市販ワサビ、セイヨウワサビおよび黒カラシの 加水分解物中の揮発性含硫化合物の比較

小 嶋 操*・浜 田 浩*・利 光 典 子*

Comparison of Volatile Sulfur Compounds in the Hydrolysates of Wasabi, Horseradish and Black Mustard on the Market

Misao KOJIMA*, Hiroshi HAMADA* and Noriko TOSHIMITSU*

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University,
8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-01

Comparison of volatile sulfur compounds in wasabi, horseradish and black mustard hydrolysates by gas chromatography with FPD were investigated. (1) Thionaphthene and phenyl isothiocyanate were used as internal standards. Allyl isothiocyanate (itc) content was dominant in every material. Iso-propyl itc, sec-butyl itc, n-butyl itc, 4-pentenyl itc, 5-hexenyl itc, unknown compounds No. 13 and No. 14 had larger values in wasabi than in the other materials, especially latter 2 compounds. (2) β -Phenethyl itc content was larger in horseradish than in the others. In horseradish grown in China, 3-butenyl itc and β -phenethyl itc had larger values than the one grown in Hokkaido. (3) Unknown compound (Peak No. 15) was detected only in black mustard. (4) Allyl itc contents were about 1% (w/w) in 3 materials. Ratios (%) of β -phenethyl itc content to allyl itc content were 19.19 in horseradish, 0.938 in black mustard, and 0.134 in wasabi, respectively.

(Received Oct. 8, 1985)

わが国において、からし油配糖体含有辛味料として使用されているものには、ワサビ、セイヨウワサビ（ホースラディッシュまたはホース）および黒カラシがある。これら三者は、それぞれ特徴をもつ辛味料である。

著者らは¹⁾は、三者の加水分解物中の揮発性成分の分布についての比較を、ガスクロマトグラフと直結した質量分析計 (GC-MS) を用いて行い報告した。また、炎光光度検出器 (FPD) を用いる GC により、 β -フェネチルからし油の定量をこころみ、本からし油はホース中には、ワサビの 10 倍以上含有されていることを知った²⁾。木島ら³⁾は、FPD を用いる GC により、ホースとカラシ加水分解物中の 3-メチルチオプロピルからし油のピーク面積はカラシに大、 β -フェネチルからし油のそれはホースに大であることを認め、粉わさび中の両者の混合比の測定に応用している。しかし、いずれの報告も、三者の加水分解物中の揮発性含硫化合物の種類、分布率などの全

般的な特徴の比率を目的としたものではない。

そこで、揮発性含硫化合物にのみ特異的に作動するフィルター装着の FPD を用いる GC により、三者の粉末加水分解物中の揮発性含硫化合物の分布率およびアリルからし油と β -フェネチルからし油の定量値の比較を行った。その結果、三者はそれぞれ特異的な成分分布をしていることがわかったので報告する。

実験材料および方法

1. 材料

(1) ワサビ

生では、使用する部位により揮発性含硫化合物量が変動し、通風乾燥品では、貯蔵中にミロシナーゼが失活⁴⁾してくるため、材料として使用するのは不適當である。したがって、貯蔵中にも安定な真空凍結乾燥品 5 種 (A~E) を研究室で調製し⁵⁾、実験時に小型粉碎機で粉碎後

* 福岡大学薬学部 (〒 814-01 福岡市城南区七隈 8-19-1)

使用した。

(2) セイヨウワサビ

生では、ワサビと同様に含硫化合物量が変動し、しかも収穫は年間を通じて1回であるから、貯蔵中の含硫化合物量の保持は難しい⁶⁾。セイヨウワサビ粉は粉わさびの主原料であるから、入手しやすい。昭和58、59年産の

中国産と北海道産および真空乾燥セイヨウワサビ粉の計10種(F~O)を用いた。

(3) 黒カラシ

昭和59年産の市販黒カラシ粉10種(P~Y)を用いた。

(4) 内部標準物質および抽出溶媒

Table 1 Distribution ratios of volatile sulfur compounds

Peak No.	2	3	4	5	6	7
(A) Wasabi						
Freeze dried A	0.548	1.169	0.224	494.1	29.67	2.216
Freeze dried B	4.302	2.271	0.251	503.3	45.79	3.594
Freeze dried C	5.959	1.712	0.150	496.9	39.37	3.515
Freeze dried D	0.462	0.742	0.128	474.7	35.62	2.746
Freeze dried E	0.407	0.829	0.172	511.5	24.92	2.173
	2.336 ±2.618	1.346 ±0.644	0.185 ±0.051	496.1 ±13.71	35.07 ±8.153	2.929 ±0.610
(B) Horseradish						
Dehydrated F	0	0.018	0	472.9	26.90	0.544
Dehydrated G	0	0.021	0	432.5	22.17	0.446
Dehydrated H	0	0.022	0	414.1	16.60	0.244
Dehydrated I	0	0.328	0.006	432.1	16.24	0.036
Dehydrated J	0.007	0.019	0	340.9	9.55	0.133
Dehydrated K	0.006	0.199	0	376.2	10.61	0.015
Dehydrated L	0	0.142	0.006	357.5	13.72	0.037
Freeze dried M	0	0.701	0.010	460.6	19.19	0.020
Freeze dried N	0	0.931	0.024	600.5	20.57	0.019
Freeze dried O	0.100	0.934	0	672.9	20.81	0.030
	0.011 ±0.031	0.332 ±0.380	0.005 ±0.008	456.0 ±105.6	17.64 ±5.381	0.152 ±0.196
(C) Black mustard						
Defatted P	0.026	0.245	0	542.7	41.32	0
Defatted Q	0.028	0.211	0.019	581.3	40.09	0
Defatted R	0	0.213	0.011	530.6	27.21	0
Defatted S	0.023	0.126	0	502.2	24.46	0
Defatted T	0.023	0.145	0	485.8	26.88	0
Defatted U	0	0.140	0	568.4	33.32	0
Defatted V	0	0.132	0	571.6	18.32	0
Defatted W	0.019	0.156	0	545.3	27.41	0
Defatted X	0	0.135	0	523.9	26.75	0
Defatted Y	0.017	0.078	0	481.0	23.34	0
	0.014 ±0.012	0.158 ±0.050		533.3 ±35.42	28.91 ±7.268	

Distribution ratio: (peak area of volatile sulfur compound/that of phenyl isothiocyanate) × 100, itc, No. 6: 3-butenyl itc, No. 7: 4-pentenyl itc, No. 8: 5-hexenyl itc, No. 11: 3-methyl-thiopropyl unknown compound.

前報⁷⁾と同様、内部標準物質にはチオナフテンとフェニルからし油の2種化合物を、抽出溶媒には *n*-ヘキサンを用いた。

2. GC 用試料液の調製

材料粉末を 0.2 g はかりとり、前報⁷⁾と同様、加水分解後、*n*-ヘキサンで抽出し、*n*-ヘキサン層を分離して試

料液とし、その 3 μ l を注入する。

3. FPD を用いる GC による分析条件

前報⁷⁾と同様、カラムは 70°~180°C の昇温条件で行った。

4. 揮発性含硫化合物の分布率

試料液より得られた各含硫化合物のピーク面積 (PA)

in wasabi, horseradish and black mustard hydrolysates

8	15	11	12	13	14	Growing district	Year
0.388	0	0.016	0	0.484	0.048	Japan	1985
0.225	0	0.007	0	0.160	0.051	Japan	1985
0.190	0	0.009	0.056	0.112	0.027	Japan	1986
0.183	0	0.092	0	0.842	0.091	Japan	1985
0.338	0	0.016	0.051	0.095	0.078	Japan	1985
0.265 ±0.093		0.028 ±0.036		0.339 ±0.323	0.059 ±0.025		
0.008	0	0.325	58.56	0.009	0	China	1984
0	0	0.252	40.15	0.009	0	China	1983
0	0	0.247	25.25	0	0	Hokkaido	1984
0	0	0.046	17.72	0	0	Hokkaido	1984
0	0	0.285	23.61	0	0.006	Hokkaido	1984
0	0	0.110	26.70	0	0	Hokkaido	1984
0	0	0.129	36.79	0	0	Hokkaido	1983
0	0	0.094	16.82	0	0	Hokkaido	1984
0	0	0.101	17.20	0	0	Hokkaido	1984
0	0	0.129	13.96	0	0	Hokkaido	1984
		0.172 ±0.096	27.68 ±13.87				
0	0.365	0.827	0.447	0	0	Canada	1984
0	0.504	0.721	0.265	0	0	Canada	1984
0	0.346	0.571	0.185	0	0	Canada	1984
0	0.292	0.608	0.188	0.009	0	Canada	1984
0	0.337	0.523	0.170	0	0	Canada	1984
0	0.272	0.538	0.128	0.007	0	Canada	1984
0	0.163	0.522	0.157	0.009	0	Canada	1984
0	0.234	0.457	0.165	0	0	Canada	1984
0	0.190	0.452	0.122	0	0	Canada	1984
0	0.265	0.520	0.081	0	0	Canada	1984
	0.297 ±0.098	0.574 ±0.118	0.191 ±0.102				

Peak No. 2: *iso*-propyl isothiocyanate (itc), No. 3: *sec*-butyl itc, No. 4: *n*-butyl itc, No. 5: allyl itc, No. 12: β -phenethyl itc, No. 13: unknown compound, No. 14: unknown compound, No. 15:

の内部標準物質フェニルからし油の PA に対する比(百分率)を求めて分布率とした。

5. アリルからし油および β -フェネチルからし油の定量

前報⁷⁾の計算式のうち、べき乗回帰式を用いて計算定量し、% (w/w) で表わした。

実験結果および考察

1. 揮発性含硫化合物の分布率

(1) ワサビ

ガスクロマトグラムには既報⁵⁾と同様、*n*-ヘキサンの基づくピーク (No. 1), *iso*-プロピルからし油 (No. 2), *sec*-ブチルからし油 (No. 3), *n*-ブチルからし油 (No. 4), アリルからし油 (No. 5), 3-ブテニルからし油 (No. 6), 4-ペンテニルからし油 (No. 7), 5-ヘキセニルからし油 (No. 8), 内部標準物質チオナフテン (No. 9), 内部標準物質フェニルからし油 (No. 10), 3-メチルチオプロピルからし油 (No. 11), β -フェネチルからし油 (No. 12) および未知化合物2種 (No. 13 と No. 14) が順次に出現した。なお、今回は既報⁵⁾と異なり、ピーク No. 1 と No. 2, No. 10 と No. 12 および No. 12 と No. 13 の間に未知微小ピークが出現し、PA が算出された。

分布率は Table 1-A に示すように、主辛味成分アリルからし油 (No. 5) が圧倒的に大で、次いで No. 6 > No. 7 > No. 2 > No. 3 > No. 8 > No. 4 > No. 13 の順となり、No. 11, 12, 14 などは、小数2位以下の小分布率を示した。

(2) セイヨウワサビ

試料 F より得られたガスクロマトグラム例を Fig. 1 に示した。 β -フェネチルからし油 (No. 12) のピークが大であった。分布率は Table 1-B に示すように、アリルからし油 (No. 5) が圧倒的に大で、次いで No. 12 > No. 6 > No. 11 > No. 4 > No. 7 の順となり、No. 2, 4, 8, 13, 14 などは小数2位以下か、まったく検出されなかった。

また、中国産は北海道産に比べて、4-ペンテニルからし油 (No. 7) および No. 12 の分布率がかなり大であった。

(3) 黒カラシ

試料 P より得られたガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。フェニルからし油 (No. 10) と 3-メチルチオプロピルからし油 (No. 11) の間に未知化合物 (No. 15) が出現した。分布率は Table 1-C に示すように、No. 5 が圧倒的に大で、次いで、No. 6 > No. 11 > No. 15 >

Fig. 1 Gas chromatogram of volatile sulfur compounds in hydrolysate of horseradish F

Model of gas chromatograph: Yanaco G 180 equipped with FPD; column packing: 5% PEG 20 M/Chamelite CS; temperature of column bath: 70–180°C (programmed); temperature of inject port and detector bath: 320°C and 200°C; carrier gas: (N_2) flow rate: 0.5 kg/cm²; sensitivity and attenuation: 10^{-1} and 1/32 (A) and 10^{-3} and 1/256 (B).

Two hundred mg of horseradish flour with one ml of water in a glass tube was hydrolyzed for 10 min under a sealed condition. Hydrolysate was extracted with *n*-hexane containing 0.01% (w/v) thionaphthene and phenyl isothiocyanate. Three μ l of *n*-hexane extract was injected for analysis. Peak No. 1, 9 and 10 are based on *n*-hexane, thionaphthene and phenyl isothiocyanate, respectively. Other Peak No. are shown in Table 1.

No. 12 > No. 3 の順となり、他はいずれも小数2位以下の小分布率を示すか、まったく検出されなかった。

(4) ワサビ、セイヨウワサビおよび黒カラシの分布率の比較

三者の分布率の特徴の比較結果を Table 2 に示した。

Fig. 2 Gas chromatogram of volatile sulfur compounds in hydrolysate of black mustard P
Notations are shown in Fig. 1.

三者の加水分解物中の主な揮発性含硫化合物は、いずれもアリルからし油 (No. 5) で、この分布率からは三者を比較することはできない。次いで3-ブチルからし油 (No. 6) の分布率が大で、平均値はワサビ 35.07%, セイヨウワサビ 17.64% および黒カラシ 28.91% (Table 1) であり、三者のいずれも 10 位% を示すが、セイヨウワサビでは他の二者の約 1/2 を示した。β-フェネチルからし油 (No. 12) は、セイヨウワサビでは大、とくに中国産では 50% 内外 (Table 1) を示し、北海道産でも 14%

以上 (Table 1) を示したが、黒カラシでは小数 1 位 %, ワサビでは小数 2 位 % を示すか、まったく検出されなかった。

iso-プロピルからし油 (No. 2), sec-ブチルからし油 (No. 3) および 4-ペンチルからし油 (No. 7) は、ワサビでは 1 位 % を示すが、他の二者では、いずれも小数 1 位 % 以下を示し、黒カラシでは No. 7 はまったく検出されなかった。

n-ブチルからし油 (No. 4), 5-ヘキセニルからし油 (No. 8) および未知化合物 (No. 13) は、ワサビでは小数 1 位 % を示すが、他の二者では微小か、まったく検出されなかった。

3-メチルチオプロピルからし油 (No. 11) は、セイヨウワサビと黒カラシでは小数 1 位 % を示し、とくに黒カラシで 0.5% 以上 (Table 1) を示したが、ワサビでは小数 2 位 % しか検出されなかった。

未知化合物 (No. 15) は黒カラシでは小数 1 位 % を示すが、他の二者ではまったく検出されなかった。また、未知化合物 (No. 14) は、ワサビにのみ小数 2 位 % 出現し、他の二者にはまったく検出されなかった。

したがって、ワサビの特徴は、No. 2, 3, 4, 7, 8, 13 および 14 の 7 種含硫化合物の分布率が、他の二者に比べて大であり、とくに 5-ヘキセニルからし油 (No. 7) 未知化合物 No. 13 および No. 14 が特有化合物として検出されてくることである。

セイヨウワサビの特徴は、β-フェネチルからし油 (No. 12) の分布率が、三者中最大であることである。また黒カラシの特徴は、未知化合物 (No. 15) が特有化合物として検出されてくることである。

2. アリルからし油および β-フェネチルからし油の定量値

Table 3 に示す計算式をおもに用いて定量した。定量値を Table 4 に示した。アリルからし油量は、ワサビ、セイヨウワサビおよび黒カラシの加水分解物中のいずれにも 1% (w/w) 内外含有されており、黒カラシ>ワサ

Table 2 Comparison of volatile sulfur compounds in wasabi, horseradish and black mustard hydrolysates by gas chromatography with FPD

Peak No.	2	3	4	5	6	7	8	15	11	12	13	14
Wasabi	+++	+++	++	+++++	+++++	+++	++	-	+	±	++	±
Horseradish	±	++	±	+++++	+++++	++	+	-	++	+++++	-	-
Black mustard	±	++	±	+++++	+++++	-	-	++	++	++	++	-

+++++: 10² places, ++++: 10 places, +++: 1 places, ++: 10⁻¹ places, +: under 10⁻² places, ±: detectable, -: not detectable. Other notations are the same as in Table 1.

Table 3 Calculating equations of allyl and β -phenethyl isothiocyanate contents by gas chromatography with FPD

Allyl isothiocyanate	β -Phenethyl isothiocyanate
$y = 189.7 x^{1.185}$	$y = 818.8 x^{1.645}$
$r^2 = 0.990$	$r^2 = 0.999$

X is standard allyl or β -phenethyl isothiocyanate content, y is peak area ratio of isothiocyanate (allyl or β -phenethyl)/that of internal standard (phenyl isothiocyanate), and r^2 is a coefficient of correlation.

Table 4 Allyl and β -phenethyl isothiocyanate contents in wasabi, horseradish and black mustard

Material		Isothiocyanate, % (w/w)		(b/a) $\times 100$
		Allyl (a)	β -Phenethyl (b)	
Wasabi	A	0.9953	0	0
	B	1.0213	0	0
	C	0.9293	0.0039	0.420
	D	0.8943	0	0
	E	0.9521	0.0024	0.252
		0.9585 ± 0.0454	0.0013 ± 0.0018	0.134 ± 0.194
Horseradish	F	0.9665	0.2303	23.82
	G	0.8937	0.1802	20.16
	H	0.8600	0.1335	15.52
	I	0.8930	0.1062	11.89
	J	0.7247	0.1278	17.63
	K	0.7557	0.1703	22.53
	L	0.7904	0.1384	17.51
	M	0.8721	0.1908	21.88
	N	1.0654	0.1198	11.24
	O	0.8890	0.0866	9.74
		0.8711 ± 0.1000	0.1484 ± 0.0437	17.19 ± 5.004
Black mustard	P	1.0915	0.0098	0.898
	Q	1.1597	0.0071	0.616
	R	1.0710	0.0054	0.504
	S	1.0193	0.0054	0.530
	T	0.9900	0.0053	0.535
	U	1.0400	0.0065	0.625
	V	1.0449	0.0075	0.718
	W	1.0044	0.0078	0.777
	X	0.9713	0.0063	0.531
	Y	0.9023	0.0048	0.531
		1.0294 ± 0.0905	0.0066 ± 0.0015	0.638 ± 0.127

Value which is multiplied calculating equation in Table 3 by dilution ratio of material gives isothiocyanate content in material hydrolysate. Other notations are the same as in Table 1.

ビ>セイヨウワサビの順となった。セイヨウワサビでは、昭和58年産（試料GおよびL）の含量が平均値と大差ないことから、貯蔵中の減少はほとんどないように思われる。

β -フェネチルからし油量は、セイヨウワサビが最も大で、平均値0.1484% (w/w) を示し、黒カラシが0.0066%、ワサビが小数3位%か0%であった。

アリルからし油量に対する β -フェネチルからし油量の比（百分率）は、セイヨウワサビでは平均値17.19%を示したが、黒カラシでは0.638%、ワサビでは0.134%を示した。

以上のように、三者の加水分解物中の揮発性含硫化合物の分布率には、それぞれ特徴があり、定量値のうち、 β -フェネチルからし油（No. 12）の含量に大差がある。これらの結果は、おろしワサビ含有辛味料中のワサビの混合割合、粉わさび中のホース粉と黒カラシ粉の混合割合の推定などに応用できるものと思われる。

要 約

FPDを用いるガスクロマトグラフィーにより、ワサビ、セイヨウワサビおよび黒カラシの加水分解物中の揮発性含硫化合物の比較を行い次の結果を得た。

(1) 内部標準物質として用いたフェニルからし油のピーク面積 (PA) に対する各含硫化合物の PA の比（分布率）は、アリルからし油が最大で、三者間にほとんど差はなかった。

(2) ワサビでは、*iso*-プロピルからし油、*sec*-ブチルからし油、*n*-ブチルからし油、4-ペンテニルからし油、5-ヘキセニルからし油および未知化合物 No. 13 と No. 14 が、他の二者に比べて分布率は大きく、とくに No. 13 および No. 14 が特有化合物として検出された。

(3) セイヨウワサビでは、 β -フェネチルからし油の分布率が、他の二者に比べて非常に大であることが認められた。また、中国産では3-ブテニルからし油と β -フェネチルからし油の分布率が、北海道産に比べて大であった。

(4) 黒カラシでは、未知化合物 No. 15 が特有化合物として検出された。

(5) アリルからし油量は、三者のいずれにも1.0% (w/w) 内外含有され、ほとんど差はなかったが、 β -フェネチルからし油量は三者で大差があった。アリルからし油量に対する β -フェネチルからし油量の比（百分率）は、セイヨウワサビが平均19.19%、黒カラシが0.638%、ワサビが0.134%の順であった。

終わりに臨み、実験を援助された川村芳幸、原繁裕、宮崎由美、吉村昌克の諸氏に深謝する。

文 献

- 1) 小嶋 操・内田三夫・赤堀幸男：菓誌，**93**，453 (1973)。
- 2) 小嶋 操・浜田 浩・利光典子：日食工誌，**32**，368 (1985)。
- 3) 木島 勲・福沢佳子・今井慎一・伊奈昭夫：日食工誌，**27**，591 (1980)。
- 4) 小嶋 操・浜田 浩・山下美由紀：日食工誌，**29**，232 (1982)。
- 5) 小嶋 操・浜田 浩・利光典子：日食工誌，**32**，886 (1985)。
- 6) 未発表。
- 7) 小嶋 操・浜田 浩・利光典子：日食工誌，**33**，155 (1986)。

(昭和60年10月8日受理)