

学 位 論 文 題 名

ダイコンの品質に影響を及ぼす芥子油成分に関する
環境生物化学的研究

学位論文内容の要旨

アブラナ科（Cruciferae）野菜は日本における重要な作物であり、農林水産省統計によれば、野菜の生産量（年間約1600万トン）と栽培面積（約60万ヘクタール）の中でダイコン（*Raphanus sativus* L.）は最大で、年間生産量約250万トン、栽培面積約6万ヘクタールとなっている。近年、日本人1人当たりの野菜の年間消費量は平均110kg前後で推移し、ほぼ上限に近いと言われており、今後の目標は量的拡大よりも品質向上に置かれている。このことはダイコンについても当てはまる。

ダイコンの品質を構成する要素は利用用途によって異なる。生食用のダイコンおろしでは食味としては適度の辛味と甘味、香り、テクスチャーとして繊維質の程度、多汁質性、化学成分としてビタミンC、全糖、食物繊維、消化酵素活性の強さが挙げられる。一方、漬物加工用では製品となった時の菌切れとともに、香り、着色および食味が重要な品質構成要素である。

本論文では生食用のダイコンの品質特性項目、とくに化学成分について化学的に評価するために、正確な定量法を確立し、内的要因（遺伝と生理）ならびに外的要因（環境、栽培管理、収穫後の貯蔵、加工、調理など）が品質特性項目に及ぼす影響を明らかにし、ダイコンの品質に関する考察を加えたものである。実験結果および考察を要約すると次の通りである。

1. ダイコンの品質における芥子油およびその配糖体の役割

ダイコンの主要な芥子油配糖体である4-methylthio-3-butenyl glucosinolate（MTB-GSL）とその酵素分解産物である4-methylthio-3-butenyl isothiocyanate（MTB-ITC）の品質における役割と意義は、ダイコンを調理あるいは加工して利用する用途によって異なる。おろしダイコンでは主としてイソチオシアネートによる辛味の程度が重要な品質指標となるし、煮物の場合はイソチオシアネートや前駆体の熱分解によって生成する複雑な揮発性成分による特有の香味が食欲をそそる因子として不可欠である。さらに漬物加工用では、たくあんの香味と芥

子油の分解生成物から生じる黄色色素が菌切れとともに大切である。このようにダイコンに含まれる MTB - GSL およびその酵素的加水分解産物である MTB - ITC は調理や加工操作に伴って、生成消滅したり、他の食品成分と相互作用を起こして、食品の香気成分と色調の変化、食味や抗菌作用による保存（貯蔵）性に深く関与していると思われる。

2. 芥子油配糖体および芥子油の定量法を確立

これまでダイコンの MTB - GSL および MTB - ITC を高精度で定量する方法が確立されていなかったために、厳密な定性的または定量的研究が少なかった。そこで、ガスクロマトグラフィー、イオン交換樹脂および粗酵素（ミロシナーゼ）を組み合わせるダイコンの MTB - GSL を正確に測定する諸条件を明らかにした。この過程においてダイコンから調製したミロシナーゼは、ビタミン C によってその活性が著しく高まることを見いだした。またダイコン抽出液中の MTB - GSL から酵素的に調製した MTB - ITC を塩化メチレンに転溶し、これを検量線作成用の MTB - ITC 標準液（純度99%）として使用可能なことを示した。ここで確立した定量法を以下の実験に適用した。

前述の定量法では測定困難な indole 化合物などの GSL もアブラナ科野菜に含まれている。これらの物質については、陰イオン交換樹脂、酵素スルファターゼならびに HPLC と FD - MS を組み合わせる GSL 組成を分析する方法をキャベツ根部とダイコン根部について検討した。その結果、デスルホグルコシノレート（DS - GSL）の FD - MS スペクトルから GSL を同定することが可能であることを新たに見いだした。

3. 芥子油配糖体および芥子油の含量に影響を及ぼす諸要因

ダイコンの部位および生育時期による新鮮重当たりの MTB - GSL 含量は根先端部や師部で高く、播種後日数との関係では生育初期に低く、急激に最大値に達した後、漸減して行く傾向であった。また同時に測定した酵素ミロシナーゼ活性の消長をみると、生育初期にやや活性が高いことを除き、MTB - GSL 含量の変動経過にはほぼ対応したが、最大活性値には若干遅れて到達した。

次に、MTB - GSL 含量の品種間差異をみると、単年内に明らかな差が認められた。品種内では調査した2年次間の値に正の密接な相関がみられた。生食の辛味の強さは本実験の結果と他の報告の官能検査の結果を考え合わせると、MTB - GSL 含量の多少と関係していると判断された。

さらに生育環境条件の一つとして水耕培地の硫酸根および窒素濃度の影響を調べると、全

GSL 含量や MTB - GSL 含量は高硫酸根濃度および低窒素濃度培養液の供給によって上昇することが分かった。とくに硫酸イオンを欠除した場合には茎葉の硫黄欠乏症状とともに成長と芥子油の生成が抑制されることを明らかにした。

調理科学的な観点から新鮮ダイコンを摩砕した場合の MTB - GSL 含量の変化を追跡し、MTB - GSL から MTB - ITC への変換率は摩砕により瞬時に起こり、ほぼ100%変換されることが判明した。この変換率は細胞組織の破壊による摩砕程度が著しいほど高いと判定された。摩砕後の搾汁中での MTB - ITC 含量は経時的に漸減した。

4. 生食用ダイコンの品質構成要素に及ぼす栽培要因の影響

生食用ダイコンは水分含量が新鮮重当たり約95%にも達し、そのみずみずしさが外観とともに重要であり、その他に化学成分の品質構成要素として全糖含量、ビタミンC含量、および β -アミラーゼ活性が上げられる。

ダイコンの収穫時期との関係ではビタミンC含量と β -アミラーゼ活性は収穫時期が早いほど高い傾向がみられた。また作型間の比較では全糖含量は晩夏まきが春まきより高く、 β -アミラーゼ活性は春まきが晩夏まきよりも高い傾向にあった。全糖含量は気象要因との関係が深く、春まき栽培では収穫前5日間の積算日射量と正の相関があり、晩夏まき栽培では収穫前7日間の積算降水量および積算平均気温と負の相関があった。

土壌の種類の影響をみるために黒ボク土と沖積土で栽培すると、全糖含量、ビタミンCおよび β -アミラーゼ活性は沖積土区で黒ボク土区よりわずかに高まる傾向があった。

全糖含量、ビタミンC含量および β -アミラーゼ活性の品種間差異が存在した。

以上のように生食用ダイコンの化学成分は品種、収穫熟度、気象条件、作型および土壌の性質などによって変動することを明らかにした。従って、ダイコンの品質構成要素は収穫前の生産条件によって規制されると言える。

5. “す”入りとCA貯蔵の関係

収穫後の保管方法の改善により、“す”入りを抑制する方法としてCA貯蔵を検討した。その結果、“す”入りの進行がCA貯蔵をすることにより、空気貯蔵に比べて約1週間遅れることが、比重、全糖含量や根の活力測定から明らかにされた。

6. ダイコンの化学成分と品質の関係

本研究から収穫前および収穫後の諸要因によりダイコンの品質構成要素である化学成分が変動することが明らかにされた。従って、生食用ダイコンの品質を論議するには、この点は考慮すべきである。

品質は評価方法によってその優劣の判断が左右されるので、品質評価基準値の設定が重要であり、同時に各品質評価特性項目間の重みづけをどのようにするか問題である。

本論文では生食用ダイコンの芥子油およびその配糖体含量、全糖含量、ビタミンC含量および β -アミラーゼ活性について標準栽培した場合の含量の多少、活性値の大小を多数の品種を供試して調査した。その結果、各化学成分の基本的統計量である平均値、変動係数および範囲を明らかにした。平均値は品質評価基準値として目安に用いることができる。従って、本研究の成果は生食用ダイコンの外観を含めた品質の総合的判断に確かな基準を与えたものである。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	水 谷 純 也
副 査	教 授	但 野 利 秋
副 査	教 授	原 田 隆
副 査	助教授	田 原 哲 士

本論文は和文で記され、図34、表26、引用文献137を含み、総頁数116からなり、内容は10章に分けられる。ほかに14編の参考論文が提出されている。

第1章緒論において、著者は野菜の中でも重要なアブラナ科野菜、その中でも日本において最大生産量（年間約250万トン、栽培面積約6万ヘクタール）を誇るダイコンの品質の問題を取り上げ、とくに品質に影響を及ぼす芥子油成分について、その役割を述べている。

第2章は芥子油および芥子油配糖体の定量法についてであるが、先ずダイコン根部の主要な芥子油配糖体である4-methylthio-3-butenyl glucosinolate (MTB-GSL)を酵素反応により4-methylthio-3-butenyl isothiocyanate(MTB-ITC)に変換し、ガスクロマトグラフィーを適用する定量法を確立した。著者がとくに工夫したのはキャベツのように複雑な組成の芥子油配体よりなる混合物を酵素スルファターゼによりデスルホグルコシノレート(DS-GSL)に変換した後、HPLCにより良好な成分間の分離を確立したことである。また混合物のままでも

FD-MS 分析を行えば、構成 DS-GSL 類の同定にきわめて有効であることを見いだした。

第3章では芥子油配糖体の根内分析を調べているが、MTB-GSL 含量は根先端部や師部で高まること、また加水分解酵素ミロシナーゼ活性も師部で木部より高いことを明らかにしている。

第4章では生育に伴うダイコン根部の芥子油配糖体含量について、生育初期は低く、急激に最大値に達した後漸減すること、またミロシナーゼ活性は生育初期にやや高いことを除き、MTB-GSL 含量の変動とほぼ対応することを述べている。

第5章で著者は、MTB-GSL がダイコンの利用加工上重要な化学成分であることから、20品種について2年間にわたり MTB-GSL 含量の品種間差異を調べた。その結果、単年内で明らかに差異が認められ、品種内では調査した2年次間の値に正の密接な相関が見られた。

第6章は生育環境条件の一つとして水耕培地の硫酸根および窒素濃度の影響を調べたものであるが、全 GSL 含量や MTB-ITC 含量は高硫酸根濃度および低窒素濃度培養液の供給によって上昇することがわかった。とくに硫酸イオンを欠除した場合には、茎葉の硫黄欠乏症状とともに成長と芥子油の生成が抑制されることを明らかにした。

第7章で著者は、芥子油成分以外のダイコンの品質に影響を及ぼすと考えられる全糖、ビタミンC 含量および β -アミラーゼ活性について栽培要因による変動を調べた。ビタミンC 含量と β -アミラーゼ活性は収穫時期が早いほど高い傾向が見られた。また、作型間の比較では全糖含量は晩夏まきが春まきより高く、 β -アミラーゼ活性は春まきが晩夏まきよりも高い傾向にあった。全糖含量は積算日射量、降水量、平均気温など気象要因との関係が深いことがわかった。黒ボク土と沖積土で栽培したところ、全糖含量、ビタミンC 含量および β -アミラーゼ活性は沖積土区で黒ボク土区よりわずかに高まる傾向にあった。品種間差異については、 β -アミラーゼ活性が最も大きく、次いでビタミンC 含量で、全糖含量が最も小さかった。

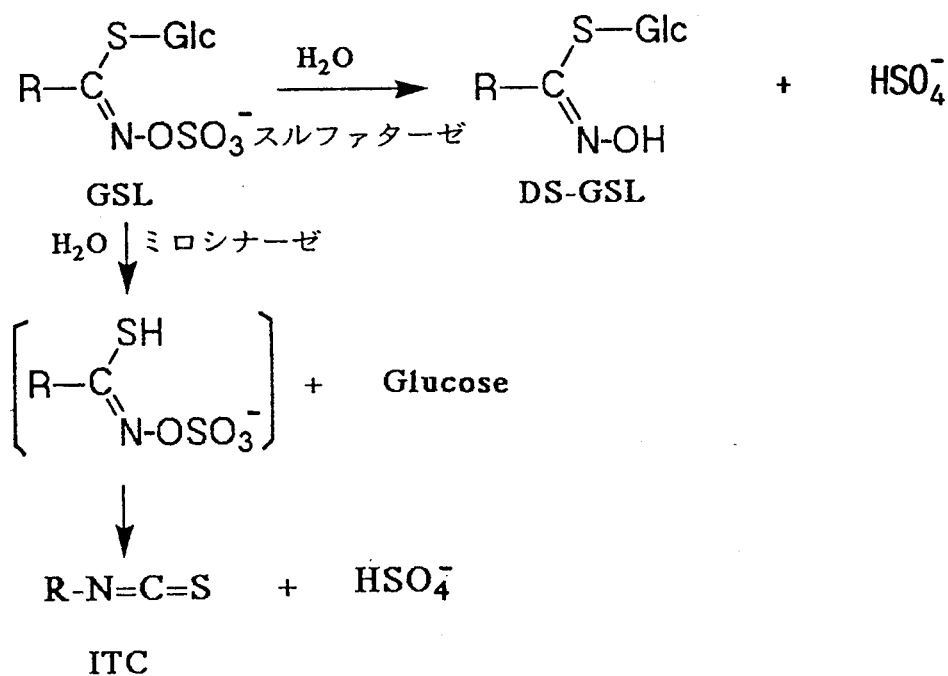
第8章はダイコンのテクスチャーに致命的な損傷を与える“す”の発生と CA 貯蔵の関係を調べたもので、空気貯蔵に比べて CA 貯蔵（低酸素分圧下）は“す”の進行を約1週間遅らせることを、比重、全糖含量や根の活力測定から明らかにした。

第9章は総括、第10章は英文要約である。

以上のように、本研究はダイコンの香味、色調、保存性などに重要に関わっている芥子油成分について、先ず精度の良いかつ簡便な分析法を確立し、内的要因（遺伝、生理など）および外的要因（環境、栽培管理、収穫後の貯蔵、加工、調理など）がダイコンの品質と芥子油成分にどのような影響を与えるかを幅広く、丹念に調べたものである。そのほか全糖、ビタミンC、 β -アミラーゼについても検討し、これらの測定値は生食用ダイコンの外観を含めた品質の総合的判断

に明確な基準を与えるものと評価される。本研究はこのように学術上ばかりでなく、産業上にも寄与するところが多い。

よって審査員一同は、別に行った学力確認試問の結果と合わせて、本論文の提出者石井現相は博士（農学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。



R: $\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ (MTB)