

ブロッコリー栽培品種のメタンチオール発生量, S-メチル-L-システインスルホキシド含量およびC-Sリアーゼ活性

壇 和弘・永田雅靖・釘貫靖久・山下市二

農林水産省野菜・茶業試験場 514-2392 三重県安芸郡安濃町

Methanethiol Production, S-Methyl-L-cysteine Sulfoxide Content, and C-S Lyase Activity in Broccoli Cultivars, Cabbage and Chinese Cabbage

Kazuhiro Dan, Masayasu Nagata, Yasuhisa Kuginuki and Ichiji Yamashita

National Research Institute of Vegetables, Ornamental Plants and Tea, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Anjo, Aichi, Mie 514-2392

Summary

Productions of methanethiol, S-Methyl-L-cysteine sulfoxide (SMCSO) level and C-S lyase activities in flowers and leaves of broccoli (17 cultivars), cabbage and Chinese cabbage under anaerobic conditions were measured. Methanethiol production from flower buds was significantly higher ($p<0.01$) than that from leaves in cabbage, Chinese cabbage and broccoli. SMCSO content ($p<0.01$) and C-S lyase activity ($p<0.05$) were also significantly higher in flower buds than those in leaves. Among the 17 broccoli cultivars, levels of methanethiol in flower buds ranged from 1391 to 4302 $\mu\text{g/kg f.w.}$ under anaerobic conditions. The maximum level of SMCSO content and C-S lyase activity were nearly double the minimum within the broccoli cultivars.

Key Words: *Brassica*, C-S lyase, methanethiol, S-methyl-L-cysteine sulfoxide.

緒 言

これまでに、筆者ら (Dan ら, 1997b) は極端な低酸素・高二酸化炭素環境下ではブロッコリーから異臭が発生し、その異臭の主要な原因物質の一つとして含硫揮発性成分のメタンチオールを確認した。メタンチオールは *Brassica* 属の植物に存在する S-メチル-L-システインスルホキシド (SMCSO) を前駆物質とし、これと酵素 C-S リアーゼが反応することによって生成されると考えられている (Marks ら, 1992)。異臭の発生はブロッコリーの流通上品質劣化の一つの重要な要因である。さらに、異臭成分の発生が極めて少ない形質を有した品種を選定できれば、高品質なブロッコリーを供給する上での意義は大きい。このことから、本研究ではブロッコリーの栽培品種を中心に、嫌気条件下におけるメタンチオールの発生量、C-S リアーゼ活性および SMCSO 含量の違いを、キャベツやハクサイといった他の *Brassica* 属野菜との比較も含め調査した。

材料および方法

1. 植物材料

実験には、ブロッコリー (*Brassica oleracea* L. var. *italica* Plen.) 17 品種、キャベツ (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L.), ハクサイ (*Brassica campestris* L. ssp. *pekinensis* Rupr.) 各 1 品種を用い、実験圃場で慣行法に従って栽培した。部位別比較のためブロッコリーの葉部、キャベツ、ハクサイでは抽だい後の花蕾部も実験に供試した。

2. メタンチオール分析

収穫後直ちに試料 20 g を容積 300 mL のガラス瓶に入れ、瓶内の雰囲気をも 100 % 窒素で置換後密封し、20℃の恒温器内で 24 時間保存した。密封したガラス瓶内ヘッドスペースガス中のメタンチオールは前報 (Dan ら, 1997a) と同様にガスクロマトグラフで分析した。

3. SMCSO 分析

SMCSO の分析は前報 (Dan ら, 1998) と同様、蛍光検出器を用いた高速液体クロマトグラフで測定した。

4. C-S リアーゼ活性測定

C-S リアーゼの活性測定は前報 (Dan ら, 1998) と同様に行った。

1998 年 10 月 19 日 受付. 1998 年 11 月 10 日 受理.

Table 1. *S*-Methyl-L-cysteine sulfoxide content, *C*-S lyase activity and methanethiol production in flowers and leaves of broccoli, cabbage and Chinese cabbage kept under anaerobic conditions.

Vegetable	Cultivar	Plant part ^z	Methanethiol ^y ($\mu\text{g} / \text{kg f.w.}$)	<i>S</i> -Methyl-L-cysteine sulfoxide (mg / g f.w.)	<i>C</i> -S lyase activity ^x (units / g f.w.)
Broccoli	Haitsu	L	428 $\pm$ 245	0.40 $\pm$ 0.09	1.6 $\pm$ 0.17
		F	2267 $\pm$ 332	2.18 $\pm$ 0.23	6.0 $\pm$ 1.10
Cabbage	Matsunami	L	6.4 $\pm$ 0.2	0.75 $\pm$ 0.02	1.3 $\pm$ 0.15
		F	2608 $\pm$ 296	2.90 $\pm$ 0.32	5.2 $\pm$ 1.63
Chinese cabbage	Kuukai65	L	99 $\pm$ 35	0.18 $\pm$ 0.01	0.8 $\pm$ 0.11
		F	1143 $\pm$ 232	0.82 $\pm$ 0.04	1.4 $\pm$ 0.04

Values are means $\pm$ SE for n=3.

^z L, leaves; F, flower buds.

^y Samples were sealed in glass bottles with 100% N₂. The bottles were held at 20 °C.

After incubation for 24 hr, methanethiol in the headspace of the sealed bottles were analyzed.

^x One unit of enzyme activity produces 1 μmol pyruvate / min at 30 °C.

結果および考察

1. メタンチオール の発生と植物部位との関係

ブロッコリー、キャベツおよびハクサイを嫌気条件下に24時間保存した後のメタンチオールの発生量を第1表に示した。ブロッコリーの主な利用部位が花蕾部であるのに対し、キャベツ、ハクサイは葉部である。作物間での比較を行うために、キャベツ、ハクサイについては抽だい後の花蕾部についても、また、ブロッコリーについては葉部についても調査した。葉部に対する花蕾部からのメタンチオールの発生量はブロッコリーで約5倍、キャベツで約400倍、ハクサイで約11倍であり、いずれの作物においても葉部に比べ花蕾部からのメタンチオールの発生量は有意に多かった ($p < 0.01$)。また、葉部に対する花蕾部の SMCSO 含量はブロッコリーで約5.4倍、キャベツで約3.8倍、ハクサイで約4.5倍でありいずれの作物においても葉部に比べ花蕾部の SMCSO 含量は有意に多かった ($p < 0.01$) (第1表)。さらに、葉部に対する花蕾部の *C*-S リアゼ活性はブロッコリーで約3.7倍、キャベツで4倍、ハクサイで約1.7倍であり、いずれの作物においても葉部に比べ花蕾部の *C*-S リアゼ活性は有意に高かった ($p < 0.05$) (第1表)。

葉部に比べ、花蕾部からのメタンチオールの発生が顕著に多いという結果は、利用部位が花蕾部であるブロッコリーでは流通過程に雰囲気中のガス環境が極端な低酸素、高二酸化炭素条件になると、キャベツやハクサイに比べ異臭が発生しやすいことを示唆している。

2. ブロッコリー花蕾におけるメタンチオール発生の品種間差

供試したブロッコリー17品種において嫌気条件下における花蕾部からのメタンチオールの発生量が最も多かったのは‘スリーメイン’であり、最も少なかったのは‘しげもり’で‘スリーメイン’の約1/3の発生量であった (第2表)。花蕾部における SMCSO 含量が最も多かったのは

‘おおもり’であり、最も少なかったのは‘シャスター’で、‘おおもり’の約半分であった。*C*-S リアゼ活性が最も高かったのは‘スリーメイン’であり、最も低かったのは‘はなもり’および‘あつもり’で、‘スリーメイン’の約半分であった。キャベツ、ハクサイも含め花蕾部からのメタンチオールの発生量、SMCSO 含量、*C*-S リアゼ活性を比較するとハクサイからのメタンチオールの発生量が供試した材料の中で最も少なかった。キャベツはメタンチオールの発生量がやや多く、ブロッコリーで発生量が少なかったものより多かった。また、ハクサイは供試した材料の中で SMCSO 含量が最も少なく、*C*-S リアゼ活性も最も低かった。

嫌気条件下における花蕾部からのメタンチオールの発生量は実験に供試したブロッコリーの品種間で差が認められた (最高 4302 $\mu\text{g/kg f.w.}$, 最低 1391 $\mu\text{g/kg f.w.}$)。しかし、官能試験ではメタンチオールの発生量が最も少なかった‘しげもり’でも明らかな異臭として感じられた。一方、キャベツやハクサイの葉部ではブロッコリーの花蕾部に比べメタンチオールの発生量が極端に少なく、官能試験でもその差は明らかであった。ただし、キャベツの花蕾部からはブロッコリーと同程度のメタンチオールが発生しており、ハクサイでもブロッコリーで最も発生量が少なかった品種と同程度であった。

ブロッコリーの17品種において、嫌気条件下における花蕾部からのメタンチオールの発生量と *C*-S リアゼ活性や SMCSO 含量との間には有意な相関は認められなかった。メタンチオールの発生に最も大きく寄与する要因は SMCSO 含量と *C*-S リアゼ活性であると考えられるが、メタンチオールの発生にはこれら以外にも様々な要因が関与していると考えられる。メタンチオールの生成に関与するこれらの酵素と基質は健全な細胞内では本来別々の場所に局在している。そのため、メタンチオールが生成されるためには、まず嫌気条件下で生体膜の機能が低下し、それによって酵素と基質の局在性が喪失し、酵

Table 2. *S*-Methyl-L-cysteine sulfoxide content, *C*-*S* lyase activity and methanethiol production in flower buds of 17 broccoli cultivars kept under anaerobic conditions.

Cultivar	Methanethiol ² ($\mu\text{g} / \text{kg f.w.}$)	<i>S</i> -Methyl-L-cysteine sulfoxide (mg / g f.w.)	<i>C</i> - <i>S</i> lyase activity ² (units / g f.w.)
Haitsu	2267 $\pm$ 332	2.18 $\pm$ 0.23	6.0 $\pm$ 1.10
Hanamori	2186 $\pm$ 209	2.24 $\pm$ 0.26	3.8 $\pm$ 0.27
Syastar	4260 $\pm$ 1726	1.61 $\pm$ 0.03	4.9 $\pm$ 0.34
Atsumori	1835 $\pm$ 232	2.32 $\pm$ 0.12	3.8 $\pm$ 0.03
Grieire	1871 $\pm$ 142	1.73 $\pm$ 0.06	5.7 $\pm$ 0.49
Kairei	2273 $\pm$ 460	1.67 $\pm$ 0.16	5.6 $\pm$ 0.36
Tenrai	1813 $\pm$ 428	2.00 $\pm$ 0.25	4.3 $\pm$ 0.52
Pre-mode	1761 $\pm$ 654	1.82 $\pm$ 0.16	5.2 $\pm$ 0.92
Threemain	4302 $\pm$ 505	2.00 $\pm$ 0.18	7.6 $\pm$ 0.30
Oomori	3130 $\pm$ 657	3.18 $\pm$ 0.09	5.3 $\pm$ 0.64
Shigemori	1391 $\pm$ 142	2.62 $\pm$ 0.16	5.2 $\pm$ 0.28
Ryokutei	1745 $\pm$ 87	2.17 $\pm$ 0.22	6.0 $\pm$ 0.55
Greenbeauty	3159 $\pm$ 518	2.77 $\pm$ 0.11	6.7 $\pm$ 0.60
Tourei	1777 $\pm$ 64	2.49 $\pm$ 0.10	5.9 $\pm$ 0.10
Umemidori88	1607 $\pm$ 415	3.03 $\pm$ 0.40	6.8 $\pm$ 0.61
Greenveil	1610 $\pm$ 187	1.73 $\pm$ 0.25	5.7 $\pm$ 0.24
Endebar	1497 $\pm$ 151	2.24 $\pm$ 0.10	4.5 $\pm$ 0.22

Values are means $\pm$ SE for $n=3$.² Refer to Table 1.

素と基質が反応する必要がある (Dan ら, 1997b). このことから, メタンチオール生成には生体膜の損傷の受けやすさや嫌気条件に対する代謝応答の速さなどの要因も関与していると推察される. ブロッコリーの品種間で, メタンチ奥ールの発生量と *C*-*S* リアーゼ活性あるいは SMCSO 含量との間に高い相関が認められなかったのは, 酵素活性や基質含量以外の要因も影響しているためであろう.

本実験の結果より, 実験に供試したブロッコリー品種の中には嫌気条件下でメタンチ奥ールの発生が顕著に少ない品種は認められず, メタンチ奥ールの発生に関する遺伝的変異はあまり大きくないと思われた. また, *Brassica* 属野菜に共通して花蕾部ではメタンチ奥ールの発生量が多いので, 従来の育種によってメタンチ奥ールの発生能力が極めて低い品種を作出することは難しいと考えられる. このことから, ブロッコリーの流通過程で異臭, 特に含硫揮発性成分が発生する危険性を低減させるためには, 流通過程での温度管理, CA貯蔵や MA包装の雰囲気ガス制御, MA包装に用いる包装資材の改良など, 貯蔵および流通面での改善が現時点では最も重要であろう.

摘 要

ブロッコリー, キャベツ, ハクサイの葉部および花蕾部について嫌気条件下におけるメタンチ奥ールの発生量およびメタンチ奥ールの生成に関与する *S*-メチル-L-システインスルホキシド (SMCSO) 含量, *C*-*S* リアーゼ活性を測定した. いずれの作物でも, 葉部に比べ花蕾部から発生するメタンチオールは有意に多かった. また, 花蕾

部では SMCSO 含量および *C*-*S* リアーゼ活性ともに葉部に比べそれぞれ有意に高かった.

次に, ブロッコリー 17 品種において嫌気条件下における花蕾部からのメタンチ奥ールの発生量を調査した. メタンチ奥ールの発生量は, 最も少ないものと最も多いものでは約 3 倍の違いがあった. また, SMCSO 含量および *C*-*S* リアーゼ活性は, 最も値が大きいものと小さいものでは, それぞれ約 2 倍の違いがあった.

引用文献

- Dan, K., M. Nagata and I. Yamashita. 1997a. Methanethiol formation in disrupted tissue solution of fresh broccoli. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 66: 621-627.
- Dan, K., M. Nagata and I. Yamashita. 1998. Effects of pre-storage duration and storage temperatures on the formation of volatile sulfur compounds in broccoli under anaerobic conditions. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 67: 544-548.
- Dan, K., S. Todoriki, M. Nagata and I. Yamashita. 1997b. Formation of volatile sulfur compounds in broccoli stored under anaerobic condition. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 65: 867-875.
- Marks, H. S., J. A. Hilson, H. C. Leichtweis and G. S. Stoewsand. 1992. *S*-Methylcysteine sulfoxide in *Brassica* vegetables and formation of methyl methanethio-sulfinate from Brussels sprouts. J. Agric. Food Chem. 40: 2098-2101.