

酵素量のコントロールによるすりおろしワサビ中の アリルイソチオシアネート保持技術

橋本顕彦, 青山康司

Preventing the decomposition of allyl isothiocyanate in wasabi
by controlling the amount of enzyme

Akihiko Hashimoto and Yasushi Aoyama

Allyl isothiocyanate (AITC) is a volatile, pungent compound found in wasabi (*Wasabia Japonica Matsumura*). Wasabi contains AITC precursors in the form of glycosides (sinigrin), and AITC is generated from these glycosides when wasabi is grated. Since AITC is unstable, it is difficult to use grated wasabi in processed foods.

Heated and non-heated grated wasabi mixtures were stored to prevent AITC decomposition. AITC in the mixed grated wasabi was more stable than in the non-heated grated wasabi.

Keywords: wasabi, allyl isothiocyanate, sinigrin, myrosinase, preventing decomposition

キーワード: ワサビ, アリルイソチオシアネート, シニグリン, ミロシナーゼ, 劣化防止

ワサビに含まれるアリルイソチオシアネート (AITC, からし油) はワサビ, カラシ, 大根などアブラナ科の植物に含まれる辛味成分で, ワサビの香りの主要成分として知られている。植物中では配糖体 (シニグリン) として存在し, すりおろすなどして酵素に触れると酵素ミロシナーゼとの生化学反応により AITC が生成する^{1),2)}。AITC には, 植物の老化を早めるエチレンガスを抑制する効果や抗菌効果があることも知られている³⁾⁻⁶⁾。

すりおろしたわさび中の AITC は時間とともに失われてしまう⁷⁾ため, わさび特有の辛味成分がすぐに減少, 消失してしまうことが問題となる¹⁾。そのため, 辛味成分の保持や安定化のために, pH 調整剤と水分活性調整剤との併用あるいはミロシナーゼの活性阻害剤として有効なソルビトールを添加する試みが報告されている。また, 辛味成分を包接安定化する機能を持つサイクロデキストリンやビタミンCなどの酸化防止剤を添加するなどの工夫もされている⁷⁾⁻¹⁵⁾。

本研究ではこれらの添加物を加えることなく, 加熱によるワサビの香り保持に取り組んだ。生成した AITC は熱に対して不安定であるが, 前駆体である配糖体は安定である。そこで, 加熱により予めミロシナーゼを失活させたワサビと生ワサビを混合して, すり下ろしワサビ中のミロシナーゼ量を低減させ, AITC の生成速度を緩やかにすることで長期間のワサビの香り保持が可能であるか検討した。

実験方法

1. 試料

試料には, 地元の量販店より入手した広島県産の本ワサビ (*Wasabia Japonica* (Miq.) Matsum.) の根茎 (ワサビ芋) を用いた。入手後はただちに -20°C のフリーザーで凍結貯蔵し, 実験前に解凍して用いた。すりおろすときには茎から 1cm 以上離れた根茎の部分の皮ごと用いた。

2. 加熱ワサビと非加熱ワサビ混合物の貯蔵試験 (混合比の影響)

おろしワサビの一部を採取し, フレキシブルパウチに入れ, 80°C, 10 分間湯浴で加熱してミロシナーゼを失活させた (加熱ワサビ)。非加熱ワサビと加熱ワサビを様々な比率で混合して 4°C で貯蔵し, 貯蔵中の含有 AITC 量を経時的に測定した。貯蔵容器はジップロック式のビニール袋 (ポリエチレン製) とした。

3. 加熱ワサビと非加熱ワサビ混合物の貯蔵試験 (失活温度の影響)

すりおろしていないワサビ根茎をフレキシブルパウチに入れ, 80°C, 90°C および 100°C で湯浴による加熱失活処理を行った。各処理温度のワサビをすりおろし, 処理温度ごとに非加熱ワサビをすりおろしたものと 9:1 の比率で混合した。その後, 4°C で貯蔵し, 貯蔵中の含有 AITC 量を経時的に測定した。対照は, 非加熱のすりおろしワサビとし

た. PET製の密閉容器を使用し, ワサビが貯蔵中にヘッドスペースの空気と接触しないように, 試料を容器一杯に充填して貯蔵試験を行った.

4. ワサビ含有AITCの測定

AITCの測定は木島らの方法¹⁶⁾に準じて以下のように行った. ワサビ0.5~2.0gを50ml遠心チューブに採り, 内部標準物質としてジエチルジサルファイドを20ppm添加したn-ヘキサンを5~10ml加えた. 1分間手で振り混ぜた後, 遠心分離(3000rpm, 5°C, 3分)して固液分離を行った. 上清2~3mlを褐色バイアル瓶に移し, ガスクロマトグラフ(GC)検液とした.

GC分析(GC-7AG, 島津製作所製)はバックドカラム式(ポリエチレングリコール20M, 島津製作所製), 検出は炎光光度検出器(FPD)により行った. 導入量は1 μ L, 昇温条件は150°C→200°C(5°C/分)とした.

結果および考察

1. 加熱ワサビと非加熱ワサビ混合物のAITC量の変化

加熱ワサビと非加熱ワサビを所定の割合で混合した試料5種類の貯蔵中におけるAITC量の変化をFig. 1に示す.

貯蔵2日目までは, 非加熱ワサビ100%の試料のAITC量が最も多く, 加熱ワサビ100%の試料が最も少なかった. いずれの試料も, 9日目にはAITC量が大きく減少した. 最終的にはいずれの試料においてもAITC量は貯蔵前と比較して1/100ほどに減少していたが, 非加熱10%-加熱90%の試料は他の試料と比較してAITC量が若干高かった.

2. ワサビの加熱処理方法および処理温度の影響

上記の貯蔵試験において, いずれの試料もAITC量が9日目までに大きく減少したのは, ワサビをすりおろしてから加熱処理する間の酵素反応が影響していたためではないかと推定した. そこで, ワサビの根茎を80°Cから100°Cまでの3段階の温度で加熱してミロシナーゼを予め失活させた後にすりおろしたワサビを調製し, 非加熱のすりおろしワサビと混合して, 貯蔵試験を行った. 各試料中のAITC量の変化をFig. 2に示す. 加熱後にすりおろし, 非加熱ワサビと混合した試料は, すべての貯蔵日数において対照試料と比較してAITC量が多かった. また, 90°Cで加熱処理した試料は, すべての貯蔵日数において最も高いAITC量を示した. 対照試料, 80°Cおよび100°C処理の試料は貯蔵日数が経つとAITC量が減少したが, 90°C処理の試料は5日貯蔵と12日貯蔵においてAITC量の差がほとんどなかった.

以上のことから, 90°Cで加熱処理したワサビをすりおろし, 非加熱のすりおろしワサビと混合することで, すりおろしワサビの貯蔵時におけるAITC量の減少を抑制でき, また, 加熱ワサビの調製時には, すりおろす前に加熱することが重要であることが判明した. 90°Cで最もAITC量が

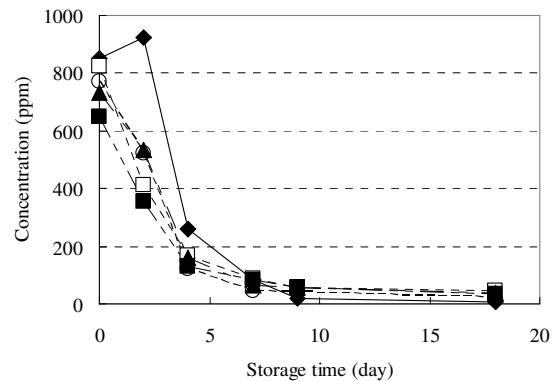


Fig. 1 Time dependence of allyl isothiocyanate concentration in wasabi mixture of heated and non-heated

◆, heated: non-heated = 0:100; □, 90:10; ▲, 20:80; ○, 50:50; ■, 100:0.

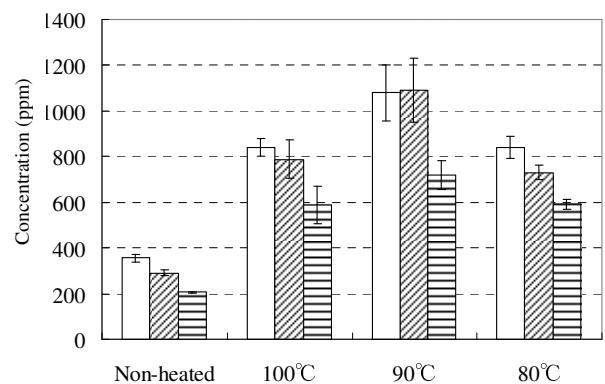


Fig. 2 Pre-heat temperature dependence of allyl isothiocyanate concentration in wasabi mixture

□, 5 days after mixture; ▨, 12 days; ▨, 28 days.

多かった理由は不明だが, シニグリンの熱安定性とミロシナーゼの失活温度が関係している可能性が推察される.

本研究では本ワサビを使用した, この結果は茎ワサビや粉ワサビ等にも適用できる可能性がある. また, ワサビを使用した加工食品に応用することにより, 製品の付加価値を高めることにつながるものと期待される.

文献

- 川岸舜朗, グルコシノレーター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).
- Ohta, Y., Takatani, K., and Kawakishi, S., Decomposition rate of allyl isothiocyanate in aqueous solution., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **59**, 102-103 (1995).
- 河野俊夫, 海洋深層水の冷熱源と鮮度保持剤を組み合わせたトマトの省エネルギー貯蔵法の提案, 植物工場学会誌, **16**, 63-70 (2004).
- 岸本憲明, 田野達男, 原田靖裕, 増田秀樹, イソチオシアナート化合物の抗菌活性, 日本食品保蔵科学会誌, **25**, 7-13 (1999).

- 5) 雨宮一彦, 中村由紀, 新井由紀, 市販わさびの蒸散状態による抗菌作用, 国際学院埼玉短期大学研究紀要, **29**, 81-85, (2008).
- 6) 稲津康弘, 川本伸一, 天然由来添加物による殺菌・静菌技術, 日本食品科学工学会誌, **54**, 425-435 (2007).
- 7) 衛藤英男, 西村明良, 高澤令子, 八木昭仁, 齊藤和秀, 坂田完三, 木島 勲, 柴田正人, 伊奈和夫, 沢わさびおよび西洋わさび中の香り成分の安定性, 日本食品工業学会誌, **37**, 953-958 (1990).
- 8) 幾島賢治, 屋敷幾雄, 桑原宣洋, 原 耕三, 橋本 仁, 大倉一郎, サイクロデキストリンに柑橘エキス, メントール, ワサビエキスおよびアルコールを包接させた食品添加物の開発, 応用糖質科学, **41**, 197-200 (1994).
- 9) 植松洋子, 平田恵子, 鈴木公美, 飯田憲司, 植田忠彦, 鎌田国広, 既存添加物カラシ抽出物およびセイヨウワサビ抽出物中のイソチオシアネート類および関連化合物の分析, 食品衛生学雑誌, **43**, 10-17 (2002).
- 10) 太田義雄, 高谷健市, 川岸舜朗, 糖類によるアリルイソチオシアネートの分解抑制, 日本農芸化学会誌, **69**, 1175-1177 (1995).
- 11) 太田義雄, 川岸舜朗, アリルイソチオシアネートの分解に及ぼすアミノ酸の影響, 日本食品科学工学会誌, **45**, 744-747 (1998).
- 12) Ohta, Y., Takatani, K., and Kawakishi, S., Kinetic and thermodynamic analysis of the cyclodextrin-allyl isothiocyanate inclusion complex in an aqueous solution. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **64**, 190-193 (2000).
- 13) Ohta, Y., Takatani, K., and Kawakishi, S., Effects of ionized cyclodextrin on decomposition of allyl isothiocyanate in alkaline solution. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **68**, 433-435 (2004).
- 14) Ohta, Y., Matsui, Y., Osawa, T., and Kawakishi, S., Retarding effects of cyclodextrin on the decomposition of organic isothiocyanates in an aqueous solution. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **68**, 671-675 (2004).
- 15) Ohta, Y., Yamaki, K., Osawa, T., and Kawakishi, T., Effects of isothiocyanates on tumor necrosis factor- α production by J774A.1 (BALB/c macrophage) cells. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **68**, 1375-1378 (2004).
- 16) 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).