報 文

[Nippon Nōgeikagaku Kaishi Vol. 71, No. 12, pp. 1273~1279, 1997]

ネギとニラの種間雑種として作出された、
ニラ新品種「なかみどり」の香気組成小林彰夫, 天谷正行*, 久保田紀久枝, 森澤千尋
(お茶の水女子大学生活科学部, *栃木県農業試験場生物工学部)

平成9年7月2日受理

Aroma Composition of an Interspecies Hybrid Cultivar Named "Nakamidori"
between *Allium fistulosum* and *A. tuberosum* by Embryo CultureAkio KOBAYASHI, Masayuki AMAGAI*, Kikue KUBOTA and Chihiro MORISAWA
Department of Nutrition and Food Science, Ochanomizu University,
2-1-1 Ohtsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112

Aroma constituents of "Nakamidori", an interspecies hybrid between *Allium fistulosum* and *A. tuberosum* by embryo culture, were separated by steam distillation under reduced pressure, and by ether extraction. Each compound was identified by gas chromatography-mass spectrometry. There is little difference between the compositions of Nakamidori and *A. tuberosum*, however, much diallyl disulfide and other allyl substituted sulfur containing compounds are present in the former, which can explain the characteristic garlic-like aroma of Nakamidori. On the other hand, thio-propanal S-oxide, a strong lachrymatory factor in onions, was found in the fresh leek aroma of *A. fistulosum* but was not found in the interspecies hybrid.

(Received July 2, 1997)

Key words : interspecies hybrid ; aroma constituent ; *Allium fistulosum* ; *Allium tuberosum*

緒 言

ネギやニラは *Allium* 属の植物で、その特異な香気は同じ *Allium* 属のニンニク、玉ネギと同様に含硫化合物であることが知られており、それらの成分に関する化学的、生化学的研究も数多く行われている。最近はこちらら含硫化合物が抗酸化性、抗ガン性を示すことから、ニンニクの含硫成分を中心として従来と異なった観点から再研究が行われている^(1,2)。

我が国で広く香味野菜として利用されているニラ (*Allium tuberosum*) は夏抽苔型のため、出荷時に花茎が発現するという難点がある。しかしニラのような

単為生殖性のものは、交雑効率が低く、従来の育種技術では有用な形質を持つ新品種を作るのは困難であった。近年、バイオテクノロジーの発展により近縁種の持つ有用な形質を導入して種間新種を作ることができるようになり、ニラにおいても、ネギ (*Allium fistulosum*) の春抽苔性と耐寒性をニラに導入すべく、ネギ(♀胚乳)とニラ(♂花粉)を交配した後、胚珠培養、カルスの誘導、再分化によって種間雑種植物を創出することに成功した^(3,4)。本種間雑種の外見はニラに似ているものの、葉の切り口が円筒状であり、抽苔性、耐病性、安定性にも優れ、平成5年、ニラ新品種として認可され「なかみどり」と命名された⁽⁵⁾。特に利用・加工上興味のあることは、「なかみどり」が親植物である「ネギ」「ニラ」とも異なる、ニンニク様の特有香を示すこ

* Tohigi Agricultural Experimental Station 1080
Kawaraya-cho, Utsunomiya

とで、一種の先祖返りの現象とも考えられることである。この事実を科学的に証明するために本研究では、親植物と「なかみどり」の香気組成を分析し比較検討することを目的に実験を行った。

実験方法

1. 試料

なかみどり：栃木県農試で作出され、1995年近郷農家で栽培・収穫されたもの。ニラ：きぬみどり(蒙古×たいりょうのF₁)、なかみどり作出用の花粉親。ネギ：新里ネギ、なかみどり作出用の胚珠親。

いずれも収穫後、4°Cに冷却保存し、1~2日中に分析に供した。

2. 香気濃縮物の調製

植物体 200 g(ネギの場合は青い地上部と白根の地下部に分ける)を細断し 500 ml の脱イオン水と内部標準(i.s.)としてデカン酸エチルのエーテル溶液 1 ml (0.4 mg/ml)を加え、ロータリーエバポレーターを用いて 45°Cの湯浴上 12 mmHgの減圧下、水蒸気蒸留を行う。水が殆ど留出したところで更に 500 ml の水を加え同様条件で蒸留を繰り返した。留出液を食塩飽和後、エーテルで香気成分を抽出した。エーテル溶液を Na₂SO₄で乾燥後常圧 40°C以下でエーテルを留去し、分析直前に N₂気流下残存するエーテルをさらに濃縮し、香気濃縮物とする。

3. 香気成分組成の分離と同定

以下の条件でガスクロマトグラフィー(GC)を行い、同定は GC-質量分析(GC-MS)のデータ及び保持指標(Kovats Index: KI)によった。なお精油収率の比較には i.s. ピークに対する全ピーク面積の比より計算した。GC: Hewlett Packard 5890 型ガスクロマトグラフ。カラム: FS-WCOT キャピラリーカラム, PEG-20 M(商品名 DB-Wax)を液相とし、60 m×0.25 mm i.d. のカラムを用いた。検出器: 水素炎検出器。カラム槽温度条件: 60°C (4分間保持)→(2°C/min 昇温)→180°C。注入部及び検出部温度: 200°C。キャリアガス: ヘリウムを流速 1.0 ml/min で流す。注入スプリット比: 30:1。

GC-MS: GC 部は上記と同様の分析機器により、同様の分析条件で行った。質量分析計: Hewlett Packard 5972 Series を用い、Hewlett Packard Chemstation System によりデータ解析及びライブラリーサーチを行

った。

結果と考察

1. 試料の調製と精油量

当初は収穫直後-50°Cに凍結保存した後、分析に供したが、ニラは解凍中に組織の破壊が起こり香気は変敗した悪臭として感じられた。かつ精油の収量も不均一で生ニラの香りを分析するには不適当であることが分かった。そのため、収穫後、順次 4°C近くに保存し 1 日~2 日の間に分析を完了させるよう配慮した。新鮮なネギ、ニラを細断し、直ちに減圧水蒸気蒸留を行うことによって、香気濃縮物の収量、感覚的評価、得られるガスクロマトグラムのパターンもほぼ一定となった。実験は各サンプルについて 3 回繰り返し、その平均値で表した。

ネギの香気成分は、既に大気圧下 100°Cの水蒸気蒸留による成分の同定が報告されているが⁽⁶⁻⁸⁾得られた香気濃縮物は煮熟されたネギの香りであり栽培種の違いによる香気の変化も予想される。また使用部位についてもネギの全体を試料としたものであった。本実験では新鮮なニラとネギの香気を成分の面から比較検討する必要があるため葉部と根部に分け、新鮮ネギ香気を失わない条件として減圧水蒸気蒸留を行った結果、新鮮なネギ香の特徴を示す香気濃縮物を得るとともに、その収量も表に示すように、部位によって余り変化しないことが明らかとなった。さらに両者の GC パターンを比較したところ、大きな違いは認められず、かつ分析対象とする種間雑種「なかみどり」はニラと同様に、殆ど緑色の地上部であることから、以後の比較においてはネギの部位として地上部を対象とすることとした。

2. GC による香気成分組成

図に「なかみどり」「きぬみどり」「新里ネギ地上部」より得た香気濃縮物のガスクロマトグラムを示した。保持時間 43 分近傍に現れる内部標準デカン酸エチル(i.s. ピーク)のピーク強度がほぼ等しいことから全体のピーク強度は、ほぼ実際の組成比を示している。さらに各ピーク成分について詳しく検討するために i.s. にたいする各ピーク強度比を計算した。各ピークについて保持指標(Kovats Index: KI)を計算しそれを基に各ピークより得られた MS データの解析、そのライブラリーサーチ、既知文献値^(2,6-10)などを参考に物質の同定を行った。これらの結果を表にまとめた。

表 種間雑種なかみどりおよびその交配種のニラおよびネギ中の香気成分

Peak No.	Compound	KI	ネギ・ニラ品種			
			なかみどり	きぬみどり	新里・地上部	新里・地下部
1	benzene(溶媒由来)	941	—	—	—	—
2	allyl methyl sulfide	956	0.08	0.02	0.00	0.00
3	1-propanol	1032	0.02	0.19	1.83	0.99
4	toluene(溶媒由来)	1039	—	—	—	—
5	dipropyl sulfide	1071	0.00	0.00	0.00	0.03
6	dimethyl disulfide	1073	0.98	0.27	0.00	0.00
7	3-[(1-methylethyl)thio]1-propene	1132	0.00	0.00	0.03	0.53
8	1-butanol	1140	0.13	0.09	0.02	0.04
9	diallyl sulfide	1147	0.22	0.06	0.00	0.00
10	unknown	1150	0.00	0.00	0.03	0.44
11	1-penten-3-ol	1154	0.02	0.05	0.00	0.00
12	(E)-2-hexenal	1215	0.06	0.21	0.00	0.00
13	thiopropional S-oxide	1218	0.00	0.00	0.72	3.87
14	methyl propyl disulfide	1230	0.36	0.32	0.02	0.05
15	methyl-(Z)-1-propenyl disulfide	1261	0.04	0.00	0.00	0.00
16	allyl methyl disulfide	1277	36.31	9.13	0.00	0.00
17	methyl(E)-propenyl disulfide	1284	0.65	0.17	0.00	0.00
18	unknown	1314	0.53	0.39	0.02	0.01
19	3-pentanol	1337	0.01	0.00	0.04	0.04
20	dipropyl disulfide	1374	0.00	0.00	0.52	0.17
21	dimethyl trisulfide	1375	0.08	0.10	0.00	0.00
22	(Z)-3-hexen-1-ol	1380	1.02	0.88	0.00	0.00
23	(E)-3-hexen-1-ol	1387	0.05	0.02	0.00	0.00
24	(E)-2-hexen-1-ol	1400	0.05	0.60	0.00	0.00
25	(Z)-1-propenyl propyl disulfide	1407	0.00	0.00	0.02	0.04
26	allyl propyl disulfide	1423	0.46	1.75	0.00	0.00
27	(E)-1-propenyl propyl disulfide	1429	0.00	0.00	0.20	1.50
28	acetic acid	1440	0.02	0.03	0.06	0.08
29	allyl(Z)-1-propenyl disulfide	1458	0.15	0.12	0.00	0.00
30	diallyl disulfide	1474	76.06	31.39	0.00	0.00
31	allyl(E)-1-propenyl disulfide	1478	2.72	1.23	0.00	0.00
32	decanal	1491	0.00	0.01	0.04	0.02
33	benzaldehyde	1512	0.02	0.00	0.03	0.02
34	linalool	1539	0.03	0.03	0.03	0.00
35	allyl methyl trisulfide	1581	0.36	0.33	0.00	0.00
36	methyl decanoate	1588	0.00	0.00	0.10	0.01
37	methyl(methylthio)methyl disulfide	1652	0.03	0.09	0.00	0.00
38	dipropyl trisulfide	1663	0.00	0.00	0.13	0.23
39	methyl 1-(methylthio)propyl disulfide	1714	0.12	0.30	0.00	0.00
40	3-vinyl-4 H-1,2-dithiin	1726	0.04	0.03	0.00	0.00
41	3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane	1766	0.00	0.00	0.09	0.14
42	diallyl trisulfide	1779	0.25	0.30	0.00	0.00
43	cis-3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane	1787	0.00	0.00	0.07	0.18
44	2-tridecanone	1801	0.00	0.00	1.01	0.00
45	hexanoic acid	1832	0.00	0.00	0.06	0.07
46	2-vinyl-4 H-1,3-dithiin	1833	0.04	0.09	0.00	0.00
47	unknown	1862	0.18	0.73	0.25	0.00
48	methyl 1-(propylthio)propyl disulfide	1869	0.18	0.98	0.00	0.00
49	unknown	1879	0.17	0.00	0.22	0.22
50	nonadecane	1894	0.03	0.02	0.06	0.00
51	propyl 1-(methylthio)propyl trisulfide	1905	0.23	0.86	0.00	0.00
52	unknown	1909	0.00	0.00	0.16	0.09
53	unknown	1913	0.06	0.05	0.00	0.00
54	2-ethyl hexanoic acid	1937	0.04	0.11	0.12	0.00
55	methyl 1-(propenylthio)propyl disulfide	1950	0.00	0.00	0.00	0.47
56	unknown	1995	0.00	0.00	0.00	0.13
57	propenyl 1-(propylthio)propyl disulfide	2004	0.00	0.00	0.00	0.10
58	unknown	2018	0.00	0.00	0.19	0.06
59	unknown	2021	0.00	0.00	0.11	0.11
60	octanoic acid	2042	0.00	0.00	0.06	0.09
61	unknown	2049	0.29	3.15	0.00	0.00
62	eugenol	2148	0.02	0.14	0.03	0.03
63	nonanoic acid	2150	0.07	0.00	0.04	0.07
64	2-hexyl-5-methyl-(2 H)-furan-3-one	2207	0.00	0.00	0.71	0.00
65	1-hexadecanol	2370	0.17	0.23	0.30	0.27
total			122.35	54.47	7.32	10.10

図 a) なかみどり (種間雑種), b) きぬみどり (ニラ), および c) 新里 (ネギ地上部) 香氣濃縮物のガスクロマトグラム

表の最後に i.s. にたいするピーク面積強度の総計を示したが、これにより精油量が比較できる。すなわち「なかみどり」は最も量が多く、ニラに比べ、ネギの精油収率は地上部、地下部とも著しく低い。

ニラにおいては、雑種および親ニラの両種間で共通する成分が多く特に *Allium* 属のニンニク、玉ネギと共通する含硫化合物が多いのが特徴的である。この事実はニラ中にも香氣前駆体としてアルキル又はアルケニ

ルシスティンスルホキシドが存在し、C-S lyase によって不安定なスルフェン酸となり、化学的な縮合、分解によって各種のスルフィド、ジスルフィドがGC上認められる。S 原子に置換基として存在するものはメチル、プロピル、1-プロベニル、アリル基であり分子量の違いはMSデータから推定し、同分子量の異性体については従来の文献値を参照して、極性GCカラム上の流出順序をMethyl<propyl<(E)-1-propenyl<allyl<(Z)-1-propenylとし、スルフィド、ジスルフィドそれぞれの置換基の組み合わせから化合物の同定を行った。

ニンニクの主要香気成分である allicin は、容易に分解、縮合し、GC上様々な成分として分析される。従って allium 属の含硫香気成分をGCで分析する場合、実際の香気組成として存在するものと、allicin に代表されるスルフィネート類の分解物として検出されるものを区別することはできない⁽¹¹⁾。Kim ら^(2,12) は allyl 基を有する sulfide, disulfide, trisulfide さらに allicin の分解縮合物である 3-vinyl-4 H-1,2-dithiin と 2-vinyl-4 H-1,3-dithiin の量をもって allicin 量の推定を試み、HPLC による方法とよく一致することを見出している。表中 allyl 基を有する化合物は peak No.2, 9, 16, 26, 29, 30, 31, 35, 42 また dithiin は peak No.40, 46 であるので、これらを二種のニラ及びネギについてピーク強度の総和を求めてみると「なかみどり」: 116.7, 「きぬみどり」: 44.5, ねぎ: 0 となる。すなわちニンニク臭の原因となる allyl-cystein-S-oxide はニラ中にも存在し、新品種「なかみどり」で強くニンニク臭を感じるのは、前駆体 aliin が通常種よりも多く蓄積されているためと思われる。一方ネギには allicin の存在は認められず代わりに peak No.7, 25, 27 にニラには存在しない 1-propenyl 基の結合する sulfide, disulfide があり、これは、玉ネギの催涙物質である peak No.13 の thiopropanal-S-oxide の存在を示唆するものである。

以上、ネギ、ニラ種間雑種「なかみどり」の香気組成からその特性を考えると、ネギの胚珠由来にも関わらず、花粉親のニラの特性を有し、香気組成もほぼ同様であるが、精油量および allyl 基置換の sulfide, di, および trisulfide がGC上大きく現れることから、ニンニク臭の原因である allicin が、親のニラより大量に存在し、これが新品種の特有香の原因と考えられる。

要 約

(1) ニラとネギの種間雑種である「なかみどり」の香気特性を、成分組成から解明するため、親植物と合わせ三種の香気成分分析を行った。

(2) ニラより香気濃縮物の調製方法を検討しチルド試料から減圧水蒸気蒸留による方法を最適と判断した。

(3) 香気濃縮物をGC、GC-MSデータより比較検討した結果、「なかみどり」の香気組成は、親ニラのそれと類似し、香気前駆物質としてニンニクと同様アリシンの存在が示唆された。「なかみどり」は親ニラに比して精油量も多く、アリル基を有する化合物は親植物の2倍以上となり、これがニンニク臭の強いニラ新種の原因と考えられる。一方ネギには催涙性の原因物質である thiopropanal S-oxide が検出されたが「なかみどり」にこの形質は受け継がれていない。

- (1) M-T Huang, T. Osawa, C-T Ho and R. T. Rosen eds "Food Phytochemicals for Cancer Prevention I" American Chemical Society Washinton, DC (1994).
- (2) S. M. Kim, C. M. Wu, A. Kobayashi, K. Kubota and J. Okumura: *J. Agric Food Chem.*, **43**, 2951-2955, (1995).
- (3) 大橋一夫, 木村栄, 米内貞夫, 育種学雑誌 **41** (別冊一号), 128-129, (1991).
- (4) 天谷正行, 大橋一夫, 木村 栄, 小栗尚子, 小島昭夫, 栃木県農業試験場報告, No.43, 87-94, (1995).
- (5) 天谷正行, 施設園芸 1997, No.5, 1-5.
- (6) K. Kameoka, H. Iida, S. Hashimoto and M. Miyazawa: *Phytochemistry*, **23**, 155-158, (1984).
- (7) M-C Kuo, M. Chien and C-T Ho: *J. Agric Food Chem.*, **38**, 1378-1381, (1990).
- (8) M-C Kuo and C-T Ho: *J. Agric Food Chem.*, **40**, 111-117, (1992).
- (9) Y. Tokitomo and A. Kobayashi: *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 1865-1866, (1992).
- (10) C. Ohsumi, T. Hayashi K. Kubota and A. Kobayashi: *J. Agric Food Chem.*, **41**, 1808-1810, (1993).
- (11) E. Block, S. Naganathan, D. Putman and S-H Zhao: *J. Agric Food Chem.*, **40**, 2418-2430, (1992).
- (12) S. M. Kim, C. M. Wu, K. Kubota and A. Kobayashi: *J. Agric Food Chem.*, **43**, 449-452, (1995).