

イソチオシアネート類によるカットキャベツの褐変防止とエチレン生成阻害

誌名	園藝學會雜誌
ISSN	00137626
著者	矢野, 昌充 西條, 了康 太田, 保夫
巻/号	55巻2号
掲載ページ	p. 194-198
発行年月	1986年9月

イソチオシアネート類によるカットキャベツの 褐変防止とエチレン生成阻害¹

矢野昌充・西條了康・太田保夫
野菜試験場 514-23 三重県安芸郡安濃町

Inhibition of Browning and Ethylene Production in Shredded Cabbage by Isothiocyanates

Masamichi YANO, Ryoyasu SAIJO and Yasuo OTA
Vegetable and Ornamental Crops Research Station, Ano, Age, Mie 514-23

Summary

In recent years, there has been a rapid increase in the demand for shredded vegetables. Optimum techniques for preserving such vegetables, however, have not yet been established.

Browning is a major problem for the preservation of shredded cabbage. The study was attempted to find an effective way to prevent it from browning.

1. Differences in browning, ethylene production and allyl isothiocyanate (AITC) concentration in shredded cabbage were investigated among 10 cultivars of cabbages. Cultivars 'Ginryoku' and 'Shikidori' showing a slight browning (less than 4 in $\Delta E(\text{Lab})$) 24 hours after shredding, produced a small amount of ethylene (less than $0.9 \text{ nl} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) and contained a large amount of AITC (more than $3 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ F.W.). In contrast, 'Akimakichuwase 2', 'Shin A go', 'Shutoku', 'Derishasu', 'Shinkashu', 'Kandori 1', 'Shuki' and 'Koshinohikari' showed an intense browning (more than 9 in $\Delta E(\text{Lab})$), produced a large amount of ethylene (more than $2.3 \text{ nl} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) and contained a small amount of AITC (less than $1.2 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ F.W.).

2. Exogenously supplied AITC inhibited browning, ethylene production and respiration in shredded cabbage.

3. Isothiocyanates, such as ethyl, butyl, phenyl, benzyl, and cyclohexyl isothiocyanates, were found to have the same effects as allyl isothiocyanate on inhibition of browning, ethylene production and respiration, except that cyclohexyl isothiocyanate did not inhibit browning.

緒 言

近年、野菜類の流通過程では調理が簡便ですぐ利用できるように、洗浄して切り刻んだ新鮮野菜（以下カット野菜と呼ぶ）が出回っている(2)。このカット野菜は、調理労力が軽減される、調理くずが出ない、輸送コストが軽減されるなどの利点もあるが反面、切断面の褐変、萎凋、異臭の発生など品質が劣化しやすい欠点がある。

カット野菜の品質保持方法は、主としてレタス・キャベツを対象にして研究されており、切断方法の改善、水洗及び脱水処理、包装資材の選択、脱気処理等が有効とされている(1, 5)。このような加工技術や保存技術の改

善の外、原料として、加工適性に優れた品種を用いることによっても、カット野菜の日持ちを向上させることが可能と思われるが、この種の研究はほとんど行われていない。

筆者らは、カット野菜として重要な品目の一つであるキャベツの切断後の日持ちについて研究を進め、カットキャベツの主要な品質劣化要因である切断後の褐変について品種間差異のあることを見出した。また、カットキャベツの褐変の品種間差異は、キャベツの主要な辛味成分であるアリルイソチオシアネート (AITC) 含量と密接な関係のあることを見出した。さらに、AITC と他のイソチオシアネート類がカットキャベツのエチレン生

¹ 1985年11月1日 受理

成・呼吸量に及ぼす影響についても検討を行った。

材料及び方法

実験1 カットキャベツの褐変, エチレン生成, 呼吸量の変化について

野菜試験場で 1985 年 3 月に播種し, 6 月に収穫した 10 品種のキャベツを供試した。キャベツは 1 試験区当たり 3~5 個体をフードスライサー (大栄製作所製) を用いて 1×1mm 幅に切断した。次に, その 10g を容量 144 ml の三角フラスコに入れ, ダブルゴム栓で密封し, 20°C の暗所に置き, 6 時間後に注射器でガスを採取し, エチレン生成量と呼吸量を測定した。褐変程度の測定には, エチレン生成量を測定した方法と同様に, 三角フラスコにサンプリングしたカットキャベツをパラフィルムで覆い, 20 個の針穴 (径 0.5 mm) をあけて 20°C の暗所に置いたものについて行った。

1) 褐変程度の測定

河野らの方法(5)に準じて測定した。既に凍結乾燥した試料を 80% エタノール中で粉碎し, ろ過後, 残さを 99% エタノールで洗浄した。この試料を真空デシケーター内に置き減圧下でエタノールを除去し, クロロフィルを含まない乾燥試料を得た。ハンター色差計の測定窓口に石英ガラス (厚さ 1 mm) を置き, その上に微粉末状の試料を置いて測色した。褐変試料は未褐変試料に比べ, L は小さくなり, a は -2.0 前後で変化なく, b は +8.0 前後から +15.0 付近まで大きくなるのが予備的に確認されたので, 褐変の程度は切断直後の試料の測色値に対するハンター色差で表した。なお, ハンター色差は

$$\Delta E(\text{Lab}) = \sqrt{(L-L_0)^2 + (a-a_0)^2 + (b-b_0)^2}$$

(L_0, a_0, b_0 は切断直後のキャベツの測色値) の式により算出した。

2) エチレンの定量

ガスクロマトグラフィー (カラム, 活性アルミナの 3 mmφ×1.5 m; 検出器, FID; カラム温度, 50°C 定温) によって行い, キャベツ 1g, 1 時間当たりの発生量で表示した。

3) 呼吸量

生成した炭酸ガスをガスクロマトグラフィー (カラム, WG-100 の 3 mmφ×1.5 m; 検出器, TCD; カラム温度, 50°C 定温) によって測定し, キャベツ 1g, 1 時間当たりの放出量で表示した。

4) AITC の定量

伊藤らの方法(4)に準じて測定した。キャベツを 3 cm 角程度に刻み, 市販のジューサーでさく汁・ろ過し, 汁液を調製した。この汁液の 15 ml を, 内部標準のフェ

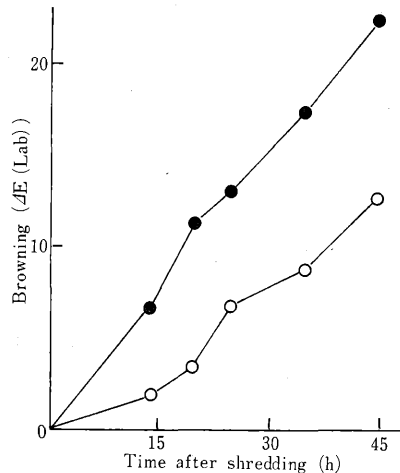


Fig. 1. Changes in browning of shredded cabbage.

○—○: cv. Ginryoku

●—●: cv. Shinkashu

Browning (Hunter color difference $\Delta E(\text{Lab})$) was determined as follows: Shredded cabbage was homogenized and washed with 80% ethanol to remove chlorophyll, and dried under vacuum. Hunter color difference of powdered cabbage was determined by means of formula

$$\Delta E = \sqrt{(L-L_0)^2 + (a-a_0)^2 + (b-b_0)^2}$$

The powdered sample prepared just after shredding was used as a control.

ニルイソチオシアネートとともに容量 20 ml のバイアルビンに入れ, 食塩飽和後, 100°C で 2 分間加熱し, ヘッドスペースガス 1 ml をガスクロマトグラフィー (カラム, Uniport HT 上に 5% PEG-HP を塗布; 検出器, FID; カラム温度 70°C→190°C, 4°C/分の昇温; キャリアガス, N₂ 40 ml/分) で測定した。

実験2 カットキャベツの褐変抑制に及ぼす AITC 及びその類縁化合物の影響

カットキャベツの褐変に及ぼす AITC の影響については, カットキャベツ 10g に対し AITC の 0, 20, 200, 400, 1000 ppm 溶液をそれぞれ 0.5 ml 加え, よく混合した後真空浸透処理した。類縁化合物の場合は 1000 ppm 溶液 (シニグリンは 4000 ppm, 完全に溶けない物質はけんだくして) を AITC と同様に処理した。

結果

1. カットキャベツの褐変とエチレン生成量の経時的变化

‘銀力’ と ‘新夏秋’ の 2 品種を用いて, 切断後の褐変程度を経時的に調べた結果を第 1 図に示した。2 品種とも調査した 45 時間内では褐変はほぼ直線的に進行したが, ‘銀力’ の褐変程度は ‘新夏秋’ のほぼ半分程度であ

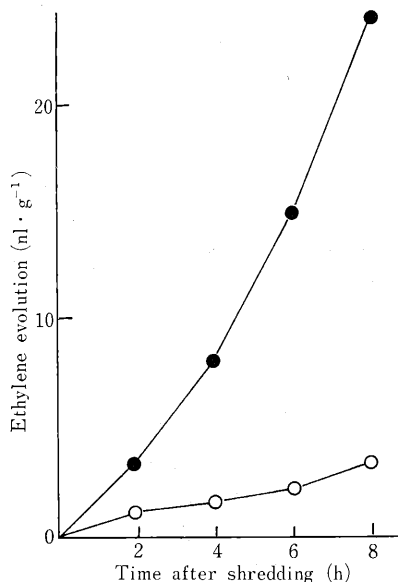


Fig. 2. Changes in ethylene production of shredded cabbage.

○—○: cv. Ginryoku
●—●: cv. Shinkashu

り、両者に著しい品種間差があることが認められた。

次に、両品種のエチレン生成量を比較したところ(第2図)、「銀力」のエチレン生成量は「新夏秋」に比べ極めて少ないことが判明した。以上の結果から、カットキャベツの褐変とエチレン生成量とは密接な関係のあることが示唆された。

2. カットキャベツの褐変, エチレン生成量, AITC含量の品種間差

次に、前述の2品種を含めて一般に流通しているキャベツの品種間差を調査した(第1表)。「銀力」・「四季穫」の2品種は24時間後の褐変程度 $\Delta E(\text{Lab})$ が4以下と小

さかったのに対し、「秋蒔中早生2号」・「新A号」・「秋徳」・「デリシャス」・「越のひかり」・「新夏秋」・「寒取1号」・「秋暉」は $\Delta E(\text{Lab})$ が9以上と大きかった。褐変の少なかった「銀力」など2品種はエチレン生成量が $0.9 \text{ nl} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下と少なく、AITC含量(組織が破壊された時ミロンナーゼで加水分解されて生成)は $3 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ F. W. 以上と多かった。一方、「秋蒔中早生2号」など8品種はエチレン生成量が $2.3 \text{ nl} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上と高く、AITC含量は $1.2 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ F. W. 以下と少なかった。

以上の結果から、辛味成分である AITC 含量の多い品種は、少ない品種に比べてエチレン生成が少なく、褐変しにくいことが示唆された。 $\Delta E(\text{Lab})$ 2~3程度では、肉眼的にみて褐変は非常にわずかであり、「銀力」・「四季穫」などは特に褐変の少ない品種と考えられた。

3. 外部から与えた AITC が褐変, エチレン生成量, 呼吸量に及ぼす影響

AITC と褐変しやすさの関係をさらに詳しく調べるため、カットキャベツに AITC を添加して、褐変などへの影響を調べた。第3図は AITC の添加量を変えてカットキャベツに加えた時の褐変・エチレン生成量・呼吸量の変化を褐変しやすい品種「秋暉」を用いて調べたものである。この結果によれば、カットキャベツ 100 g に対し、AITC を 2 mg 以上加えることにより褐変・エチレン生成量・呼吸量のすべてが抑えられた。添加量 2 mg 以上という値は第1表の AITC 含量の多い品種の AITC 含量とはほぼ一致しており、興味ある結果である。

4. イソチオシアネート類及び類縁化合物の作用性

AITC の構造のどの部分が褐変抑制に関係しているかを知るため、類縁化合物をカットキャベツに添加して、その作用性の有無を調べた(第2表)。その結果、調査したイソチオシアネート類は、シクロヘキシルイソチオン

Table 1. Differences in browning, ethylene production and AITC concentration among 10 cultivars of cabbages.

Cultivar	Browning ² ($\Delta E(\text{Lab})$)	Ethylene production ($\text{nl} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	AITC concentration ($\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ F. W.)
Ginryoku	2.69	0.7	3.20
Shikidori	3.93	0.9	4.27
Akimakichuwase 2	9.00	4.0	0.05
Shin A go	9.75	5.0	0.21
Shutoku	11.74	3.0	0.21
Derishasu	13.69	7.0	0.77
Koshinohikari	13.70	3.3	0.11
Shinkashu	15.14	4.1	0.02
Kandori 1	15.48	3.5	1.18
Shuki	16.38	2.3	0.43

² Determined 24 h after shredding.

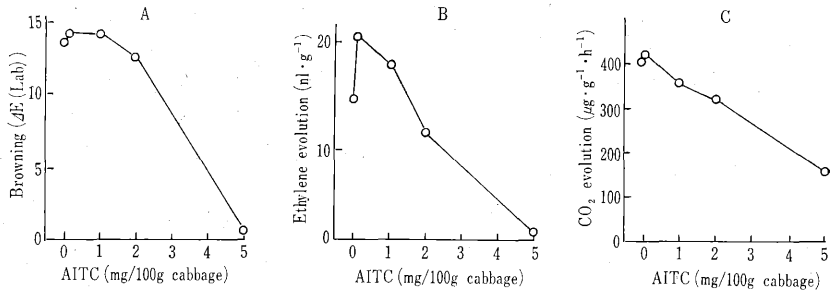


Fig. 3. Effect of exogenously supplied AITC on browning, ethylene production and respiration of shredded cabbage (cv. Shuki).
 A: browning determined 24 h after shredding.
 B: ethylene production measured 6 h after shredding.
 C: respiration measured 6 h after shredding.

Table 2. Inhibitions of browning, ethylene production and respiration by isothiocyanates and the related compounds.

Compounds [†]	Browning [‡] (% Inhibition)	Ethylene production (% Inhibition)	Respiration (% Inhibition)
Allyl isothiocyanate	84	94	84
Etyl isothiocyanate	—	96	70
Butyl isothiocyanate	44	41	16
Phenyl isothiocyanate	81	83	—
Benzyl isothiocyanate	79	72	20
Cyclohexyl isothiocyanate	0	35	16
Sinigrin	0	22	—
Allyl cyanide	0	2	—
Allyl thiourea	0	4	—
Pottasium thiocyanate	0	0	—
Methyl isocyanate	0	0	—

— Not determined.

[‡] The same one indicated in Table 1.

[†] Five mg of each compound except sinigrin were added to 100 g of shredded cabbage. In the case of sinigrin 20 mg were added.

アネートが褐変を抑制しなかったのを除いて、すべて褐変・エチレン生成量・呼吸量を抑制した。しかし、シアナイド・チオウレア・チオシアネ酸・イソシアネートにはこれらの作用は認められなかった。なお、AITCの生体内における前駆体であるシニグリンはエチレン生成にわずかな抑制作用を示した。

5. エチレンによるキャベツの褐変促進

次に、外部から与えたエチレン及びエチレン生成の前駆体のカットキャベツの褐変に対する影響を、褐変が弱く、エチレン生成量の少ない‘銀力’を用いて調べた(第3表)。エチレンとエチレン生成の直接前駆物質である1-アミノシクロプロパン-1-カルボン酸 (ACC) 添加で、わずかに褐変の促進が認められた。しかし、エチレン生成前駆物質であるメチオニン添加では、褐変促進効果は認められなかった。一方、体内に吸収された後に加水分解を受けエチレンを発生するエスレルには、明瞭な

Table 3. Effect of ethylene and its precursors on browning of shredded cabbage (cv. Ginryoku).

Compounds added	Ethylene concentration after 6h (ppm)	Browning [‡] ΔE (Lab)
None	0.4	5.40
Ethylene (500 ppm)	500.0	6.70
ACC [†] (5 mg/100 g cabbage)	2.1	6.23
Methionine (5 mg/100 g cabbage)	0.4	4.80
Ethrel (5 mg/100 g cabbage)	22.6	10.64

[‡] The same one indicated in Table 1.

[†] 1-Aminocyclopropane-1-carboxylic acid.

褐変促進効果が認められた。

考 察

カットキャベツの褐変に品種間差があることから、褐変の起こりにくい品種は辛味成分である AITC 含量が多く、褐変等に関与するエチレン生成は少ないことが見出された。また、カットキャベツに AITC を添加処理す

ることにより、エチレン生成量及び呼吸量を抑制し、褐変を防止することができた。本実験から AITC の作用性について、次のように推論できる。

キャベツが切断など組織の破壊を伴う傷害を受けると、生体内のシニグリン（アシルグルコシノレート）がグルコシノレートの加水分解酵素であるミロシナーゼの作用により AITC を生成する。一方、生成された AITC は、同様に傷害により促進されるエチレン生成(9)を何らかの機構により制御し、その生成量を抑えるものと考えられる。エチレンにはよく知られているように、ポリフェノールの生成促進とポリフェノールオキシダーゼの誘導などを行って、ポリフェノール酸化物（褐変物質）の形成に関与する(3,7)。したがって、AITC によるエチレン生成の抑制が褐変防止につながるものと考えられる。なお、第3表に示したように、AITC 含量が多く褐変しにくいキャベツ‘銀力’はエチレン処理によって褐変は促進されるが、顕著ではなかった。このことは、AITC がエチレン生成のみを特異的に抑制しているのではなく、エチレンの作用（例えば褐変に関連する酵素の誘導）をも抑制している可能性やエチレンとは無関係に還元物質(6)として直接褐変阻害に働いている可能性もあることを示している。

ベンジルイソチオシアネートが未成熟パパイア果実のエチレン生成を阻害することは既に報告されているが(8)、今回の実験で供試したすべてのイソチオシアネート類は、天然に含まれるエチレン生成のインヒビターであることを明らかにし、さらに本報ではエチレンの生合成抑制はイソチオシアネート基によること、イソチオシアネート類は呼吸及び褐変の抑制を伴っていることも明らかにした。

これらの実験結果はカットキャベツの鮮度保持に適用できると考えられる。すなわち、褐変の起こりにくい品種の選択によりカットキャベツの鮮度保持を容易にすること、またカットキャベツに直接 AITC 等を処理することにより鮮度保持を図ることが可能であることである。前者については‘銀力’・‘四季穫’など褐変しにくい品種を明らかにしたが、後者についてはエチレン生成抑制機構の解明とともにその実用化について実験中である。

摘 要

カットキャベツの最も重要な品質劣化要因である褐変を防止する効果的な方法を明らかにするため、褐変の品種間差及び褐変とエチレン生成・アシルイソチオシアネート(AITC)含量との関係について検討した。

1. カットキャベツの褐変、エチレン生成量、AITC 含量には品種間差があり、‘銀力’・‘四季穫’の2品種は切断24時間後の褐変が少なく($\Delta E(Lab)$ 4以下)、エチレン生成量は少なく($0.9 \text{ nl}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以下)、AITC 含量は多かった($3 \text{ mg}\cdot\text{100 g}^{-1}$ F. W. 以上)。一方、‘秋時中早生2号’・‘新A号’・‘秋徳’・‘デリシャス’・‘越のひかり’・‘新夏秋’・‘寒穫1号’・‘秋暉’の8品種は褐変が著しく($\Delta E(Lab)$ 9以上)、エチレン生成量は多く($2.3 \text{ nl}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上)、AITC 含量は少なかった($1.2 \text{ mg}\cdot\text{100 g}^{-1}$ F. W. 以下)。

2. 外部から与えた AITC (キャベツ 100 g に対し 2 mg) はカットキャベツの褐変、エチレン生成、呼吸を抑制した。

3. 褐変・エチレン生成・呼吸に対する抑制作用は、AITC 以外のイソチオシアネート類にもほぼ同様に認められたが、シクロヘキシルイソチオシアネートは褐変抑制作用を示さなかった。

引用文献

1. BOLIN, H. R., A. E. STAFFORD, A. D. KING and C. C. HUXSOLL. 1977. Factors affecting the storage stability of shredded lettuce. *J. Food Sci.* 42: 1319—1321.
2. 原田英生. 1982. 外食産業における野菜仕入れの現状と消費特性. *野菜季報.* 17: 8—14.
3. HYODO, H., H. KURODA and S. F. YANG. 1978. Induction of phenylalanine ammonia-lyase and increase in phenolics in lettuce leaves in relation to the development of russet spotting caused by ethylene. *Plant Physiol.* 62: 31—35.
4. ITOH, K., R. TOSHIDA, T. MIZUNO, M. KUDOH, S. NIKUNI and T. KARKI. 1984. Study on the contents of volatile isothiocyanate of cultivars of Brassica vegetables. *食総研報.* 45: 33—41.
5. 河野澄夫・小野寺武夫・早川 昭・川嶋浩二・岩元陸夫. 1984. カットキャベツの低温品質保持技術. *食総研報.* 45: 86—91.
6. 小嶋 操. 1982. ワサビの科学 (11). *農及園.* 57: 481—488.
7. 中林敏郎. 1977. 食品加工におけるポリフェノール成分の制御. *日食工誌.* 24: 530—538.
8. PATIL, S. S. and C. S. TANG. 1974. Inhibition of ethylene evolution in papaya pulp tissue by benzyl isothiocyanate. *Plant Physiol.* 53: 585—588.
9. YANG, S. F. and N. E. HOFFMAN. 1984. Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 35: 155—189.