ガスクロマトグラフィーによる“粉わさび”の 品質鑑定に関する研究

(第2報) 自動昇温カラムの場合

小 嶋 操*

Studies on the Check of Quality of Japanese Horseradish (“Wasabi”) Powder by Gas Chromatography

Part II. On the case of programmed temperature column

MISAO KOJIMA

Checking method of the quality of “Wasabi” powder was investigated by gas chromatography. Column used for gas chromatography were both glass and stainless steel column (0.3 (i.d.) × 225 cm) packed with 5% SE-30/Celite 545.

Temperature of column bath was set up to 50~250°C (glass column) or 50~220°C (stainless steel column) at the rate of 9.5°C/min by using programmer. Ratio of peak area of β -phenylethyl isothiocyanate to the one of allyl isothiocyanate was indicated as R (%) value. The R values of twelve “Wasabi” powders (c), horseradish powder (a), and black mustard powder (b) were put into next formula: $ax+b(100-x)=100c$. In this formula, x indicated the rate of mixing of horseradish powder in “Wasabi” powder. Among the 12 varieties, there were 4 varieties estimated by glass column and 3 varieties estimated by stainless steel column of which x values were under 50%.

The contents of both isothiocyanates and ash were also important factors for the check of quality. (Received May. 13, 1970)

前報¹⁾では、ガスクロマトグラフィー (GC) による分析を、長さ 75 cm のステンレス製カラムを用い、カラム恒温槽を 125°C の定温で行なった。そのため“粉わさび”辛味成分の主成分、アリル芥子油に対応するピークの保持時間は1分以内であった。したがって誤差はまぬがれない。

そこで今回は長さ 225 cm のガラス製およびステンレス製カラムを用い、さらに自動昇温装置を装着して、GC による分析を行ない、“粉わさび”の実用品質鑑定法としての基礎を固めたので報告する。

実験方法

1. 原料および試料調製

(1) 原料

i) 黒からし粉 (カナダ産) 3 種: 前報¹⁾にて使用したもの

ii) 西洋わさび粉 3 種: 北海道産 2 種と長野県産 1 種

iii) “粉わさび” 12 種: 前報¹⁾にて使用した A 社~F 社の 6 種と、さらに G 社~L 社の 6 種、計 12 種

(2) 辛味成分試料

原料 15 g を用い、前報¹⁾と同様の方法で調製した。

(3) 標準芥子油

前報¹⁾と同様、アリル、第二級ブチルおよび β -フェニルエチル芥子油の 3 種を用いた。

2. 分析方法

* 福岡大学薬学部 (福岡県福岡市七隈 11)

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University, Fukuoka.

(1) 高感度 GC による分析条件

装置は柳本製ガスクロマトグラフ、G 8 型に水素炎イオン化検出器 (FID) を装着したものを使用した。カラム恒温槽温度 (CB) は自動昇温装置 (デジタルプログラマー) にて、 $50^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ (ガラス製カラム) または $50^{\circ}\sim 220^{\circ}\text{C}$ (ステンレス製カラム) にし、 $9.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の割合で昇温した。 250°C または 220°C に達した後は、一定温に保った。昇温の再現性については、あらかじめ確認しておいた。カラムにはガラス製 (カラム A とする) およびステンレス製 (カラム B とする)、 $0.3\text{ (i.d.)}\times 225\text{ cm}$ を、充填剤は 5% Silicone GE SE-30/Celite 545 (DMCS 処理) を使用した。キャリアーガス (He) 流速は CB 50°C において $20\text{ ml}/\text{min}$ ($1.8\text{ kg}/\text{cm}^2$) とした。測定にあたっては、2 ペン記録計を用い、低感度用ペン (sensitivity, 10^{-1} , attenuator, 1/128) で主ピーク、アリルおよび β -フェニルエチル芥子油を検出し、高感度用ペン (sensitivity, 10^{-1} , attenuator, 1/4) で微量成分まで検出した。標準芥子油および試料のエーテル溶液はマイクロシリンジを用いて、約 $1\mu\text{l}$ 注入し、保持時間 (Rt) よりアリル および β -フェニルエチル芥子油に対応するピークを確認した。これらの含量は半値巾法により求め、前者のピーク面積 (PA) に対する後者の比を百分率で表わし、R 値として求め、各試料を比較した。

(2) 辛味成分の定量

原料約 0.5 g を精秤し、長島の方法²⁾により、チオ尿素誘導体の $237\text{ m}\mu$ における吸光度を測定し、アリル芥子油の含量 (%) に換算して表わした。

(3) 灰分の定量

前報¹⁾と同様に行ない、%で表わした。

実験結果および考察

1. 標準芥子油の GC

ガスクロマトグラムを第1図 A, B に示した。前報¹⁾では、アリルおよび第二級ブチル芥子油に対応するピークの Rt はいずれも 1 分以内で、分離困難であった。しかし今回はアリル芥子油 (1) の Rt はカラム A では 3.1 分、カラム B では 3.8 分、第二級ブチル芥子油 (2) はそれぞれ 3.8 分、4.7 分となり、前報¹⁾の 75 cm カラムより分離がよくなり、明瞭に分れた。また β -フェニルエチル芥子油 (3) はそれぞれ 12.4 分、13.6 分となり、明瞭に現われた。

2. 黒からし粉、西洋わさび粉および“粉わさび”辛味成分の GC

1. アリル 2. 第二級ブチル 3. β -フェニルエチル
キャリアーガス (He) 流速: $20\text{ ml}/\text{min}$ (50°C)
カラム温度: 50°C より $9.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温
カラム A: 5% SE-30/Celite 545, $0.3\text{ (i.d.)}\times 225\text{ cm}$ (ガラス製)
カラム B: 5% SE-30/Celite 545, $0.3\text{ (i.d.)}\times 225\text{ cm}$ (ステンレス製)

第1図 標準芥子油のガスクロマトグラム

(1) 黒からし粉辛味成分

ガスクロマトグラムの1例を第2図 A, B に示した。アリル芥子油 (1) および β -フェニルエチル芥子油 (3) に対応するピークは低感度 ($\times 32$), 高感度 ($\times 1$) とともに明瞭に現われ、アリル芥子油が主成分となっていることが示された。高感度で、アリル芥子油の次のピーク、カラム A では Rt, 3.8 分、カラム B では 4.7 分のピークは第二級ブチル芥子油 (2) に対応した。しかしそのピーク面積はアリル芥子油に比べると非常に小であった。第1表のごとく、R の平均値は圧搾法によるものは 2.4, 抽出法によるものは 3.2 となり、前報¹⁾の結果と大差ない値を示した。また R は抽出のほうがわずかに高い値を示した。

ピーク数は高感度では、前報¹⁾の結果に比して、ガラ

第1表 ガスクロマトグラムより計算した R 値

種 類	脱 脂 法 または産地	R	
		カラム A	カラム B
黒からし	抽 出	3.2	3.2
	圧 搾	2.4	2.4
西洋わさび	長野県産	66.4	67.9
	北海道産 (1)	30.5	31.5
	北海道産 (2)	38.6	39.1

注: 条件は第1図と同じ

カラム A: 5% SE-30/Celite 545, $0.3\text{ (i.d.)}\times 225\text{ cm}$ (ガラス製)

カラム B: 5% SE-30/Celite 545, $0.3\text{ (i.d.)}\times 225\text{ cm}$

(ステンレス製)

第2図 黒からし粉辛味成分のガスクロマトグラム

ス製, ステンレス製カラムのいずれも多数で, 小ピークを合せれば, 約 50 個であった。

(2) 西洋わさび粉辛味成分

ガスクロマトグラムの1例を第3図に示した。低感度(×32)では両カラムとも, アリル芥子油(1)およびβ-フェニルエチル芥子油(3)に対応するピークがとくに明瞭で, PA測定に有利である。第二級ブチル芥子油(2)に対応するピークは認められたが, 黒からし粉の場合と同様, 非常に小であった。また高感度(×1)では両成分はスケールアウトするが, 含有される微量の揮発性成分まで検出できるので, 2ペン記録計による同時記録は都合がよい。低感度では, 両カラムとも北海道産, 長野県産

のいずれも両ピーク以外に数個の小ピークが検出され, 前報¹⁾のピーク数とほぼ合致した。高感度では, 黒からし粉の場合と同様, 約 50 個のピークが検出された。黒からし粉と西洋わさび粉辛味成分の差異は微妙で, ガスクロマトグラム上ではほとんど認められなかった。詳細についてはマススペクトル分析を行なう予定であり, 今回はふれない。第1表のごとく R の平均値はカラム A (カラム B) で, 北海道産 38.6 (39.1) および 30.5 (31.5), 長野県産 66.4 (67.9) となり, 両者の間になりに大きい差があった。またカラム A はカラム B に比べて, β-フェニルエチル芥子油(3)以後に出現するピークの分離がよく, すぐれている。品種, 栽培法, 採取時期, 保存法などにより, 当然 R も異なると思われるので, 多数の原料を用いて試料を調製し, 再検討する必要があると思われる。

(3) “粉わさび” 辛味成分

I 社と L 社のガスクロマトグラムを第4図 A, B に示した。I 社のカラム A を用いた場合の R (図 A) は 11.0, L 社の R は 26.9 (図 B) であった。各社の R の平均値は第2表のごとく, カラム A で 8.3~54.5, カラム B で 8.1~53.3 の範囲となり, 試料によりかなり大きい差があった。

長野県産または北海道産(2)の西洋わさび粉辛味成分の R を a とし, 圧搾法による黒からし粉の R を b とし, 各社の“粉わさび”の R を c として, 前報¹⁾の式 $a x + b(100 - x) = 100 c$ に代入して求めた x (“粉わさび”中の西洋わさび粉の推定配合割合, %) を第2表

第3図 西洋わさび粉辛味成分のガスクロマトグラム

条件は第1図と同じ
 カラム A: 5% SE-30/Celite 545 (ガラス製),
 I 社製使用

カラム A: 5% SE-30/Celite 545 (ガラス製),
 L 社製使用

第4図 “粉わさび” 辛味成分のガスクロマトグラム

第2表 “粉わさび” 辛味成分の R 値および“粉わさび” 中の西洋わさび粉の推定配合割合

粉わさび の 種 類	R		配合割合 (%)			
	カラム A		カラム A		カラム B	
			(1)	(2)	(1)	(2)
A	20.3	22.0	27.9	49.4	29.9	53.4
B	8.3	8.1	9.2	16.2	8.7	15.5
C	54.5	53.3	81.4	100	77.7	100
D	33.7	33.7	48.9	86.4	47.7	85.2
E	25.8	23.5	36.5	64.6	32.2	57.4
F	32.2	32.0	46.5	82.3	45.1	80.6
G	25.0	24.2	35.3	62.4	33.2	59.4
H	24.5	25.4	34.5	61.0	35.1	62.6
I	11.7	12.0	14.5	25.6	14.6	26.1
J	19.8	20.6	27.1	48.0	27.7	49.5
K	25.9	24.6	36.7	64.9	33.8	60.4
L	26.8	27.0	38.1	67.4	37.5	67.0

注: 条件は第1図と同じ

①: 西洋わさび (長野県産) および黒からし (圧搾) の R 値を代入して求めた値

②: 西洋わさび (北海道産 2) および黒からし (圧搾) の R 値を代入して求めた値

に示した。最高値でも 50% に達しなかったものが、カラム A 使用の場合、A, B, I および J の 4 社、カラム B 使用の場合、B, I および J の 3 社あった。“粉わさび” 中の西洋わさび粉の配合割合を求めるためには、とくに原料としての西洋わさび粉の品質が重要な基礎となる。したがって原料として用いられている多種類の西洋わさび粉辛味成分について、種々の条件により求めた R の範囲をきめることにより、確実な配合割合を求めるこ

第3表 黒からし粉, 西洋わさび粉, および
 “粉わさび” の辛味成分含量
 (アリル芥子油%)

試 料	含 量 (%)	試 料	含 量 (%)
黒からし粉	抽 出 0.911	“粉わさび”	A 0.555
	圧 搾 (1) 0.834		B 0.335
	“ (2) 0.859		C 0.427
西洋わさび粉	長野県産 0.501		D 0.392
	北海道産 (1) 0.453		E 0.288
	“ (2) 0.511		F 0.322
	長野県産 (1) 0.979		G 0.330
	“ (2) 0.703		H 0.512
	北海道産 0.720		I 0.379
			J 0.633
			K 0.647
			L 0.509

とができるものと思われる。

3. 辛味成分の定量

第3表のごとく、GC 分析に用いた黒からし粉の定量値は 0.9% 内外でもっとも高く、西洋わさび粉は 0.5% 内外で、比較的低い値を示した。西洋わさび粉の輸出基準は 0.7% 以上のものであるから、たまたま使用したものが古くなったためか、貯蔵法または製造法の不備のための結果のように思われる。因みに新しい別の西洋わさび粉、長野県産 (1) と (2) および北海道産の 3 種について再度分析した結果、表のごとく 0.7% 以上の値を示した。“粉わさび” は使用する原料の差によるためか、相当大きい差があり、0.288~0.647% であった。勿論 “粉

第4表 “粉わさび” の灰分含量 (%)

種 類	G	H	I	J	K	L
灰 分 (%)	3.9	6.3	5.3	5.0	4.4	3.8

わさび”の製造に用いた原料はそれぞれ異なっているで、原料の辛味成分との相関関係は論じ得ない。しかし原料の辛味成分の定量値から推定すれば、良質の“粉わさび”は増量剤を添加しない限り、0.5%以上の値を示すべきではないかと思われるが、いずれの含量を基準とすべきか、今後に残された問題である。

4. 灰 分

第4表のごとく、今回行なったG社～L社の6社では3.8～6.3%であった。日本食品標準成分表³⁾によれば、5.6%であるから、適当な値であり、無機物質の配合は考えられない。

要 約

前報¹⁾に引つづき、“粉わさび”の品質をおもに高感度ガスクロマトグラフィー(GC)により、鑑定する目的で本研究を行ない、つぎの結果を得た。

(1) GC分析用カラムには5% SE-30/Celite 545, 0.3 (i.d.)×225 cmのガラス製(カラムA)およびステンレス製(カラムB)を用いた。またカラム恒温槽温度は50°～250°C(ガラス製)および50°～220°C(ステンレス製)に9.5°C/minの割合で自動昇温した。キャリア

ーガスにはHeを用い、流速は50°で20 ml/min (1.8 kg/cm²)とした。

(2) 前報¹⁾の条件では分離しなかったアリル芥子油と第二級ブチル芥子油に対応するピークは明瞭に分れた。

(3) ガスクロマトグラムのアリル芥子油のピーク面積に対するβ-フェニルエチル芥子油のピーク面積の比を百分率で表わし、Rとした。

(4) 12種の“粉わさび”(c)のRを求め、西洋わさび粉(a)および黒からし粉(b)のRを、 $ax + b(100 - x) = 100c$ 式に代入して、“粉わさび”中の西洋わさび粉(x)および黒からし粉(100 - x)の配合割合を求めた。

(5) 西洋わさび粉の配合割合が50%以下のものが、ガラス製カラムで4種、ステンレスカラムで3種あった。

(6) “粉わさび”の辛味成分含量および灰分含量も品質鑑定上の因子である。

本研究を実施するに際し、原料を提供され、適切など助言をいただいたオーケー食品株式会社社長寺田勇助氏に深謝する。なお研究を援助された、加治公孝、藤井洋の両君に深謝する。

文 献

- 1) 小嶋 操: 食品工誌, **17**, (309) (1970).
- 2) 長島善次・中川致之: 農化, **31**, 416 (1957).
- 3) 三訂日本食品標準成分表(科学技術庁) 94 (1963).
(1970年5月13日受理)