γ 線照射タマネギの保存中における香気変化

小林彰夫*・板垣里絵子*[▼]・時友裕紀子**
久保田紀久枝*

Changes of Aroma Character of Irradiated Onion during Storage

Akio KOBAYASHI*, Rieko ITAGAKI*, Yukiko TOKITOMO**
and Kikue KUBOTA*

*Laboratory of Food Chemistry, Ochanomizu University,
2-1-1, Ostuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112

**Department of Education, Yamanashi University,
4-4-37, Takeda, Kofu 400

γ -Ray irradiation of fresh onion is useful method to prevent sprouting during storage. WHO/FAO have approved of 0.15 kGy irradiation to fresh onion for this purpose. Aiming at the wholesomeness of food irradiation, we tried to compare the aroma constituents of irradiated onion during storage. Irradiated onions (0.2, 5.0 kGy) were stored for 3 months and their aroma characters were assayed at regular intervals by head space vapor analysis with a thermal desorption cold trap (TCT) injection system. The chemical structures of twenty two compounds were identified or estimated. The gas chromatograms (GC) obtained from the onions irradiated at a dose of 0.2 kGy were almost the same as those of non-irradiated onion during all the stages of 3 months storage. The onions irradiated at a dose of 5.0 kGy showed higher contents of disulfides and trisulfide on their GC. The similarities among GC patterns obtained from all these samples were calculated using 44 peaks strength commonly appearing on each GCs as respective variables for mathematical treatment. The result showed that GC patterns of 0.2 kGy irradiated samples were almost similar to those of non-irradiated ones quantitatively. However, similarities between 0.2 kGy and 0.5 kGy irradiated samples were lower than those between non- and 0.2 kGy irradiated onions. These results suggest that under the permitted irradiation, fresh onion does not show any changes in the aroma constituents which are the most unstable flavor components in onion. (Received Feb. 2, 1994)

生鮮食品を照射する際の実用線量は、発芽抑制や殺菌などの目的を達成する線量であることは勿論であるが、同時に異臭の発生、組織の軟化など好ましくない変化を起こさない範囲とのバランスで定められる。

タマネギの発芽抑制は実用的にも利用価値の高いものと期待されているが、実用線量は0.05~0.15 kGyの低線量である¹⁾。既に西村ら²⁾はタマネギに0.07~7 kGyの広い範囲にわたる γ 線照射を行ない、その後の保存中にお

ける風味変化を調べているが、揮発性成分、特に催涙性成分について当時の分析においては不十分であり、かつ実用的な低線量照射での健全性あるいは風味変化については、再調査の必要があると考えられる。我々は³⁾タマネギのヘッドスペースガスを、TCT (Thermal Desorption Cold Trap) 注入システムにより直接ガスクロマトグラフに注入して分析を行なうことにより、タマネギ中の不安定な含硫香気成分を変化させずに分析が行なえる

* 御茶の水女子大学生生活科学部 (〒112 東京都文京区大塚 2-1-1)

** 山梨大学教育学部 (〒400 甲府市武田 4-4-37)

▼ 現職 株式会社東芝愛知工場 (〒489 愛知県瀬戸市穴田町 991)

ことを既に報告している。本法を保存中の照射タマネギに応用し、その香気成分の変化を比較することにより食品照射の健全性について検討を行なった。

実験方法

1. 試料

山梨大学農場にて収穫されたタマネギ (*Allium cepa* L. 栽培品種名タキイ-OP) を用いた。一個の平均重量は約 200 g であった。

2. γ 線照射条件

タマネギはボール箱 (370×310×270 mm) 詰めのまま、日本アイソトープ協会甲賀研究所において⁶⁰Co- γ 線照射を行なった。照射条件は以下の通りである。

照射方法：コンベア照射 (固定照射)、線量測定法：アラニン線量法、吸収線量 (以下線量と略す)：0.2 kGy または 5.0 kGy、実験目的に応じて設定した。

3. 保存期間

風通しの良い室内に常温で3カ月間保存した。標準試料 (非照射試料) も同様に保存し、随時分析に供した。

4. 揮発性成分の捕集とガスクロマトグラフィー (GC)

分析：クロンパック社製 Thermal Desorption Cold Trap Injector (TCT) を付したガスクロマトグラフにより前報³⁾と同様に分析した。すなわち、すりおろしたタマネギ 15 g の上部空間ガス (Head Space Vapor) を吸着管に充填した Tenax TA に直接通気し、吸着させた後、TCT 注入器によって熱脱着、低温濃縮 (Cryofocusing)、スプリットレス GC 注入を自動的に行なうものである。その他の GC 分析条件は以下の通りである。カラム：CP-Wax 52CB (PEG20M) 50 m×0.25 mm i.d.、オープン温度：40℃ (10 分間)–5℃/min 昇温–180℃、キャリアガス：ヘリウム 1.0 ml/min、検出法：HITACHI G-3000：FID 又は Hewlett Packard 5790A：MSD。

5. 化合物の同定

GC 上の保持時間を標準物質と比較し、GC-MS より得られたスペクトルを文献値³⁾および標準物質との一致により確認した。

実験方法および考察

1. 香気組成の変化

タマネギの HSV 分析を行なう際、スライスにするか、すりおろして行なうかは、香気の発生に関連して第一に考慮すべき問題である。YAGAMI ら⁴⁾はカットおよびホ

モゲナイズしたタマネギの GC による HSV 分析において大きな差異を認め、後者に水素化ホウ素ナトリウムを加えて処理した場合には、カット HSV と似たパターンを示し、タマネギの特徴ある香気も強まったと報告している。我々は前報³⁾において TCT による GC 分析においてもカットとすりおろしたタマネギ間で明らかな組成の違いを見いだしたが、スライスでは、カットの形状によって均一な HSV 濃度が得られないこと、すりおろしによって 2-Methyl-2-pentenal および催涙物質である Thiopropanal-S-oxide が主要成分となることから、均一かつフレッシュな香気状態はすりおろしたタマネギの HSV においてよく現れていると考え、実験にはすりおろしたタマネギにおける HSV 分析を一貫して採用した。図 1 に 0.2 kGy および 5 kGy 照射後 5 週間保存したタマネギの HSV-GC パターンを示した。GC-MS 分析結果および KI 値を非照射タマネギのデータ³⁾と比較することにより 18 種の化合物を同定あるいは推定し、その結果を表 1 にまとめた。このうち非含硫化合物はピーク No. 3 の 2-methyl-2-pentenal のみであり、これは

図 1 照射後 5 週間保存のタマネギのヘッドスペースガス成分組成のガスクロマトグラム

a) 0.2 kGy 照射 b) 5.0 kGy 照射

thiopropional-S-oxide の分解により生じた propanal が 2 分子縮合したものと考えられる⁴⁾。

線量の相違による保存タマネギの香気変化を調べるため未照射 (保存期間 0) と 5 週間保存後の 0.2 kGy 照射および 5.0 kGy 照射の各成分組成の変化を比較した。各ピーク面積のしめる%値を比較してみると (表 1), 0.2 kGy では未照射と大きな変化は認められないが, 異なる照射タマネギ間ではふたつの主要ピーク, 2-methyl-2-pentanal と thiopropional-S-oxide が, 5 kGy で著しく減少し各種の disulfide, trisulfide 類が後者で増加する傾向が認められた。この傾向はカットしたタマネギとすりおろしたタマネギ内の変化と似ている。さらに 5 kGy 照射は実用線量をはるかに越える線量であって, 3 カ月の長期保存で, 5 kGy のみが組織の崩壊が起こり分析不能となったことから, この間の線量において何らか

の組織の変化が起こり, そのため香気前駆体である alkyl or alkenyl-L-cystein sulfoxide の酵素的変化が促進されたものと考えた。この点については次報でデータを示して議論する予定である。

KALLIO ら⁵⁾ は, タマネギの HSV-GC 分析で 3-ethyl-1,2-dithi-4-ene および 3-ethyl-1,2-dithi-5-ene の構造を推定しタマネギ中の 1-propenyl propylthiosulfinate より非酵素的に形成されたものとしている。図 1 のピーク No. 14, 15, 16 の MS は文献値とよく一致し MW146 を示すことから, 上記ふたつの dithiene に加え開環構造の diallyl disulfide が No. 16 として現れているものと推定した。

ピーク No. 21~24 についても MS 上強い分子イオンピーク $m/z=180$ を示し S 原子 3 個を持つことから propyl propenyl trisulfide の異性体と推定した。KI 値

表 1 照射タマネギヘッドスペースガス中に推定, 同定された化合物

Peak No.	KI	Compound	Peak					
			0 day			after 5 weeks		
			0 kGy	0.2 kGy	5.0 kGy	0 kGy	0.2 kGy	5.0 kGy
1	814	propanethiol	11.48	9.12	13.28	0.10	0.94	10.73
2	1077	dimethyl disulfide	1.26	0.84	0.70	1.26	0.62	0.15
3	1145	2-methyl-2-pentenal	17.77	28.09	53.73	25.54	28.77	4.75
4	1158	2, 4-dimethylthiophene	0.32	0.30	0.77	0.27	0.21	0.09
5	1187	methyl propyl disulfide	0.52	0.14	0.68	0.62	0.43	9.64
6	1207	thiopropional S-oxide	19.82	27.67	10.92	28.18	30.13	18.87
7	1119	3, 4-dimethylthiophene	—	—	—	—	4.33	6.17
8	1226	methyl-(Z)-propyl disulfide	7.54	7.66	3.21	7.83	6.37	2.06
9	1233	allyl methyl disulfide		0.03	0.13	0.57	0.06	0.24
10	1237	methyl-(E)-propyl disulfide	7.30	6.51	3.57	8.83	6.30	1.80
11	1320	dipropyl disulfide	9.95	2.96	2.92	4.87	5.08	6.90
12	1352	(Z)-propenyl propyl disulfide	1.18	0.23	0.54	0.62	0.80	2.88
13	1383	(E)-propenyl propyl disulfide	8.30	1.02	1.70	1.76	5.81	8.50
14	1416	3-ethyl-1, 2-dithi-4-ene	0.04	0.04	0.05	0.24	0.13	0.18
15	1434	3-ethyl-1, 2-dithi-5-ene	0.07	0.11	0.09	0.28	0.10	0.42
16	1451	diallyl disulfide	0.15	0.14	0.35	0.56	0.29	0.21
17	1473	methyl propyl trisulfide	0.18	0.17	0.16	0.65	0.26	0.44
18	1519	methyl propenyl trisulfide	2.03	1.89	0.84	3.92	3.35	0.55
19	—	unknown	1.55	1.36	1.40	0.72	0.14	1.85
20	1613	dipropyl trisulfide	1.01	0.29	0.26	0.63	0.78	0.47
21	1690	allyl propyl trisulfide	5.37	4.83	2.10	2.05	1.39	3.29
22	—	unknown ($M^+ 180$)	0.60	0.49	0.30	0.47	0.64	1.22
23	1725	(Z)-propenyl propyl trisulfide	0.39	0.38	0.26	0.67	0.50	0.52
24	1746	(E)-propenyl propyl trisulfide	0.92	0.92	0.69	1.08	1.46	1.53

図 2 タマネギ香気ガスクロマトグラムパターンの類似率計算に用いた 44 本のピーク
ガスクロマトグラムは、0.2 kGy 照射直後の試料

表 2 照射タマネギ保存中における香気成分のガスクロマトグラムパターンの類似率

	kGy	0 day			2 weeks			5 weeks			3 months	
		0	0.2	5	0	0.2	5	0	0.2	5	0	0.2
0 day	0	0.9857										
	0.2	0.7428										
	5		0.8225									
2 weeks	0	0.9652	0.9352	0.6829								
	0.2	0.9260	0.9208	0.7262	0.9672							
	5	0.7942	0.8365	0.8461	0.7111	0.6571						
5 weeks	0	0.8798	0.9091	0.7190	0.8806	0.9465	0.6704					
	0.2	0.8924	0.9268	0.7586	0.8730	0.9433	0.6728	0.9916				
	5	0.8134	0.7615	0.4005	0.8393	0.8110	0.3984	0.7322	0.7410			
3 months	0	0.9022	0.9405	0.7777	0.8525	0.9113	0.6947	0.9688	0.9897	0.7369		
	0.2	0.8853	0.9042	0.6300	0.7860	0.7800	0.6819	0.8332	0.8604	0.7400	0.8859	

より No. 21 を allyl propyl trisulfide, No. 23, 24 を propenyl propyl trisulfide の二重結合に関する異性体と推定したが No. 22 は不明である。

2. 線量、保存期間の変化における GC パターンの比較

照射タマネギの保存中における香気変化を全体像として把握するために、香気 GC パターンを数値化して比較した。

線量は 0, 0.2, 5.0 kGy とし、0, 2, 5 週後および 3 カ月後にサンプリングを行なった。但し前述したように

5.0 kGy では 3 カ月の保存に耐えなかったためこれは除外した。

HSV-GC はそれぞれ 2 回行ない、GC 上共通する 44 本のピークを選んだ。図 2 に 0.2 kGy 照射 0 週の GC 上で選択されたピーク番号を示した。44 本のピーク強度は、各ピーク面積/総ピーク面積を計算し 2 回の平均値を求めて、これを変数とし、以下の式で求められる類似率⁶⁾を計算し表 2 に示した。

$S_{(A,B)}$: GC パターン A および B の類似率

$$S_{(A,B)} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{44} a_i b_i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{44} a_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^{44} b_i^2}}$$

但し, a_i , b_i は GC A, B 上 i 番目のピーク変数である。

表 2 から線量, 保存期間を異にする各試料間のパターン類似率を比較検討すると GC パターン全体の変化は, 前節で定性的に行った個々の主要ピークの変化と同様の傾向を示していることが明かとなった。すなわち, 非照射と 0.2 kGy 照射では, 3 カ月保存においても 0.9405 と高い類似率を示し, GC パターンから見るかぎり, 両者に差異は認められない。また非照射の保存 0 day と 3 カ月保存間の類似率 0.9022 と 0.2 kGy 照射の同じ保存期間における類似率 0.9042 から実用線量照射条件のタマネギは非照射のものと香気形成のパターンは全く変わらないと結論づけられる。一方 5 kGy 照射試料は他の試料と比較的低い類似率を示すと共に, 同一サンプルの保存中における変化も他に比べ大きいことが分かる。

0.2 kGy というタマネギ照射の実用線量の上限においても, 3 カ月の保存で, もっとも変化を受けやすい香気組成に変化が見られなかったことは, 食品の健全性の面からも重要であると思われる。

要 約

タマネギを 0.2 kGy, 5.0 kGy で照射後, 保存して一定期間後の香気組成について非照射試料と比較検討した。

香気組成の分析は TCT 法により, Head Space Vapor を直接ガスクロマトグラフィーに注入し分析した。各化合物は GC による KI 値, GC-MS によるスペクトル解析により行ない, 23 種を同定および推定した。

主要成分の変化は, 0.2 kGy 照射, 3 週間保存においても認められず, 5.0 kGy では催涙成分 thiopropanal S-oxide と 2-methyl-2-pentanal の減少と di- および tri-sulfide 類の増加が見られた。

3 カ月間の保存においても非照射と 0.2 kGy 照射の GC パターンと類似率は極めて高く, ほとんど 0.9 以上の値となったが, 5 kGy 照射では他試料との比較, 保存期間において, 前者に比べ低い値を示した。

この研究の一部は(財)日本アイソトープ協会食品照射研究委員会の援助により行われた。本報告の一部は同委員会研究成果最終報告書⁷⁾に記載されていることを併記して謝意を表します。

また研究の遂行にあたり常時, ご援助とご助言を賜った食品照射研究委員会委員長松山晃先生に心から感謝致します。

文 献

- 1) WHO/FAO 林 徹訳: 食品照射, 初版(株)光琳 東京 p.28 (1989).
- 2) NISHIMURA, H., ASAH, A., FUJIWARA, K., MIZUTANI, J. and OBATA, Y.: *Agric. Biol. Chem.* **35**, 1831 (1971).
- 3) TOKITOMO, Y. and KOBAYASHI, A.: *Biosci. Biotech. Biochem.* **56**, 1865 (1992).
- 4) YAGAMI, M., KAWAKISHI, S. and NAMIKI, M.: *Agric. Biol. Chem.* **44**, 2533 (1980).
- 5) KALLIO, H. and SALORINNE, L.: *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1560 (1990).
- 6) 相島鐵郎: ケモメトリックス 第 1 版(丸善, 東京) p.84 (1992).
- 7) 食品照射研究委員会: 研究成果最終報告書, p.99 (日本アイソトープ協会, 東京) (1992).

(平成 6 年 2 月 2 日受理)