存期間 (週) | 非照射 | 0.2 kGy | 1 kGy | 2 kGy | 5 kGy |
|-------------|------|---------|-------|-------|-------|
| 1 | 8.0 | 6.4 | 10.1 | 8.8 | 3.7 |
| 3 | 7.8 | 6.5 | 7.0 | 4.6 | 1.6 |
| 7 | 8.7 | 8.0 | 10.8 | 2.4 | - |
| 11 | 10.7 | 7.7 | 7.7 | - | - |

0.2 kGy照射タマネギの収量の変化は非照射のものと類似していたが、1 kGyと2 kGy照射タマネギの収量は保存中に変動する傾向にあった。5 kGy照射タマネギの収量は他と比較してかなり低いものであった。5kGy照射タマネギは果実様、草様のにおいがし、新鮮なタマネギ様香気に欠けていた。以上の結果は0.2 kGy照射は保存中も香気の問題はないが、1~2 kGy照射は影響があると考えられた。

2) 照射タマネギの加熱香気成分

Fig. V-2 に照射3週後の各香気濃縮物のガスクロマトグラムを示した。また、Table V-4 には同定、推定した化合物と各ピーク面積値を示した。数値は内部標準物質のピーク面積に対する各ピークの割合である。

27化合物を同定・推定した。各成分量は照射量と保存期間によって違いがみられた。

0.2 kGy照射タマネギの加熱香気成分は保存期間を通して量的質的に非照射のものと大きな違いは認められなかった。

2および5 kGyという過剰照射では、2-methyl-2-pentenal (ピーク21)量が非照射と0.2 kGy照射に比較して小さいという特徴が見られた。また、1 kGy照射においてもこのピーク値は小さいものであった。この点は前節の5 kGy照射タマネギの保存後のHSV分析結果でも同様であった。2-methyl-2-pentenal量が小さいことは香気前駆体から生成される thiopropanal S-oxideが少ないことを示している。よって、加熱香気成分では2-methyl-2-pentenal量と照射量間に関係があることが示唆された。

1 kGy照射と2 kGy照射をみると、dipropyl disulfide (ピーク39)と dipropyl trisulfide(ピーク66)は他と比較して、1kGy照射では保存期間を通して高い値であり、2 kGy照射もdipropyl disulfideは保存中、dipropyl trisulfideは照射1週後でやはり高い値を示していた。一方、5 kGy照射では

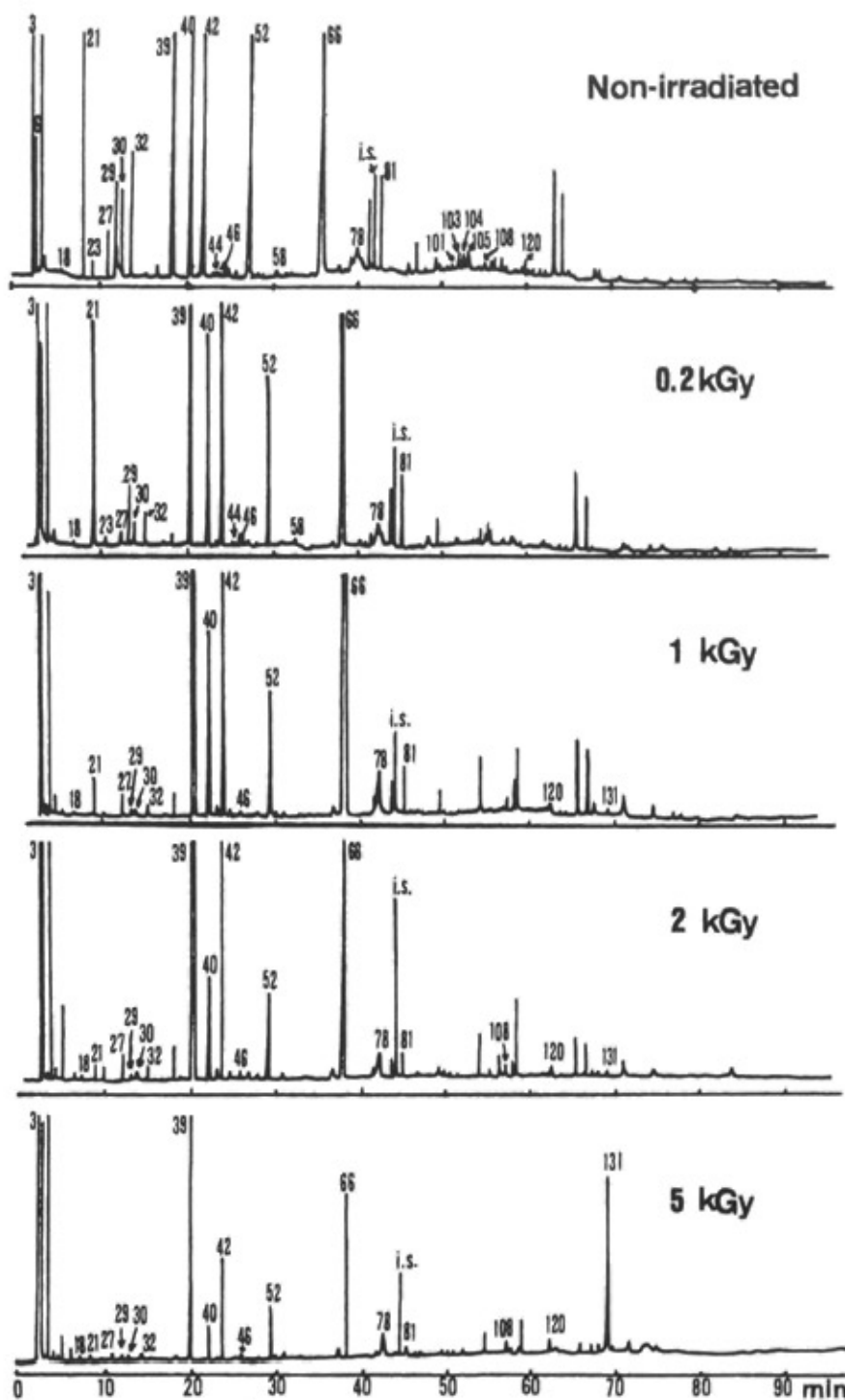


Fig.V-2 照射3週後の各タマネギ香气濃縮物のガスクロマトグラム
i.s., 内部標準物質のピーク

Table V-4 γ 線照射タマネギの加熱香氣成分

| Peak No. | RT ^{a)} | Compound | Peak area | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------|---|-----------|------|------|---------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--|--|
| | | | 非照射 | | | 0.2 kGy | | | 1 kGy | | | 2 kGy | | | 5 kGy | | | | | | |
| | | | 1週 | 3週 | 7週 | 11週 | 1週 | 3週 | 7週 | 11週 | 1週 | 3週 | 7週 | 11週 | 1週 | 3週 | 7週 | 1週 | 3週 | | |
| SULFIDES | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | 1266 | Methyl (<i>L</i>)-propenyl disulfide | 0.77 | 0.81 | 0.77 | 0.50 | 0.28 | 0.21 | 0.44 | 0.41 | + | 0.07 | 0.26 | 0.21 | 0.14 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 0.04 | | |
| 32 | 1289 | Methyl (<i>D</i>)-propenyl disulfide | 1.05 | 1.06 | 1.00 | 0.66 | 0.38 | 0.28 | 0.63 | 0.49 | 0.23 | 0.13 | 0.33 | 0.29 | 0.22 | 0.06 | 0.14 | 0.08 | 0.09 | | |
| 38 | 1377 | Dimethyl trisulfide | 0.39 | 0.23 | 0.24 | 0.09 | 0.05 | 0.03 | 0.08 | 0.03 | + | + | + | + | 0.03 | 0.02 | + | + | + | | |
| 39 | 1380 | Dipropyl disulfide | 6.09 | 3.15 | 2.74 | 6.28 | 2.15 | 2.88 | 5.04 | 3.02 | 19.70 | 26.90 | 11.20 | 23.10 | 25.09 | 14.28 | 19.04 | 10.99 | 3.88 | | |
| 40 | 1407 | (<i>L</i>)-Propenyl propyl disulfide | 4.74 | 3.15 | 2.77 | 3.62 | 1.83 | 2.16 | 2.90 | 3.00 | 4.44 | 2.38 | 3.92 | 3.90 | 3.65 | 0.46 | 0.67 | 0.95 | 0.34 | | |
| 42 | 1432 | (<i>D</i>)-Propenyl propyl disulfide | 8.47 | 5.33 | 4.28 | 6.33 | 2.90 | 3.64 | 4.83 | 4.59 | 8.34 | 5.90 | 6.79 | 8.59 | 7.24 | 1.38 | 2.09 | 2.36 | 1.11 | | |
| 46 | | Diallyl disulfide | 0.07 | 0.03 | 0.02 | - | 0.04 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.09 | 0.05 | | |
| 52 | 1521 | Methyl propyl trisulfide | 6.19 | 5.24 | 4.93 | 7.25 | 1.50 | 2.28 | 2.80 | 2.98 | 3.64 | 1.93 | 3.90 | 3.83 | 2.70 | 0.45 | 0.86 | 1.04 | 0.49 | | |
| 66 | 1658 | Dipropyl trisulfide | 19.58 | 9.98 | 8.19 | 17.20 | 5.21 | 9.26 | 8.66 | 5.89 | 37.23 | 21.80 | 24.37 | 27.03 | 27.97 | 2.97 | 4.38 | 6.46 | 2.20 | | |
| 78 | 1730 | (<i>L</i>)-Propenyl propyl trisulfide | 4.00 | 1.27 | 2.02 | 2.46 | 1.12 | 1.39 | 1.93 | 1.59 | 4.06 | 2.50 | 3.80 | 4.01 | 2.88 | 0.58 | 1.32 | 1.51 | 0.72 | | |
| 81 | 1777 | (<i>D</i>)-Propenyl propyl trisulfide | 0.66 | 1.09 | 0.95 | 1.18 | 0.73 | 0.78 | 0.99 | 1.08 | 1.12 | 0.54 | 0.71 | 0.48 | 0.74 | 0.13 | 0.20 | 0.23 | 0.11 | | |
| OTHER SULFUR COMPOUNDS | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 868 | Methanethiol | 2.32 | 0.88 | 3.85 | 1.07 | 1.55 | 0.86 | 2.60 | 1.71 | 3.41 | 1.52 | 1.64 | 0.29 | 1.71 | 0.36 | 0.24 | 0.66 | 0.62 | | |
| 6 | | Propanethiol | - | 0.15 | - | - | - | + | - | - | - | + | - | - | + | - | - | - | - | | |
| 23 | 1195 | 2,4-Dimethylthiophene | 0.15 | 0.13 | 0.11 | 0.04 | 0.13 | 0.08 | 0.17 | 0.13 | 0.03 | + | 0.06 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | - | 0.10 | 0.06 | | |
| 29 | 1257 | 3,4-Dimethylthiophene | 1.35 | 1.16 | 1.17 | 0.96 | 1.07 | 0.85 | 1.38 | 1.32 | 0.63 | 0.09 | 0.83 | 0.35 | 0.38 | 0.03 | 0.08 | 0.05 | 0.02 | | |
| 101 | 1925 | Dibenzothiophene | 0.07 | 0.05 | 0.05 | 0.09 | 0.05 | 0.08 | 0.09 | 0.12 | 0.06 | + | 0.08 | 0.03 | 0.01 | + | + | - | - | | |
| 103 | 1943 | 3-Ethyl-5-vinyl-1,2,4-trithiolane(isomer) | 0.25 | 0.25 | 0.18 | 0.18 | 0.20 | 0.18 | 0.23 | 0.22 | 0.77 | 0.72 | 0.23 | 0.37 | 0.68 | 0.23 | 0.38 | 0.59 | 0.26 | | |
| 104 | 1954 | 3-Ethyl-5-vinyl-1,2,4-trithiolane(isomer) | 0.11 | 0.17 | 0.14 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.17 | 0.17 | 0.09 | 0.01 | 0.11 | 0.04 | 0.03 | + | 0.01 | - | 0.01 | | |
| 105 | 1960 | 2,5-dihydro-3,4-Dimethylthiophen-2-one | 0.27 | 0.26 | 0.27 | 0.44 | 0.23 | 0.29 | 0.25 | 0.41 | 0.20 | 0.05 | 0.25 | 0.10 | 0.13 | + | 0.09 | 0.03 | 0.03 | | |
| 120 | 2083 | 6-Ethyl-4,5,7-trithia-2,8-decadiene | 0.29 | 0.15 | 0.18 | 0.22 | 0.10 | 0.10 | 0.19 | 0.12 | 0.15 | 0.20 | 0.11 | 0.16 | 0.11 | 0.07 | 0.08 | - | 0.18 | | |
| CARBONYL COMPOUNDS | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | 1089 | Hexanal | 0.08 | 0.04 | 0.02 | - | 0.05 | 0.02 | 0.07 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.04 | 0.09 | 0.03 | | |
| 21 | 1164 | 2-Methyl-2-pentenal | 4.45 | 3.28 | 2.98 | 1.09 | 3.38 | 1.48 | 4.31 | 3.45 | 1.06 | 0.32 | 1.71 | 0.96 | 1.05 | 0.05 | 0.06 | 0.09 | 0.02 | | |
| FURANS | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 27 | 1235 | 2-Pentylfuran | 0.47 | 0.38 | 0.28 | 0.31 | 0.13 | 0.11 | 0.23 | 0.17 | 0.35 | 0.24 | 0.26 | 0.37 | 0.48 | 0.09 | 0.11 | 0.12 | 0.04 | | |
| 44 | 1467 | Furfural | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.05 | + | + | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.14 | 0.05 | | |
| 58 | 1573 | Ethyl furyl ketone | 0.08 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.08 | 0.08 | 0.05 | + | 0.07 | 0.04 | 0.04 | + | 0.01 | 0.03 | 0.03 | | |
| 108 | 1984 | 2-Hexyl-5-methyl-2,3-dihydrofuran-3-one | - | 0.02 | - | - | - | - | - | - | - | + | 0.78 | - | 0.03 | 0.12 | - | - | 0.16 | | |
| 131 | | 2-Octyl-5-methyl-2,3-dihydrofuran-3-one | + | 0.01 | - | - | 0.18 | - | 0.14 | 0.18 | 0.14 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 1.06 | 2.86 | | |

^{a)} GC column was a 30 m × 0.25 mm TO-MAX fused silica capillary column.

1および2 kGy照射に比べ、どちらも低い量であり、照射3週後ではかなり低下していた。Dipropyl disulfideとdipropyl trisulfideは加熱スライスタマネギの主たる香気成分であり、この2化合物の生成には香気前駆体PCSOの存在と酵素活性が影響すると考えられる（第III章第2節）。タマネギ様香気の弱い5 kGy照射タマネギにおいてこれらの生成量が少ない結果は、酵素反応に対する照射の影響を示唆しており、5 kGy照射では3週後に酵素活性が低下し、1, 2 kGy照射も影響を受けていると推測される。よって照射とその後の保存におけるdipropyl disulfideとdipropyl trisulfide量の変化を考慮すると、これらの生成は0.2 kGy照射では影響を受けませんが、1 kGy以上の照射で生成機構になんらかの影響を受けていることが考えられた。

1-プロペニル基を有したスルフィド類（ピーク30, 32, 40, 42, 78, 81）は2及び5 kGy照射で比較的低い値であった。しかし、個々の化合物量と照射・保存との関係に特徴的な変化は認められなかった。1-プロペニル基を有するスルフィド類の生成には香気前駆体1-PECSOの存在量と酵素活性が関連すると考えられる（第III章第2節）。この点と照射との関係については第4節で考察する。

5 kGy照射タマネギのフレーバーはタマネギ特有の刺激臭に欠け、Table V-4に示すようにスルフィド含量も低いものであった。また、ガスクロマトグラム上には多くの未知化合物が存在していた。5 kGyという過剰照射によりCS-リアーゼ活性と代謝機構の変化が引き起こされたと考えられる。

脂肪酸の代謝が変化したために生成したと考えられる成分が今回、5 kGy照射タマネギより見いだされた。Table V-4のピーク131, 2-octyl-5-methyl-2,3-dihydrofuran-3-one（以下octyl furanoneと記す）がそれである。マススペクトルデータは $m/z = 210(5) : M^+$, 111(60), 100(28), 99(10), 98(100), 85(8), 68(9), 55(15), 43(10), 41(12), 49(10), 29(9) であ

り、これは既報¹⁷⁾で報告されている2-hexyl-5-methyl-2,3-dihydro-furan-3-one ($m/z = 182$) (以下hexyl furanoneと記す) のマススペクトルデータと比較して分子イオンピーク (M^+) の差が28 (C_2H_4) で、他のマスパターンがまったく同じであったことから推定したものである。これはシャロット¹¹⁶⁾、シロネギ¹¹⁷⁾、ラッキョウ¹¹⁷⁾ 等から分離同定されており、タマネギからはスペクトルデータは得られていないが合成物との比較でGC分析による定量がなされている¹¹⁸⁾。Octyl furanoneはシロネギの水蒸気蒸留物中には約16%、同ラッキョウ中に約5.5%含まれ、hexyl furanoneはラッキョウ中に約19%含まれていると報告されているが¹¹⁷⁾、本研究による通常のタマネギ香气濃縮物中の濃度はどちらも低い。

Hexyl furanoneは脂肪酸から C_{11} -hydroxy diketoneを経て生合成されると推測されている¹⁷⁾。よってoctyl furanoneも同様に脂肪酸から生合成されると考えられる。5 kGy照射タマネギのoctyl furanone濃度が他のタマネギと比較して非常に高い結果から、過剰照射が脂肪酸代謝経路に影響を与えたものと考えられる。なお、合成octyl furanoneの香气は"fatty and waxy flavor"で弱く¹¹⁸⁾、加熱タマネギのフレーバー特性には寄与しないと考えられる。

3) 線量・保存の経過にともなう変化とGCパターン類似率

前節と同様に各試料間のGCパターン類似率を算出し、Table V-5に示した。類似率の算出にはガスクロマトグラム上の148ピークを用い、変数には内部標準物質のピーク面積に対する各ピークの面積割合を用いた。

その結果、非照射と0.2 kGy、非照射と1 kGy照射タマネギ間の類似率は11週の保存期間を通して高い値を示した。照射後1週で非照射と2 kGy間、非照射と5 kGy間の類似率は低い値を示していた。

Table V-5 γ 線照射タマネギの加熱香氣GCパターン類似率

| | 1 週 | | | | | 3 週 | | | | | 7 週 | | 11 週 | | | | |
|---------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|-------|
| | 非照射 | 0.2 kGy | 1 kGy | 2 kGy | 5 kGy | 非照射 | 0.2 kGy | 1 kGy | 2 kGy | 5 kGy | 非照射 | 0.2 kGy | 1 kGy | 2 kGy | 非照射 | 0.2 kGy | 1 kGy |
| 1 週 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 非照射 | 0.9363 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.2 kGy | 0.9325 | 0.8269 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 kGy | 0.8691 | 0.7818 | 0.9706 | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 kGy | 0.7312 | 0.6813 | 0.8551 | 0.9491 | | | | | | | | | | | | | |
| 5 kGy | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 週 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 非照射 | 0.9775 | 0.9460 | 0.8674 | 0.8097 | 0.6851 | | | | | | | | | | | | |
| 0.2 kGy | 0.9896 | 0.9306 | 0.9472 | 0.8788 | 0.7352 | 0.9672 | | | | | | | | | | | |
| 1 kGy | 0.7941 | 0.7186 | 0.9219 | 0.9870 | 0.9821 | 0.7373 | 0.8021 | | | | | | | | | | |
| 2 kGy | 0.4737 | 0.4623 | 0.6399 | 0.8029 | 0.9353 | 0.4439 | 0.4753 | 0.8858 | | | | | | | | | |
| 5 kGy | 0.6322 | 0.6218 | 0.7187 | 0.7902 | 0.8771 | 0.5959 | 0.6390 | 0.8160 | 0.7869 | | | | | | | | |
| 7 週 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 非照射 | 0.9402 | 0.9481 | 0.8276 | 0.7649 | 0.6607 | 0.9553 | 0.9297 | 0.6970 | 0.4285 | 0.6117 | | | | | | | |
| 0.2 kGy | 0.8718 | 0.9056 | 0.8024 | 0.7775 | 0.7347 | 0.8695 | 0.8610 | 0.7331 | 0.5173 | 0.8209 | 0.8673 | | | | | | |
| 1 kGy | 0.9655 | 0.8647 | 0.9920 | 0.9512 | 0.8251 | 0.9106 | 0.9723 | 0.8925 | 0.5919 | 0.6952 | 0.8631 | 0.8262 | | | | | |
| 2 kGy | 0.4990 | 0.4796 | 0.6587 | 0.8177 | 0.9444 | 0.4675 | 0.4978 | 0.8973 | 0.9988 | 0.7862 | 0.4474 | 0.5342 | 0.6138 | | | | |
| 11 週 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 非照射 | 0.9818 | 0.8815 | 0.9422 | 0.8854 | 0.7542 | 0.9671 | 0.9816 | 0.8166 | 0.5054 | 0.6433 | 0.9190 | 0.8343 | 0.9687 | 0.5302 | | | |
| 0.2 kGy | 0.9329 | 0.9797 | 0.8054 | 0.7693 | 0.6886 | 0.9605 | 0.9240 | 0.7119 | 0.4799 | 0.6324 | 0.9642 | 0.8960 | 0.8478 | 0.4990 | 0.8938 | | |
| 1 kGy | 0.8907 | 0.7931 | 0.9707 | 0.9954 | 0.9398 | 0.8357 | 0.8943 | 0.9787 | 0.7830 | 0.7784 | 0.7755 | 0.7880 | 0.9604 | 0.8010 | 0.9065 | 0.7869 | |

以上の結果から0.2 kGyという実用線量の上限の照射量は、加熱香氣成分に影響をおよぼさず、その傾向は保存を経ても変わらないことが確認された。また1 kGyという吸収線量は正常なタマネギ香氣の生成には上限の照射量であることが明らかとなった。

これまでの照射と香氣に関する実験の結果、 γ 線照射のCS-リアーゼ活性や香氣前駆体への影響に関する疑問が残った。そこで、次節では照射による酵素活性の変化と香氣組成との関連を探ることとした。

第4節 CS-リアーゼ活性の測定と保存にともなう変化

1 実験方法

1) 試料と γ 線照射

用いたタマネギは1996年9月に収穫され10月15日に入手した北海道北見産北もみじである。平均重量は約220 gであった。

照射は前節と同様の方法で同年10月22日から23日にかけて行った。吸収線量は0.2, 1, 2, 5 kGyの4種類である。照射後1, 3, 7, 11週後に酵素活性測定実験と香氣前駆体の抽出・分析を行った。

2) 基質 *S*-methyl-L-cysteine sulfoxide (MCSO)の調製⁷⁰⁾¹¹⁹⁾

酵素CS-リアーゼの基質としてMCSOを合成した。0.6 M *S*-methyl-L-cysteine (Sigma) 23 ml に30%過酸化水素1.65 mlを加え、25℃(室温)で24時間攪拌した。4℃エタノール200 mlを加え、30分間4℃に保ち、白い沈殿が生じた後これを濾過して回収した(収率73%)。合成したMCSOはIR, UV, 融点を測定し、HPLC(分析カラム: ODS-3, 移動相: 水: メタノール = 75:25 (0.1%酢酸), 検出器: UV, 210 nm)にて純度を確認した。HPLC分析結果をFig.V-3, Fig.V-4に示す。

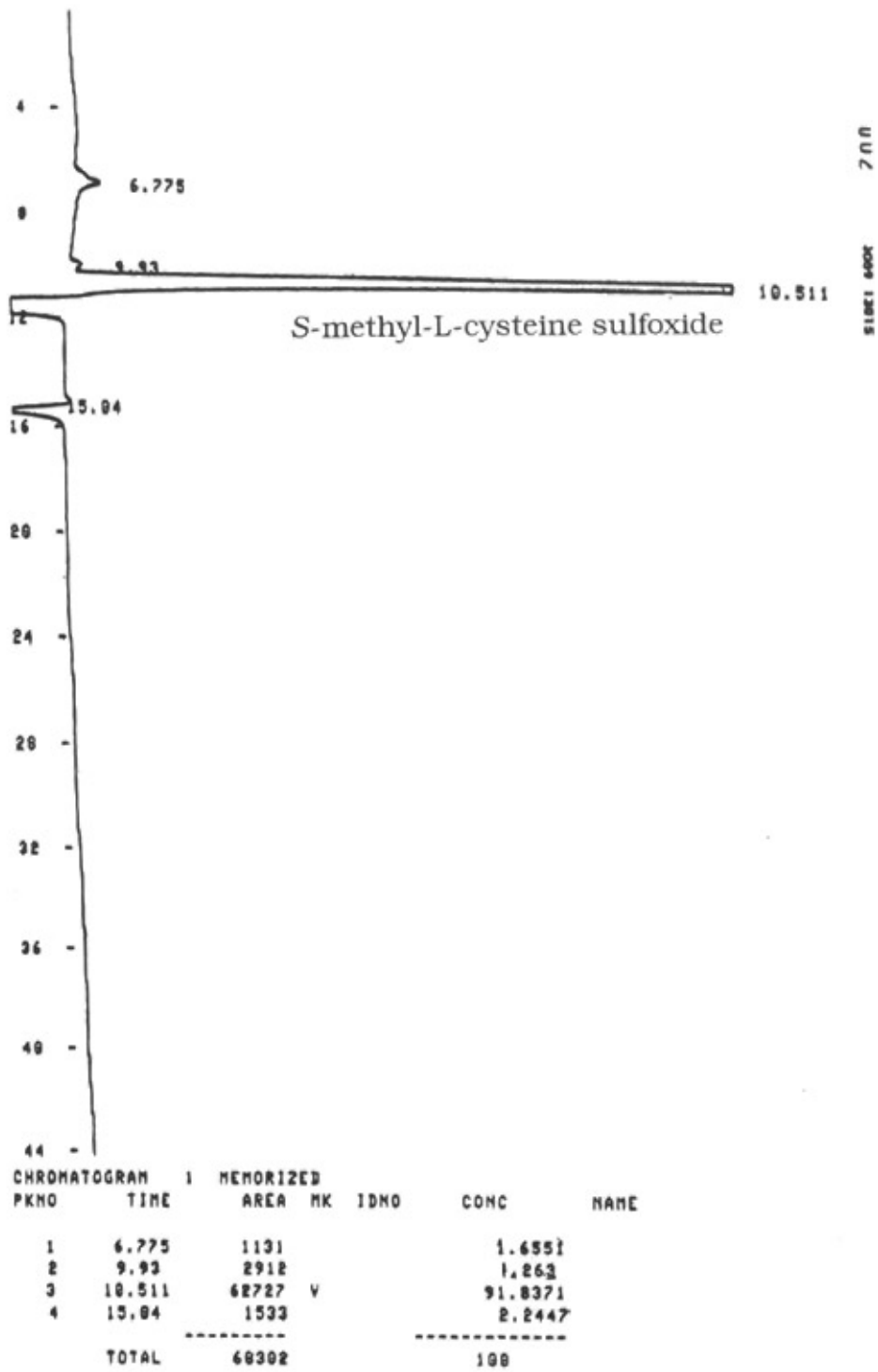


Fig. V-3 HPLCによる合成S-methyl-L-cysteine sulfoxideの分析

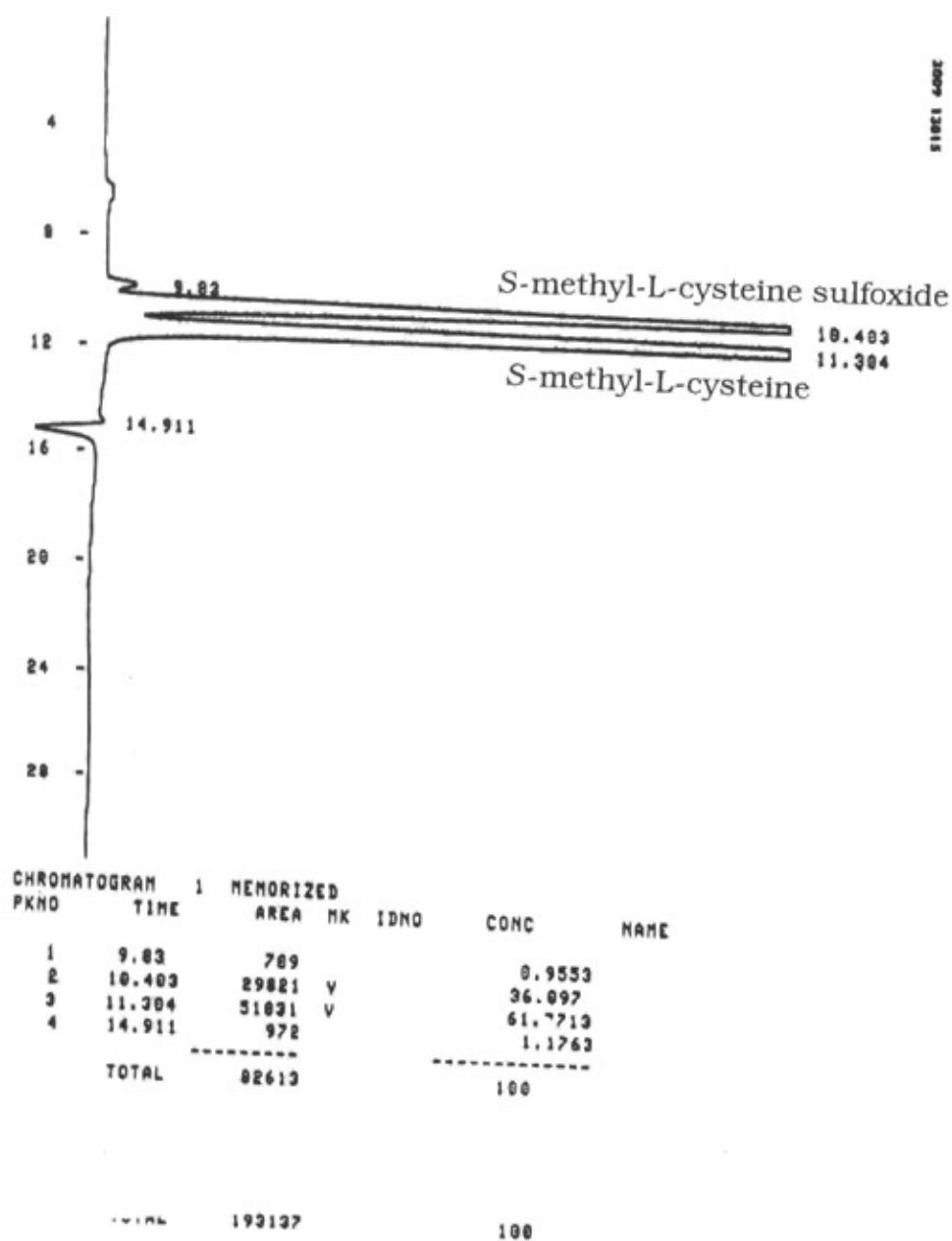


Fig. V-4 HPLCによる出発物質S-methyl-L-cysteineと合成S-methyl-L-cysteine sulfoxideの分析

3) CS-リアーゼ活性の測定

a. 粗酵素液の調製

一昼夜冷蔵庫中で冷蔵保存したタマネギをみじん切りにして50 gを秤取りし、冷0.2 Mリン酸緩衝液 (pH 6.8) 50 mlを加え、氷中で1 分間ホモジナイズした。得られた懸濁液を濾過し、0.2 Mリン酸緩衝液で100 mlに定容して粗酵素液を得た。

b. CS-リアーゼ活性の測定は既報³⁵⁾¹²⁰⁾を参考にして、香氣生成の過程で生成するピルビン酸量を測定することで行った。

0.1 Mリン酸緩衝液(pH 8.0)2 ml, 基質水溶液(20 μ mol/l) 1 mlにa. の粗酵素液1 mlを加え、37 $^{\circ}$ Cにて20 分間反応させた後、10 %トリクロロ酢酸 4 mlを加えて酵素を失活させ、蒸留水で100 mlに定容した。この反応液800 μ lに0.0125 % 2,4-dinitrophenylhydrazine/2 M 塩酸 400 μ lを加え、室温にて10 分放置後、0.6 M NaOH 2 mlを添加し、さらに室温にて10分放置後420 nmにおける吸光度を測定した。基質無添加の系と粗酵素液無添加の系について同時に反応、測定し、ブランクとした。ピルビン酸ナトリウムを用いて検量線を作製し、CS-リアーゼ活性はタマネギ100 g中のCS-リアーゼにより反応時間20分間に生成するピルビン酸量 (μ mol) で示した。

4) 香氣前駆体の抽出と分析

タマネギのみじん切り10 gを精秤し、メタノール20 ml, 0.1 %ギ酸10 mlを加えて1分間ホモジナイズ後濾過し、高速冷却遠心機にて遠心分離 (12000 rpm, 4 $^{\circ}$ C, 20分間) した。上清をメタノールで50 mlに定容してHPLC分析試料とした。HPLC条件をTable V-6に示す。合成MCSOとの保持時間 (5.3 min)の一致により、Fig. V-5 のピーク*をMCSOと同定し、ピーク*の面積値により前駆体量の比較を行った。なお、実験はすべて3回繰り返して行った。

Table V-6 香気前駆体分析のHPLC条件

装置：島津 LC-6A

カラム：ODS-3 4.6 mm i.d. × 250 mm

移動相：メタノール：水(酢酸0.1%) = 25 : 75

流速：0.5 ml/min

カラム温度：室温

検出器：SPD-6AV (UV : 210 nm)

試料注入量：5 μ l

データ処理：島津クロマトパックC-R5A

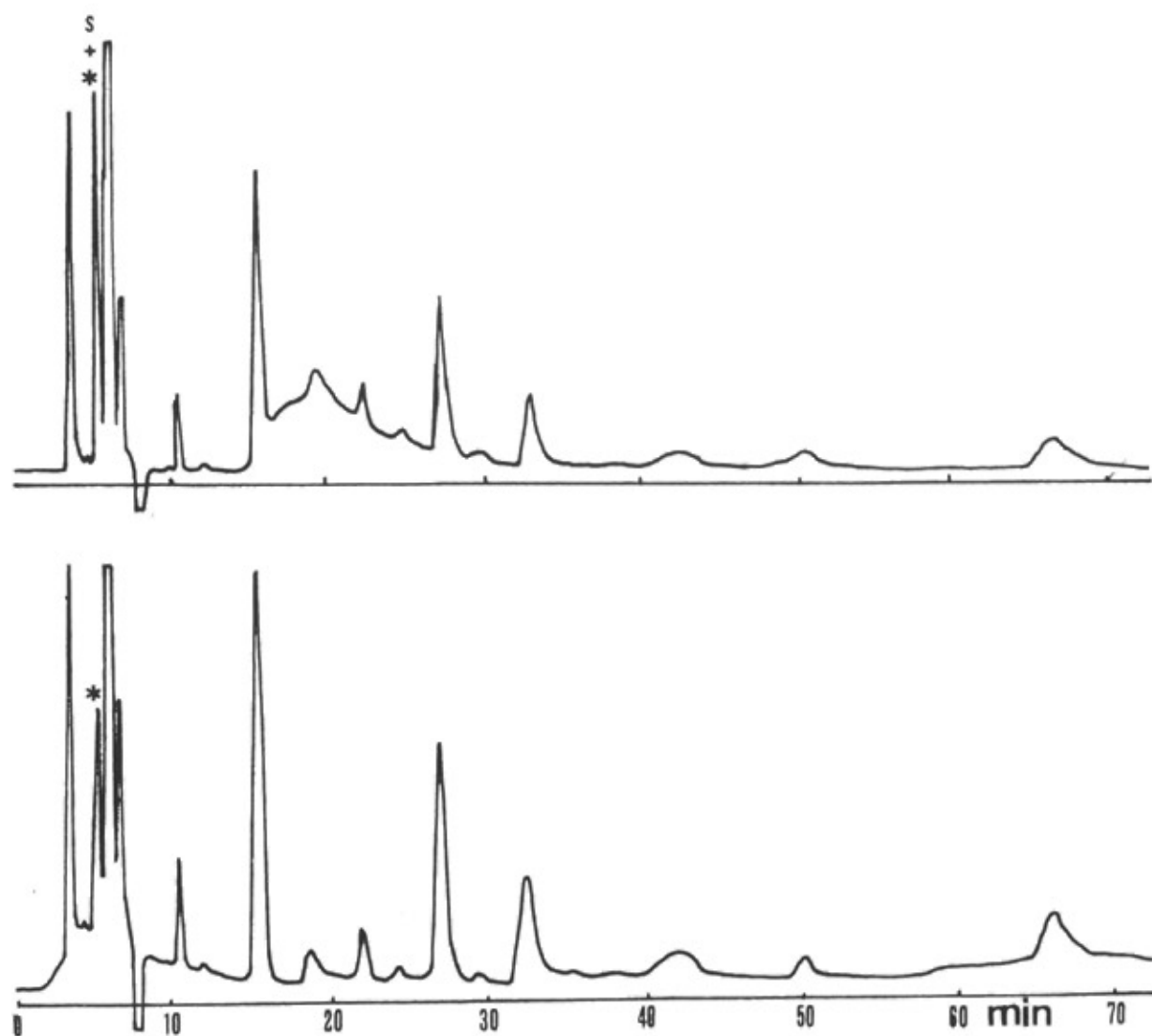


Fig. V-5 メタノール抽出物のHPLC分析 (co-chromatography)

上：メタノール抽出物と合成S-methyl-L-cysteine sulfoxideの混合物

下：メタノール抽出物

*: S-methyl-L-cysteine sulfoxide

s: 合成S-methyl-L-cysteine sulfoxide

2 結果と考察

1) CS-リアーゼ活性の照射量と保存による変化

ピルビン酸生成量より求めたCS-リアーゼ活性の変化をFig. V-6 に示した。照射1週後では照射タマネギは非照射に比較していずれも高い酵素活性を示した。しかし、3週後にはいずれも低下し、特に5 kGy照射タマネギでは低下が著しく7週後にさらに低下し、保存10週後に腐敗した。また2 kGy照射もほぼ同様の傾向を示したが、照射3週ではまだ活性があり、1 kGy照射の場合も7週までは活性が認められている。1, 2 kGyとも11週で活性はかなり低下したが、ゼロではなかった。0.2 kGy照射の場合は照射1週において非照射に比較して高い酵素活性を示したが、その後低下し、7,11週で上昇した。また、非照射タマネギの酵素活性も保存にともない緩やかに上昇した。

照射タマネギの酵素活性について、Kawakishiら³⁵⁾は0.07と0.15 kGy照射タマネギのCS-リアーゼ活性は照射直後に低下し、貯蔵中に増加するとしている。また、反対に0.5と3.2 kGyという照射量では照射直後に酵素活性は上昇し、貯蔵中に低下するとしている。本研究においてはいずれの照射タマネギも非照射に比較して照射後に高い酵素活性を示しており、この点で違いがあるが、適正線量の0.15 kGyが貯蔵中に増加したことは、本研究の0.2 kGyの挙動と一致する点である。また、過剰線量照射では貯蔵中に酵素活性が低下したことも共通の結果であった。

よって酵素活性の面から考えると実用線量の0.2 kGy照射は非照射に比較して保存中の酵素活性の変化に大きな問題はないと結論づけられた。

2) タマネギ中のMCSOの照射と保存による変化

タマネギ中の香気前駆体のひとつであるMCSO量についてHPLCで分析した。タマネギ中の香気前駆体は1-PECSOが量が多い。しかし、この物質の合成は困難で、特に*trans*体について合成は成功していない⁷⁰⁾。そこで、

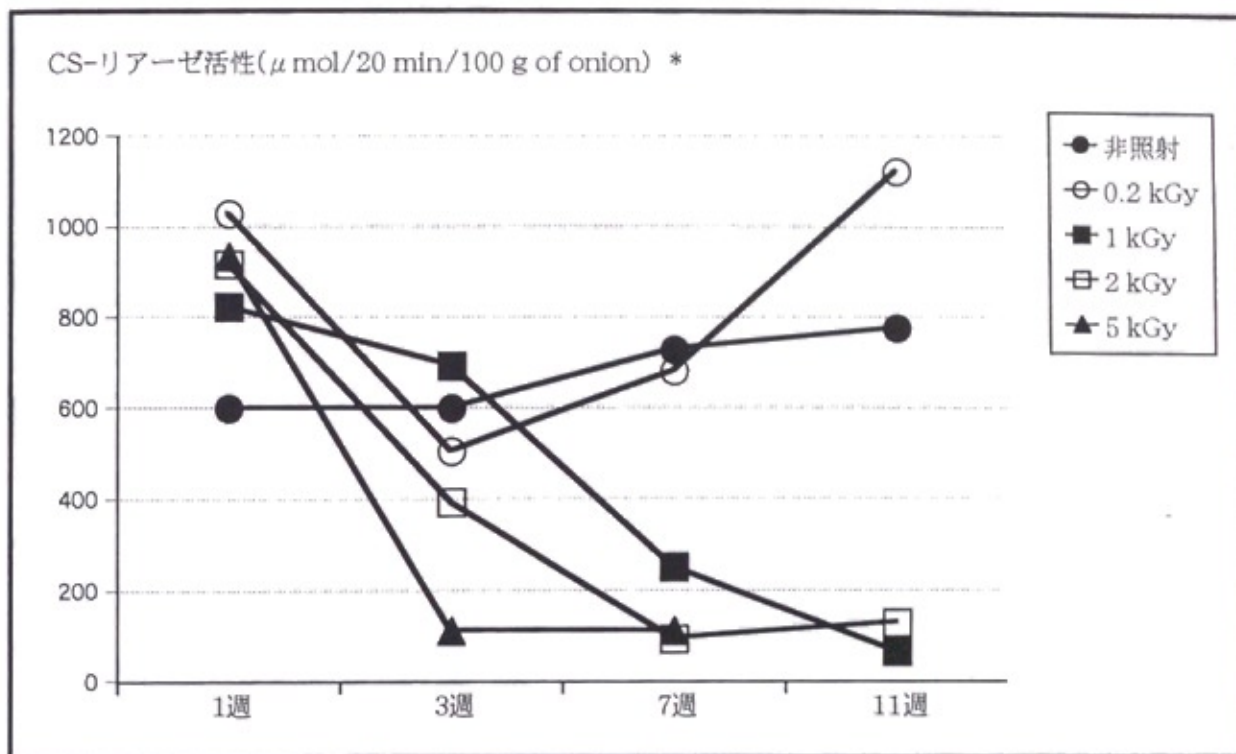


Fig. V-6 酵素CS-リアーゼ活性の保存にともなう変化

*CSリアーゼ活性は、タマネギ100 g中のCS-リアーゼにより反応時間20分間に生成するピルビン酸量 (μmol) で示した³⁵⁾。

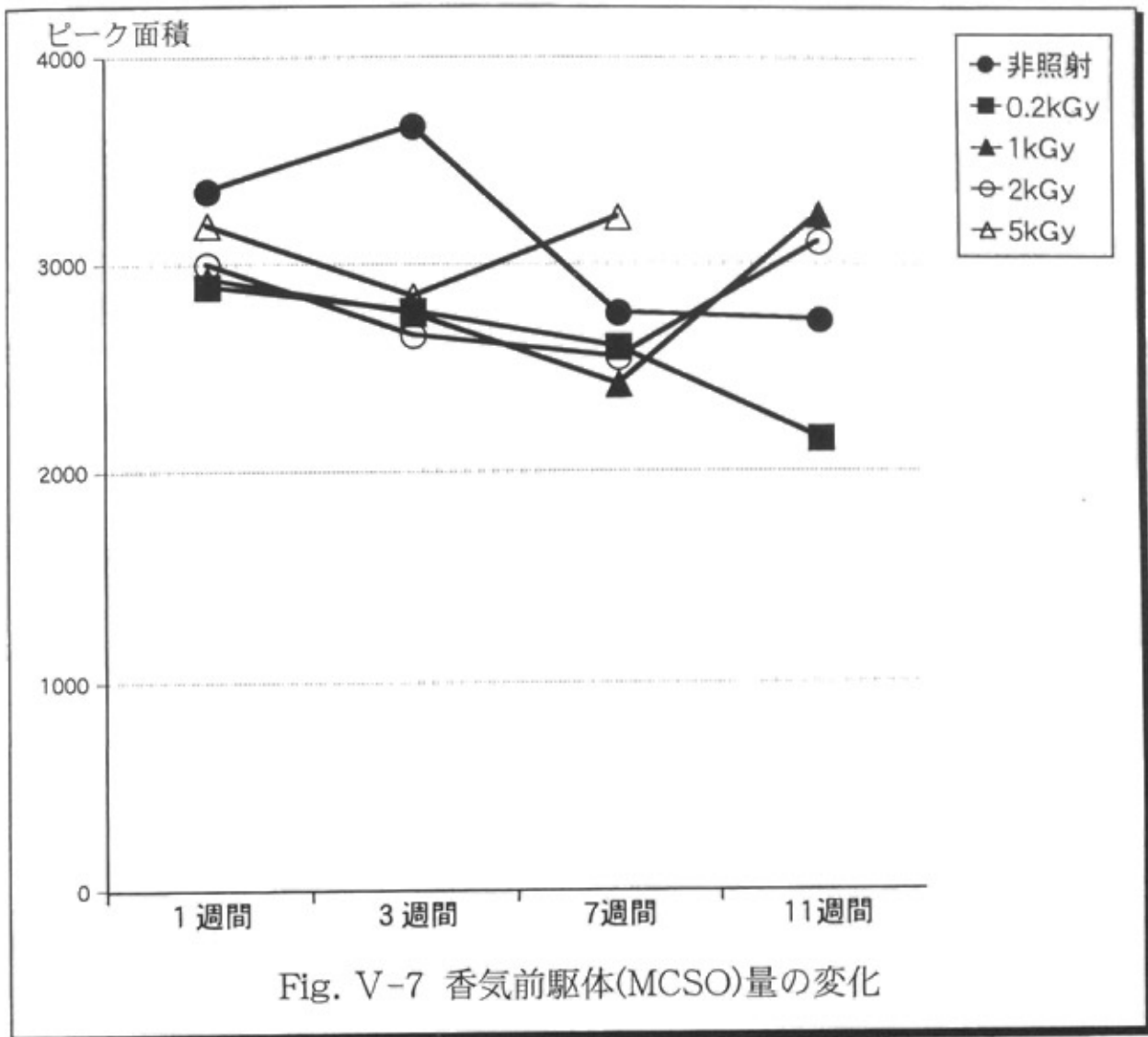
本実験では酵素活性の測定の際用いた合成MCSOについてその存在量を調べることにより、照射の香気前駆体への影響について検討することとした。

HPLC分析により得られたクロマトグラムをFig. V-5に示した。なお、合成物との保持時間の比較とともに、co-chromatographyも行って、メタノール抽出物中のMCSOピークを同定した。

HPLC分析により得られた各メタノール抽出物中のMCSO量の比較をFig. V-7に示した。その結果、照射量と保存に伴う特徴的な変化は認められなかった。また全体のHPLCパターンにも照射と保存による顕著な変化は観察されなかった。よって、基質の香気前駆体については大きな影響がないと考えられた。

3) タマネギ香気成分におよぼす γ 線照射の影響

第V章第2,3節において、照射タマネギの保存にともなう香気変化について生タマネギと加熱タマネギの両者について比較検討を行い、また、本節において酵素CS-リアーゼ活性ならびに香気前駆体に関する検討を行った。それらの結果を比較すると、照射による香気前駆体量MCSOへの影響は確認されなかったことから、 γ 線照射による香気への影響は酵素活性の低下が原因であることが明らかとなった。そして、HSV分析でのthiopropenal S-oxide量と、加熱香気成分中における、S-oxideの分解生成物である2-methyl-2-pentenal量を注目すると、両者は非照射と0.2 kGy照射タマネギで多く存在し、1, 2, 5 kGy照射では少ないことが認められ、特に保存が進むとその差は顕著となった。よってこの2物質の変動と酵素活性の低下は連動していることが明らかとなった。なお、5 kGy照射のHSV成分中の2-methyl-2-pentenal量は照射直後に高い値を示し5週保存後には著しく低下していた。この原因については不明であるが、照射直後に植物体に観察される一時的な代謝異常の影響とも考えられる。Fig. V-6に示すように照射直後



の酵素活性は非照射タマネギに比較して高い傾向にあった。この現象も照射直後の一時的な変化が原因と考えられるが、その後の保存中における香気組成に大きな影響を及ぼしているようにはみられなかった。

生成したスルフィド類の種類と量から考えると、1 kGyと2 kGy照射タマネギのように非照射タマネギと比較して酵素活性がかなり低下しても、基質量の減少がないためタマネギ様香気は生成されると推測した。また、タマネギ中の酵素CS-リアーゼの各ACSOに対する基質特異性の差は小さく¹²¹⁾、前駆体1-PECSOの照射と保存にともなう変化はMCSOと同じ傾向であると考えられ、保存を経てもタマネギ中に残存していると考えられる。よって過剰照射で酵素活性が低下しても1-プロペニル基を有するスルフィド類は生成すると考えられる。

第5節 遊離アミノ酸含量の変化と嫌氣的条件下で保存した タマネギとの比較

1 実験方法

1) 試料

用いたタマネギは1994年6月収穫の兵庫県淡路産のもみじ3号である。第V章2,3,4節と同様の方法で γ 線照射を行った。吸収線量は0.2, 1, 2, 5 kGyである。照射は同年7月30日から8月2日にかけて行った。照射後、非照射タマネギとともに室温(25~28℃)にて保存し、照射直後と3, 7, 11週後にアミノ酸の抽出操作を行った。

また、タマネギを窒素下で保存してそのアミノ酸分析も行い、照射の場合と比較した。その際用いたタマネギは1995年6月収穫の兵庫県淡路産のもみじ3号である。

2) 遊離アミノ酸の分析

タマネギをみじん切りにし、10 g精秤し、タマネギの水分を加味して濃度80%になるように99.5%エタノール40 mlを加えてホモジナイズした。これを3000 rpmで遠心分離後、残渣に80%エタノールを加えて遠心分離する操作を2回繰り返した。得られた上清をあわせロータリエバポレータを用いてエタノールを留去した後、蒸留水で50 mlに定容し、アミノ酸試料溶液とした。アミノ酸試料溶液は0.2 M クエン酸三ナトリウム溶液 (pH 2.20)により2.5倍に希釈した後、HPLC分析した。条件は第三章第1節と同様である。アミノ酸の同定はアミノ酸混合標準液（和光純薬）と標準 γ -aminobutyric acid（東京化成工業）との保持時間の一致により行った。

3) タマネギの嫌氣的条件下での保存

タマネギを窒素下で保存して遊離アミノ酸の変化を観察した。タマネギは窒素ガスを満たしたプラスチック容器に入れ、室温(25~28℃)と冷蔵(4℃)にて2または4週間保存した。対照として空気中で室温、冷蔵両条件下で同時にタマネギを保存した。前述と同様の方法でアミノ酸試料溶液を調製し、HPLC分析を行った。

2 結果と考察

1) γ 線照射タマネギ中の遊離アミノ酸の保存による変化

Fig. V-8に非照射、0.2 kGy照射、5 kGy照射タマネギのHPLCクロマトグラムを示した。3週保存のものである。また、17のアミノ酸を同定し、各アミノ酸量の変化についてTable V-7とFig. V-9に示した。

各アミノ酸量は照射量と保存期間によって変化がみられた。全体的には非照射、照射タマネギの各アミノ酸は11週の保存中に増加の傾向にあった。しかし、非照射と0.2 kGy、1 kGy照射タマネギの場合は照射直後に比較して照

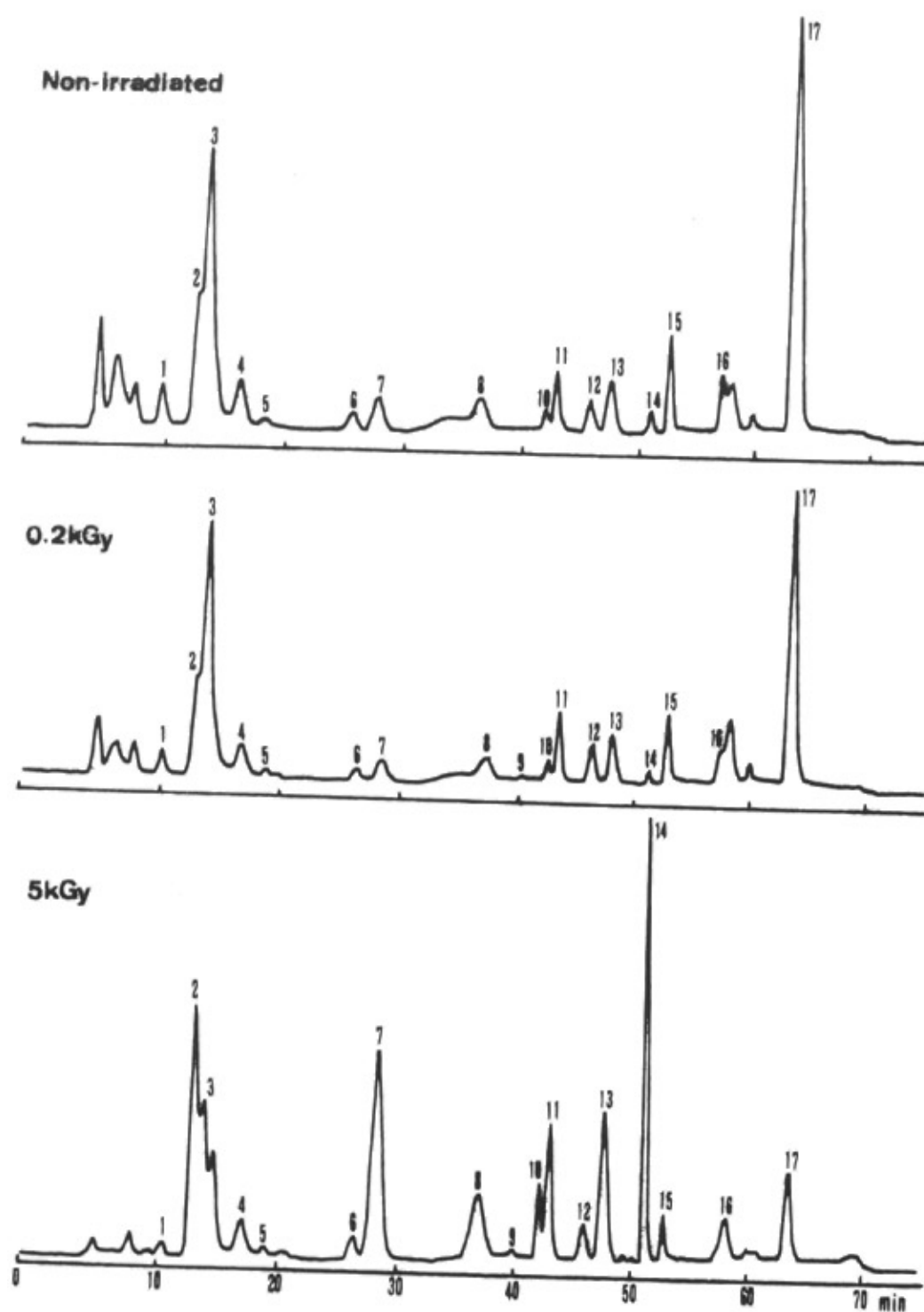


Fig. V-8 3週保存後の非照射と照射タマネギのアミノ酸分析 HPLC パターン
 Peak: 1, aspartic acid ; 2, threonine ; 3, serine; 4, glutamic acid ; 5, proline;
 6 , glycine ; 7, alanine; 8, valine ; 9, methionine ; 10, isoleucine ;
 11 , leucine; 12, tyrosine ; 13, phenylalanine, 14 , γ -aminobutyric acid ;
 15 , histidine ; 16 , lysine ; 17, arginine.

Table V-7 γ線照射タマネギ中の遊離アミノ酸含量

(mg/100g)

| Amino acid | 保存期間 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|--------|--------|------|------|---------|-------|--------|------|---------|-------|-------|--------|----------|------|-------|-------|--------|------|------|------|
| | 0 week | | | | 3 weeks | | | | 7 weeks | | | | 11 weeks | | | | | | | |
| | non-* | 0.2kGy | 1kGy | 2kGy | 5kGy | non-* | 0.2kGy | 1kGy | 2kGy | 5kGy | non-* | 0.2kGy | 1kGy | 2kGy | 5kGy | non-* | 0.2kGy | 1kGy | 2kGy | 5kGy |
| Asp | 2.50 | 1.91 | 1.15 | 1.05 | 0.63 | 1.69 | 0.82 | 0.91 | 2.45 | 0.47 | 4.68 | 4.79 | 6.20 | - | 4.99 | 4.57 | 8.26 | - | - | - |
| Thr | 9.43 | 6.29 | 4.10 | 4.45 | 9.19 | 2.70 | 1.82 | 2.09 | 5.65 | 8.34 | 7.89 | 7.17 | 7.92 | - | 10.7 | 7.34 | 14.1 | - | - | - |
| Ser | 15.8 | 10.4 | 6.44 | 5.86 | 10.8 | 10.2 | 7.54 | 5.48 | 12.8 | 12.7 | 24.9 | 22.5 | 29.1 | - | 23.7 | 21.0 | 37.9 | - | - | - |
| Glu | 4.58 | 3.81 | 2.45 | 2.00 | 4.15 | 2.86 | 1.07 | 1.35 | 4.94 | 6.94 | 6.72 | 7.59 | 10.2 | - | 9.60 | 8.53 | 16.2 | - | - | - |
| Pro | 1.59 | 0.85 | 0.57 | 0.47 | 0.79 | 1.17 | 0.61 | 0.47 | 0.87 | 4.08 | 1.52 | 1.77 | 1.71 | - | 2.14 | 1.37 | 1.57 | - | - | - |
| Gly | 0.74 | 0.39 | 0.30 | 0.26 | 0.57 | 0.44 | 0.24 | 0.28 | 0.62 | 2.02 | 0.85 | 1.07 | 1.28 | - | 1.25 | 1.03 | 1.65 | - | - | - |
| Ala | 2.76 | 0.94 | 1.02 | 1.07 | 6.68 | 1.21 | 0.65 | 0.81 | 1.60 | 30.0 | 2.01 | 2.30 | 2.27 | - | 2.88 | 1.88 | 2.34 | - | - | - |
| Val | 1.65 | 0.92 | 1.23 | 1.59 | 2.40 | 1.12 | 0.77 | 1.23 | 4.18 | 3.77 | 1.44 | 1.49 | 3.64 | - | 2.57 | 2.89 | 4.55 | - | - | - |
| Met | 0.04 | + | 0.09 | 0.15 | 0.09 | + | 0.03 | 0.05 | 0.15 | 0.51 | + | 0.04 | 0.11 | - | 0.07 | 0.08 | 0.15 | - | - | - |
| Ile | 0.82 | 0.51 | 0.57 | 0.56 | 0.93 | 0.44 | 0.43 | 0.42 | 1.23 | 2.78 | 0.51 | 0.56 | 0.95 | - | 0.67 | 0.86 | 1.05 | - | - | - |
| Leu | 2.74 | 2.16 | 2.15 | 2.21 | 3.15 | 1.63 | 1.91 | 1.71 | 3.83 | 6.15 | 1.73 | 2.09 | 2.95 | - | 2.17 | 2.29 | 3.51 | - | - | - |
| Tyr | 3.99 | 3.41 | 2.41 | 2.43 | 3.34 | 3.09 | 3.51 | 2.50 | 4.31 | 4.01 | 4.68 | 5.04 | 5.45 | - | 5.22 | 4.38 | 6.99 | - | - | - |
| Phe | 3.70 | 2.06 | 2.42 | 2.72 | 4.64 | 2.66 | 2.23 | 2.33 | 4.39 | 7.34 | 3.58 | 4.16 | 4.58 | - | 4.86 | 3.51 | 6.20 | - | - | - |
| Gaba | 2.85 | 1.29 | 1.32 | 0.74 | 20.5 | 0.88 | 0.63 | 0.79 | 1.39 | 46.4 | 2.32 | 2.24 | 3.32 | - | 2.61 | 2.07 | 6.23 | - | - | - |
| His | 4.08 | 3.37 | 1.68 | 1.26 | 2.50 | 2.35 | 1.63 | 0.86 | 2.40 | 3.09 | 5.77 | 6.65 | 6.52 | - | 6.58 | 5.55 | 7.51 | - | - | - |
| Lys | 4.73 | 3.94 | 1.56 | 1.18 | 2.46 | 2.61 | 1.21 | 0.50 | 3.28 | 3.83 | 7.24 | 8.32 | 8.41 | - | 7.09 | 5.95 | 8.27 | - | - | - |
| Arg | 41.3 | 34.8 | 13.8 | 10.2 | 18.6 | 22.4 | 12.5 | 6.03 | 16.8 | 15.4 | 58.9 | 66.3 | 67.1 | - | 61.3 | 50.7 | 67.7 | - | - | - |
| TOTAL | 103.3 | 77.1 | 43.3 | 38.2 | 91.4 | 57.5 | 37.6 | 27.8 | 70.9 | 157.8 | 134.7 | 144.1 | 161.7 | - | 148.4 | 124.0 | 194.2 | - | - | - |

* Non-irradiated onion

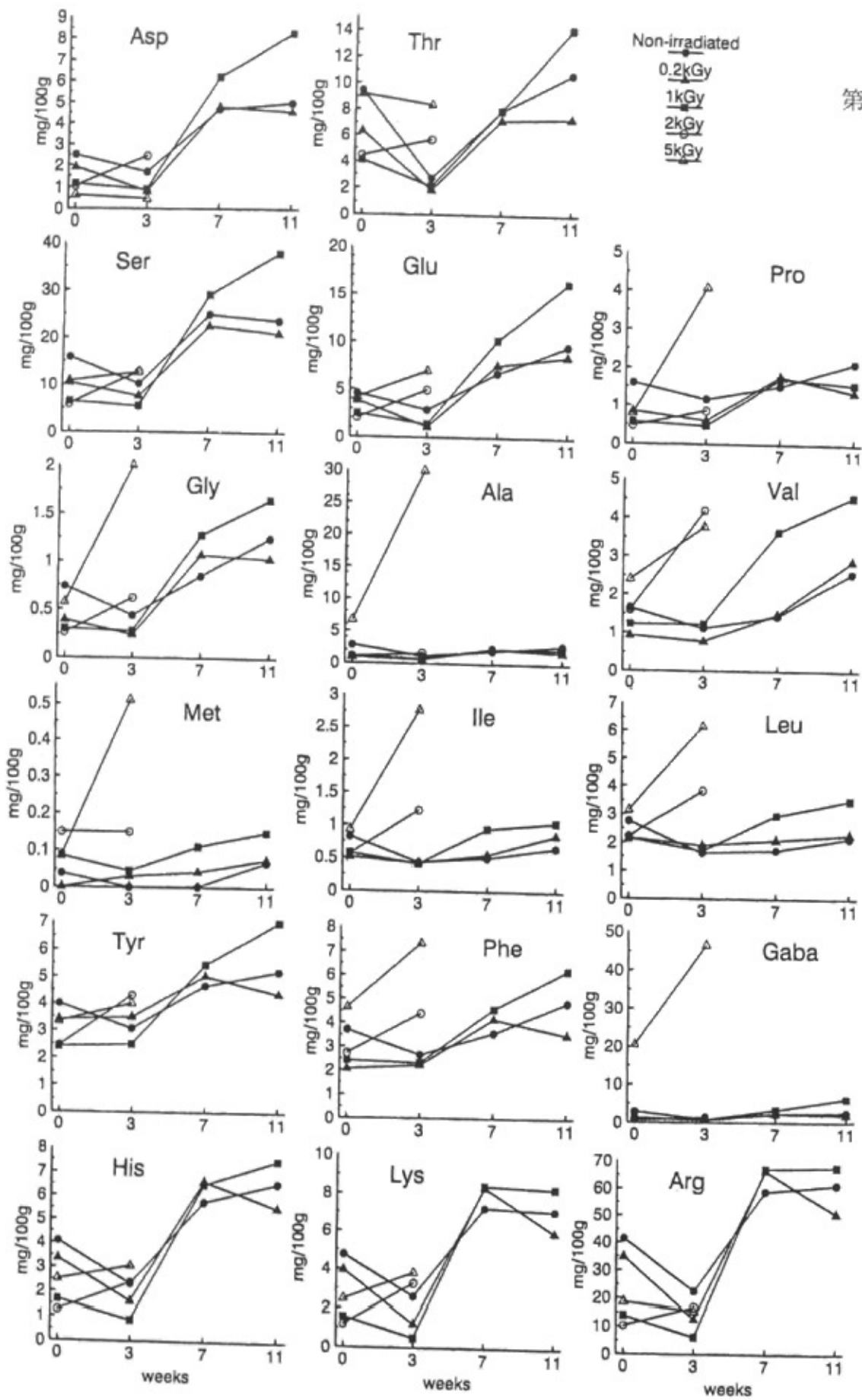


Fig. V-9 照射タマネギ中のアミノ酸の保存による変化

射3週後に減少し、その後増加するアミノ酸が多く見られた。

一般に野菜中の遊離アミノ酸は収穫後の窒素代謝に関係し、保存中に増加する。0~10℃で貯蔵したニンジン中の遊離アミノ酸含量は40~120日間に増加したという報告もある¹²²⁾。タマネギ中の遊離アミノ酸の増加も通常の生理現象と考えられる。

Table V-7 と Fig. V-9 から、0.2 kGy照射タマネギのアミノ酸の変化のパターンは非照射と類似していることが認められた。1 kGy照射タマネギの変化も非照射のものと類似していたが、7週、11週保存の時点では個々のアミノ酸量は非照射や0.2 kGy照射に比べやや高い傾向にあった。

以上の点から実用線量0.2 kGy照射はタマネギ中の香気のみでなく遊離アミノ酸にも影響を与えていないことが明らかとなった。また、1kGy照射がアミノ酸に影響を与えない限界と考えられた。

一方、2 kGy, 5 kGy照射の場合は照射直後は他と大きな違いはないが、保存3週でアスパラギン酸(Asp), スレオニン(Thr), アルギニン(Arg)を除くアミノ酸が顕著に増加した。3週後の5 kGy照射のアラニン(Ala)含量は非照射に比較して26.8倍であった。また、同じく5 kGy照射の γ -アミノ酪酸(Gaba)量は、照射直後で非照射の7.2倍、3週後で52.7倍となった。さらに、3週後において5 kGy照射は、Thr, プロリン(Pro), グリシン(Gly), バリン(Val), メチオニン(Met), イソロイシン(Ile), ロイシン(Leu), フェニルアラニン(Phe)含量が他のタマネギと比較して高い値であった。

津志田ら¹²³⁾は茶の生葉を窒素中、炭酸ガス中で保存してアミノ酸量を分析し、Ala とGaba が顕著に増加したと報告した。AlaとGaba が嫌氣的条件下で蓄積することはダイコン葉でも研究されており¹²⁴⁾、Ala の蓄積にともない Asp が減少すること、そしてGaba の蓄積にともないグルタミン酸(Glu) が減少することが報告されている。このような嫌氣的条件下での変化は5 kGy

照射タマネギと類似する点がある。つまり、Glu 含量は5 kGy照射で若干増加傾向であったが、AlaとGaba は顕著に増加し、Aspは減少していた。このように過剰照射と嫌氣的処理が類似したアミノ酸量の変化を引き起こすことは興味深い。そこでタマネギを嫌氣的条件下で保存しその遊離アミノ酸含量の変化を検討してみることにした。

2) 嫌氣的条件下で保存したタマネギの遊離アミノ酸含量

タマネギを窒素中と空気中で2および4週保存して遊離アミノ酸含量を測定した。なお、それぞれ室温と冷蔵保存を行った。その結果をTable V-8とFig. V-10 に示した。

窒素中で保存したタマネギ中のGaba含量は2週、4週保存時とも空気中で保存したものより高く、また、常温でも冷蔵でも同様であった。窒素中保存のAla含量は空気中保存に比較してやはり高い傾向にあった。反対に、4週後のAsp とGlu の含量は窒素中保存の方が空気中保存に比べて低い傾向にあった。これらの結果は前述のダイコン葉や茶葉の結果と一致するものであった。このように嫌氣的条件下に4週保存したタマネギのAsp, Ala, Gaba の変化は5 kGy照射タマネギの3週保存のものとは比べ類似していたが、変化量は窒素保存では小さいことが認められた。

先のダイコン葉の研究でStreeterらは嫌氣的処理によりまず細胞内の膜の変化が起こり、細胞質のpHが低下し、それにともなってアミノ酸代謝に関わる酵素活性が変化するとしている¹²⁴⁾。よって、過剰照射したタマネギのアミノ酸代謝の変化は嫌氣的処理の現象と共通して、組織の損傷・変化に起因するものであることが推測された。

Table V-8 窒素中保存したタマネギのアミノ酸含量の変化

第V章

(mg/100g)

| Amino acid | 保 存 条 件 | | | | | | | | |
|------------|---------|--------------|-------|----------------|-------|--------------|-------|----------------|-------|
| | 0 週 | 2 週 | | | | 4 週 | | | |
| | | 室温 空气中窒素中 | | 4 °C 空气中窒素中 | | 室温 空气中窒素中 | | 4 °C 空气中窒素中 | |
| Asp | 5.55 | 6.47 | 7.65 | 6.25 | 6.91 | 11.2 | 5.51 | 8.68 | 6.84 |
| Thr | 27.4 | 23.0 | 25.0 | 23.5 | 28.9 | 12.6 | 11.6 | 22.8 | 19.1 |
| Ser | 23.2 | 29.7 | 30.3 | 22.4 | 27.7 | 37.4 | 26.3 | 25.8 | 19.6 |
| Glu | 7.07 | 8.83 | 10.1 | 6.58 | 7.58 | 9.45 | 7.71 | 10.7 | 9.25 |
| Pro | 0.62 | 0.67 | 1.07 | 0.34 | 0.43 | 1.14 | 0.56 | 0.32 | 1.00 |
| Gly | 0.72 | 0.81 | 0.93 | 0.54 | 0.69 | 0.96 | 0.70 | 0.70 | 0.53 |
| Ala | 2.31 | 2.36 | 2.33 | 2.24 | 2.96 | 2.07 | 2.74 | 2.58 | 3.79 |
| Val | 2.96 | 2.63 | 2.55 | 2.32 | 3.52 | 2.07 | 3.15 | 1.35 | 3.94 |
| Met | 0.60 | 0.46 | 0.33 | 0.38 | 0.62 | 0.13 | 0.26 | 0.22 | 0.21 |
| Ile | 2.36 | 1.80 | 1.93 | 1.87 | 2.72 | 0.93 | 1.44 | 0.90 | 1.30 |
| Leu | 7.34 | 6.34 | 6.92 | 6.51 | 8.21 | 3.48 | 2.99 | 4.29 | 3.90 |
| Tyr | 7.23 | 7.39 | 8.06 | 6.18 | 7.80 | 8.73 | 5.89 | 5.59 | 7.33 |
| Phe | 5.12 | 4.34 | 4.45 | 4.08 | 5.27 | 3.40 | 2.86 | 3.07 | 3.44 |
| Gaba | 1.34 | 1.22 | 1.70 | 1.37 | 1.56 | 1.27 | 1.69 | 1.46 | 2.23 |
| His | 4.64 | 4.96 | 5.43 | 4.12 | 4.96 | 5.65 | 3.87 | 4.16 | 4.15 |
| Lys | 12.4 | 11.9 | 13.0 | 11.9 | 11.8 | 8.88 | 8.05 | 9.65 | 6.66 |
| Arg | 51.0 | 50.6 | 60.3 | 41.9 | 48.9 | 57.5 | 45.7 | 52.8 | 45.3 |
| TOTAL | 161.9 | 163.4 | 182.0 | 142.6 | 170.6 | 166.9 | 131.1 | 155.0 | 138.6 |

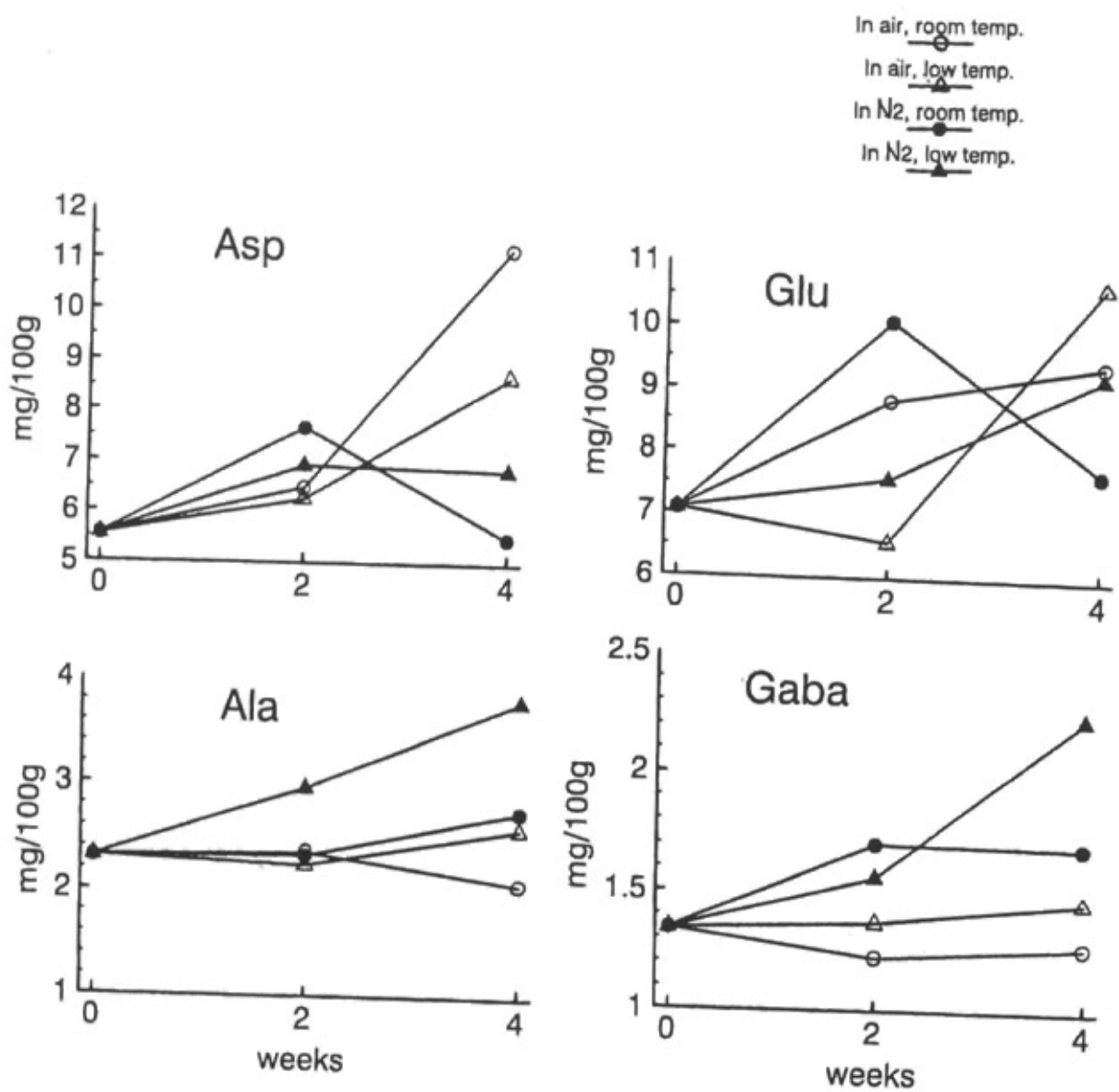


Fig. V-10 窒素中で保存したタマネギ中のアミノ酸の変化

第6節 要約

放射線照射したタマネギの保存にともなう香気成分とその生成機構の変化および遊離アミノ酸の変化について検討し、総合的に照射と保存のタマネギフレーバー成分への影響を考察することとした。

(1) タマネギにCo-60 γ 線を照射し、まず、TCT-GC法を用いて生タマネギのHSV成分のGCおよびGC-MS分析を行った。非照射と0.2 kGy照射タマネギに大きな違いは認められないが、5 kGy照射タマネギは両者とは大きな違いが認められた。5 kGy照射タマネギにおいては、2-methyl-2-pentenalが照射直後に多量に存在していたが、5週保存後になると著しく減少していた。催涙性成分のthiopropenal S-oxideは5 kGy照射直後、5週保存後とも非照射、0.2 kGy照射に比べ少ない傾向にあった。

(2) タマネギの照射と保存による加熱香気変化をSDE法にて分析した。その結果、非照射と0.2 kGy照射の香気濃縮物の収量の変動や香気組成の変化は類似していた。2 kGy照射は腐敗の早かった5 kGy照射と類似して、保存7週後には香気組成に変化が認められた。thiopropenal S-oxideの分解物の2-methyl-2-pentenalは非照射と0.2 kGy照射に比較的多く存在していた。

(3) 生、加熱タマネギとも、各試料間の香気GCパターンの類似率を算出し、比較した。その結果、どちらの場合も非照射タマネギと実用線量の0.2 kGy照射タマネギ間の類似率は保存期間を通して高く、5 kGy照射と非照射間は低い値であった。よって、実用線量の照射ならば、タマネギの香気パターンには影響がなく、保存中にも異常は現れず、発芽抑制効果があることが確認された。

(3) 香気変化とCS-リアーゼの活性の関係を明らかにするため、照射・保

存したタマネギの酵素活性をピルビン酸生成量を測定することで検討した。また、基質のひとつMCSOを調製し、タマネギのメタノール抽出物のHPLC分析によりその含有量を測定した。

その結果、非照射に比較して酵素活性は照射1週後に高い値を示したが、その後1, 2, 5 kGy照射は著しく低下した。0.2 kGy照射はいったん低下したがその後、非照射とおなじように増加の傾向を示した。また、基質の含有量に照射量・保存期間による特徴的な増減は見られず、照射による変化は少ないものと考えられた。よって、照射による香気への影響は酵素活性の低下が原因であることが結論づけられた。そして、thiopropenal S-oxide量と2-methyl-2-pentenal量の変動と酵素活性の低下は連動していることが明らかとなった。

(4) 照射タマネギの保存にともなう遊離アミノ酸の変化についてHPLCを用いて分析を行った。その結果、各アミノ酸量は照射量と保存期間によって変化がみられた。全体的には非照射、照射タマネギの各アミノ酸は11週の保存中に増加の傾向にあった。0.2 kGy照射タマネギのアミノ酸の変化は非照射と類似しており、実用線量0.2 kGy照射は香気のみでなく遊離アミノ酸にも影響を与えていないことが明らかとなった。一方、5 kGy照射は3週後にアラニン(Ala)と γ -アミノ酪酸(Gaba)が顕著に増加し、アスパラギン酸(Asp)は減少した。

タマネギを嫌氣的条件下で保存し遊離アミノ酸含量の変化を照射の場合と比較、検討した。窒素中で保存したタマネギ中のGaba含量は2週、4週保存時とも空気中で保存したものより高く、また、常温・冷蔵とも同様であった。窒素中保存のAla含量は空気中保存に比較してやはり高い傾向にあった。反対に、4週後のAspとグルタミン酸の含量は窒素中保存の方が空気中保存に比べて低い傾向にあった。この実験から、過剰照射したタマネギのア

ミノ酸代謝の変化は嫌氣的処理の現象と共通して，組織の損傷・変化に起因すると推測された。