HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	道産有用資源ギョウジャニンニクの有効利用に関する研究
Author(s)	西村, 弘行; ハニイ, ウィジャヤ; 渡部, 賢二; 水谷, 純也
Citation	北海道大学農学部牧場研究報告, 13, 139-147
Issue Date	1988-01-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/48918
Type	bulletin (article)
File Information	13_139-147.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北大・牧場研究報告　13：139－147（1987）

——短　　報——

道産有用資源ギョウジャニンニクの有効利用に関する研究

西村　弘行，ハニイ・ウィジャヤ
渡部　賢二，水谷　純也
北海道大学農学部農芸化学科農薬化学講座

1．緒　　言

ギョウジャニンニク *Allium victorialis* L.（写真１）はユリ科ネギ属植物の一つとして，特徴的なフレーバー（香味）を持っている。北海道では昔から，アイヌネギあるいはキトピロなどと呼び親しまれ，酢味噌和えやおひたしなど郷土色豊かな山菜として広く知られて来た。しかしながら酪農家からは，このギョウジャニンニクは嫌われ者で，乳牛が食べると乳に独特の臭みが残り乳製品としての価値が失われる。そのため春に放牧する前，予めギョウジャニンニクを取り除く作業を行うとされている。牛の飼料と牛乳の味とは関係があり，ある乳業メーカーからも，「牛乳の消費拡大を計るため味の良い牛乳を生産したい。そのためにも一度ギョウジャニンニクを無臭化してから食べさせる方法はないか」という問い合わせがある。栄養や薬理効果を損うことなく無臭化する方法を確立することは，牛ならずとも人間の食糧としても大変重要な意味を持つ。

本報告では，ギョウジャニンニクの臭いはいったい何であり，健康食品と言われる薬理成分が何であるか，また加工食品としてどんなものが良く，道産資源としての将来性はどうなのかを展望してみたい。

2．ギョウジャニンニクの香気成分

ギョウジャニンニクの名は，植物学者牧野富太郎先生がつけられたそうで，修業僧すなわち行者たちが雪解けの頃山野での修業中こっそり食べたことから，このような名称になったようである。その分布地域は，北海道全域，東北北部，朝鮮半島，サハリン（旧樺太），カムチャッカ，東シベリアというように冷涼地帯に広く自生している。

これまで分析に用いたギョウジャニンニク資料は，主に北大附属牧場（静内町）にて採集を行った。採集後数時間以内に，－20℃以下のフリーザーで貯蔵し分析に供した。

新鮮なギョウジャニンニク茎葉部を室温でみじん切りにし，三口フラスコに入れた。マントル

ヒーターでフラスコ内の温度を約40～50℃に保ちながら，発生した香気成分を窒素ガスでイソペンタントラップに送り込み，イソペンタンでトラップされなかったものはさらにエーテルでトラップした。この間，イソペンタンおよびエーテルはドライアイスとエタノールによる寒剤にて冷却した（ヘッドスペースガス抽出）。

一方，新鮮なギョウジャニンニク茎葉部を室温でみじん切りにしてからジクロロメタンを加え，室温で2週間放置し分液漏斗でジクロロメタン層を分取した（直接溶媒抽出）。

以上2つの方法で抽出した揮発性成分のガスクロマトグラムを比較して図1に示した。それぞれのピークのマススペクトルによる解析および標準化合物のスペクトル比較より，表1に示したような香気成分が同定あるいは推定された。2つの方法のうち，前者のヘッドスペースガス抽出法（図1の下のクロマトグラム）の場合の方が，後者の直接溶媒抽出法（図1の上のクロマトグラム）の場合よりも，ギョウジャニンニク香気に由来する dimethyl disulfide（ピーク5，漬物臭），methyl allyl disulfide（ピーク17，ニラ臭），dially disulfide（ピーク39，ニンニク臭）などの成分が相対的に多かった。またギョウジャニンニクの特徴的な成分としては，1-propenyl 基を持つ disulfides（ピークNo. 16，18，34，38及び40）や trisulfides（ピークNo. 42及び44）で，これまで diallyl disulfide を主成分とするニンニクなどからは見い出されておらず，今回ギョウジャニンニクから diallyl disulfide（ピークNo. 39，ニンニク臭）と共に比較的量的に多く1-propenyl 基を持つ含硫化合物が見い出されたことは化学分類学の面から興味深いことである。[1,2]一方，これら含硫香気成分は酵素アリナーゼが含硫アミノ酸（S-alkyl-L-cysteine sulfoxides）に作用して生成されることが判っている。[3~5]

3．抗血栓作用物質の同定

Apitz-Castro[6,7]および Block[8,9]らはニンニクから抗血栓作用物質として vinyl-dithiin 類を単離，同定している。著者らは，ギョウジャニンニクより初めて抗血栓作用物質2種の vinyl-dithiins を単離した。そこで，それらの化学構造を，各種の機器分析によって同定を行った。

ギョウジャニンニクの茎葉部をみじん切りにし，ジクロロメタンで2週間抽出を行った。フロリジルカラム（エーテル—ペンタン）を用いてクロロフィルなどの色素を除去し，得られた0～5％のエーテル／ペンタン画分溶出液を濃縮した後に，エーテル—ヘキサン溶媒系で SiO_2 カラムクロマトによって各成分を分画し，TLC や GC–MS で抗血栓作用物質 vinyl-dithiin 類の存在を確認しながら，再クロマトおよび高速液体クロマトグラフィーによって単離した。

得られた2種の vinyl-dithiins の ^{1}H-^{1}H 2次元 NMR データをそれぞれ図2および図3に示した。IR（赤外線吸収スペクトル），MS（質量分析），NMR（核磁気共鳴）のデータより，それぞれ2種の化合物を，3-vinyl-4 *H*-1，2-dithiin（図2の構造）および2-vinyl-4 *H*-1，3-dithiin（図3の構造）であると同定した。さらに，これら2種の化合物の質量分析開裂機構（MS fragmentation）を詳細に検討した結果，それぞれ図4および図5に示したよう

に明らかになった。[2]これら開裂機構を，リンクドスキャン法によるメタステーブルイオン検出から立証したのは初めてである。

4．ギョウジャニンニクの加工利用

ギョウジャニンニク特有の香気成分や辛味成分および抗血栓作用物質などの薬理成分を生かした香辛料や調味料，さらに高次加工原料としての利用を考え，乾燥粉末化の条件を検討した。

乾燥条件は，凍結乾燥法，熱風乾燥法および遠赤外線乾燥法を用い，それぞれ乾燥ギョウジャニンニクを粉末化し真空パック（写真２）とした。その他の乾燥法として，マイクロ波による方法が知られているが，生産経費の面で高価であるため今回は行わなかった。

それぞれ乾燥粉末化したサンプルに，一定量の水を加え，残存酵素（アリナーゼ）を十分作用させた後（約２時間），塩化メチレンで抽出を行いガスクロマトグラフィーによって香気成分の変化を調べた。その結果，熱風乾燥法でも，①50℃，17時間，②70℃，６時間，③90℃，５時間，の条件で行ったところ，高温（70℃～90℃）の場合は，色調が，緑色からやや褐色に変化し，またギョウジャニンニクの香りもかなり低下した。一方低温（50℃）で乾燥したギョウジャニンニクの場合は，色調に少々変化が生じているものの，４ケ月間室温に貯蔵しても香気成分に大きな変化はなかった。さらに凍結乾燥や遠赤外線乾燥の場合は，鮮やかな緑色色調を持ち，水を加えてからの香気成分も新鮮なギョウジャニンニクの場合に近かった。

このようにして製造された乾燥粉末は，インスタント食品の薬味として利用したり，ビタミンB_1を含む肉製品や鶏卵などとの複合機能性食品として有効利用することができるであろう。

5．将　来　展　望

ギョウジャニンニクは北方系植物資源としては，食品素材や薬理効果を考慮に入れると価値が高く，加工法や薬理成分の検討を行うことにより実用に供せる資源である。しかしながら栽培技術が十分確立しておらず，農業的観点から野菜としての地位を得るにはしばらく時間を要する。現在，北大農学部果樹・蔬菜園芸学講座を中心にして，組織培養および種子繁殖について行っている。

本研究をすすめるに当り，ギョウジャニンニクの採集に御協力戴きました北大農学部附属牧場長の大杉次男教授に心から深謝致します。

参　考　文　献

1）Nishimura, H., Fujiwara, K., Mizutani, J. and Obata, Y., *J. Agric. Food Chem.*, 19, 992(1971).
2）Nishimura, H., Wijaya, C. H. and Mizutani, J., *J. Agric. Food Chem.*, 36, in press (1988).
3）Stoll, A. and Seebeck, E., *Helv. Clim. Acta*, 32, 197(1949).
4）Akashi, K., Nishimura, H. and Mizutani, J., *Agric. Biol. Chem.*, 39, 1507(1975).
5）水谷純也，田原哲士，西村弘行，「ネギ属植物のフレーバー」化学と生物，vol. 17，No. 12，pp. 814－

820(1979)
6) Apitz-Castro, R., Cabrera, S., Cruz, M. R. Ledezma, E. and Jain, M. K., *Thromb. Res.*, 32, 155 (1983).
7) Apitz-Castro, R., Escalante, J. Vargas, R. and Jain, M. K., *Thromb. Res.*, 42, 303(1986).
8) Block, E., Ahmad, S. Jain, M. K., Crecely, R. W., Apitz-Castro, R. and Cruz, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 8295(1984).
9) Block, E., Ahmad, S., Catalfamo, J. L., Jain, M. K. and Apitz-Castro, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7045(1986)

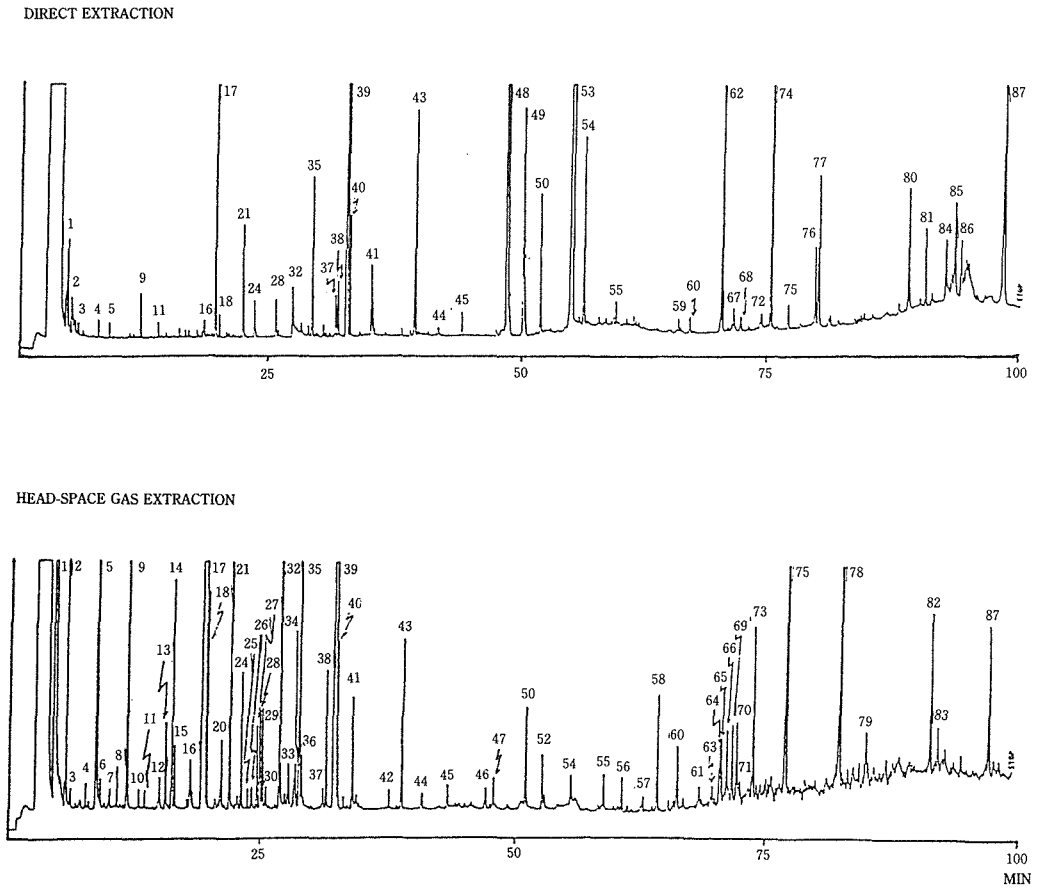

図1　ギョウジャニンニク香気成分のガスクロマトグラム
上：直接溶媒抽出，下：ヘッドスペースガス抽出

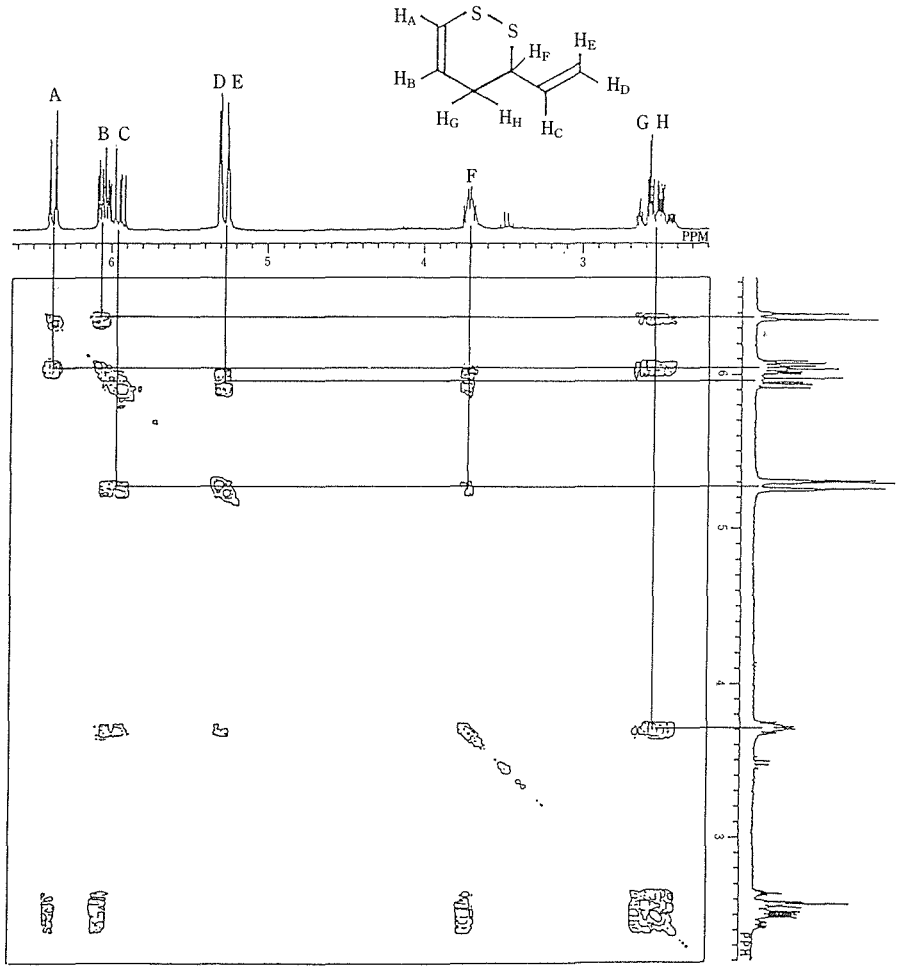

図2　ギョウジャニンニクより得られた 3 -vinyl-4*H*-1, 2-dithiin の ^{1}H-^{1}H 二次元 NMR

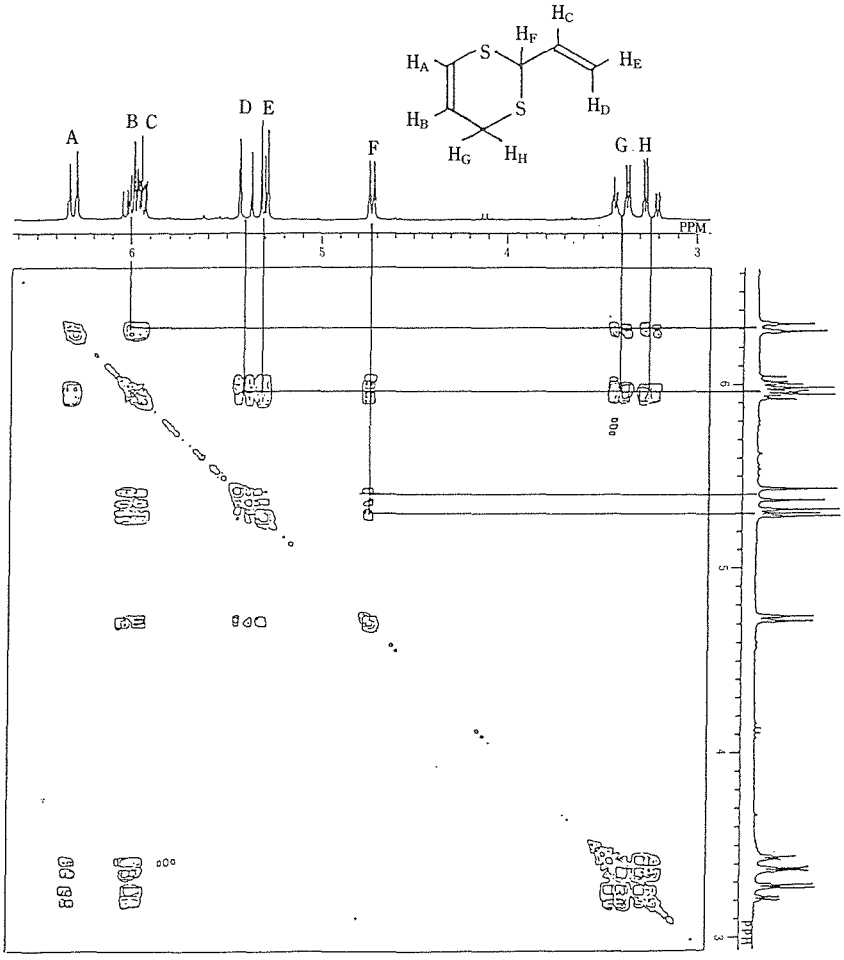

図3　ギョウジャニンニクより得られた2-vinyl-4*H*-1,3-dithiinの ^{1}H-^{1}H 二次元 NMR

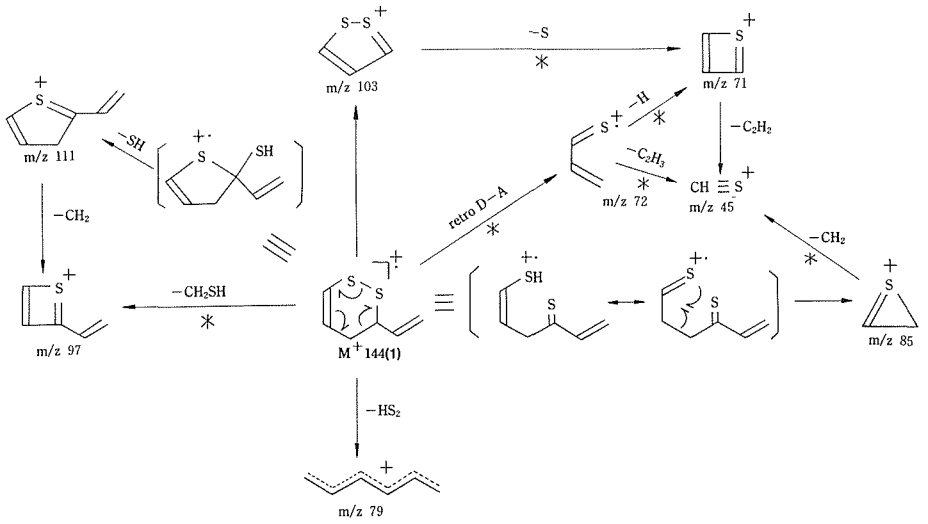

図4　3-vinyl-4*H*-1,2-dithiin の 質量分析開裂機構

＊　リンクドスキャン法によって観察されたメタステーブルイオン

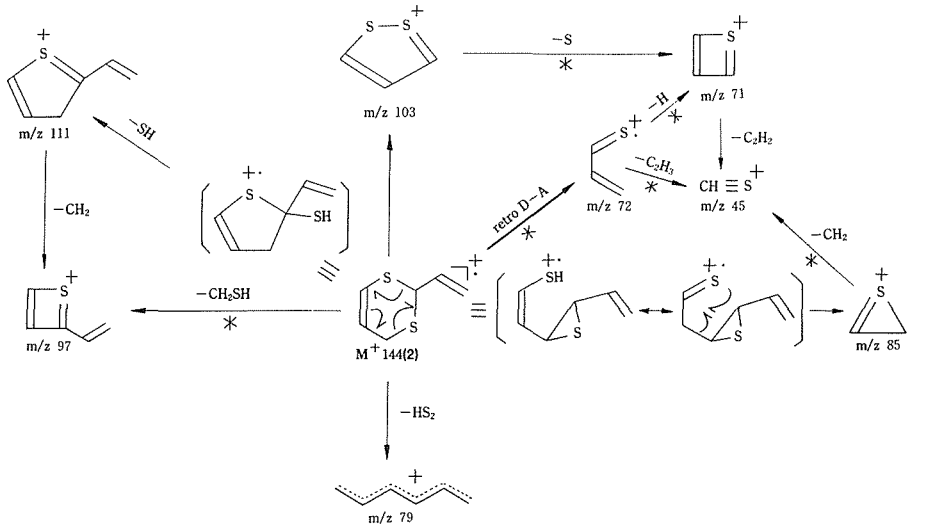

図5　2-vinyl-4*H*-1,3-dithiin の 質量分析開裂機構

＊　リンクドスキャン法によって観察されたメタステーブルイオン

表1　ギョウジャニンニク香気成分の同定

Peak no.	Compounds	Identification	Extraction
1	$CH_2=CHCH_2SH$ (M 74)	Ms, Rt, A	H, D
2	$CH_3SCH_2CH=CH_2$ (M^+88)	Ms, Rt, A	H, D
3	$CH_3COCH=CHCH_3$ (M^+84)	Ms, R, T	D, H
5	CH_3SSCH_3 (M^+94)	Ms, Rt, A	H, D
7	$CH_2=CHCH_2SCH_2CH_2CH_3$ (M^+116)	Ms, Rt, A	H
8	(M^+106)	Ms, T	H
9	$CH_2=CHCH_2SCH_2CH=CH_2$ (M^+114)	Ms, Rt, A	D, H
12	$CH_3CH=CHCH(OH)CH_3$ (M^+86)	Ms, R, T	H
13	M^+106	Ms, T	H
14	$CH_3CH_2CH=C(CH_3)CHO$ (M^+98)	Ms, Rt, A	H
15	$CH_3SSCH_2CH_2CH_3$ (M^+122)	Ms, Rt, A	H
16	$CH_3SSCH=CH\text{-}CH_3$, Cis (M^+120)	Ms, Rt, A	D, H
17	$CH_3SSCH_2CH=CH_2$ (M^+120)	Ms, Rt, A	D, H
18	$CH_3SSCH=CH\text{-}CH_3$, trans (M^+120)	Ms, Rt, A	D, H
20	M^+108	Ms, T	H
21	CH_3SSSCH_3 (M^+126)	Ms, Rt, A	D, H
24	M^+134	Ms, Rt, A	D, H
28	$CH_3CH_2CH_2SSCH_2CH_2CH_3$ (M^+150)	Ms, Rt, A	D, H
32	$CH_3SSO_2CH_3$ (M^+126)	Ms, Rt, A	D, H
34	$CH_3CH_2CH_2SSCH=CHCH_3$, cis (M^+148)	Ms, Rt, A	H
35	$CH_3CH_2CH_2SSCH_2CH=CH_2$ (M^+148)	Ms, Rt, A	D, H
38	$CH_3CH=CHSSCH=CHCH_3$, cis-cis or cis-trans (M^+146)	Ms, Rt, A	D, H
39	$CH_2=CHCH_2SSCH_2CH=CH_2$ (M^+146)	Ms, Rt, A	D, H
40	$CH_3CH=CHSSCH=CHCH_3$, trans-trans (M^+146)	Ms, Rt, A	D, H
41	$CH_3SSSCH_2CH_2CH_3$ (M^+154)	Ms, Rt, A	D, H
42	$CH_3SSSCH=CHCH_3$, cis (M^+152)	Ms, Rt, A	D, H
43	$CH_3SSSCH_2CH=CH_2$ (M^+152)	Ms, Rt, A	D, H
44	$CH_3SSSCH=CHCH_3$, trans (M^+152)	Ms, Rt, A	D, H
45	$CH_3SCH_2SSCH_3$ (M^+140)	Ms, T	D, H
48	$CH_2=CH$- (M^+144)	Ms, Rt, A	D
49	M^+146	Ms, Rt, A	D
50	$CH_2=CHCH_2SSSCH_2CH=CH_2$ (M^+178)	Ms, Rt, A	D, H
52	M^+167	Ms, T	H
53	$CH_2=CH$- (M^+144)	Ms, Rt, A	D
54	M^+166	Ms, T	D, H
62-87	MS fragmentation of polymeric hydrocarbons		

Ms=mass spectrometry ; Rt=gas chromatographic retention time; T=tentative; R=reference data; A=Authentic compound; H=head space; D=direct extraction.

写真1　山野に自生しているギョウジャニンニク

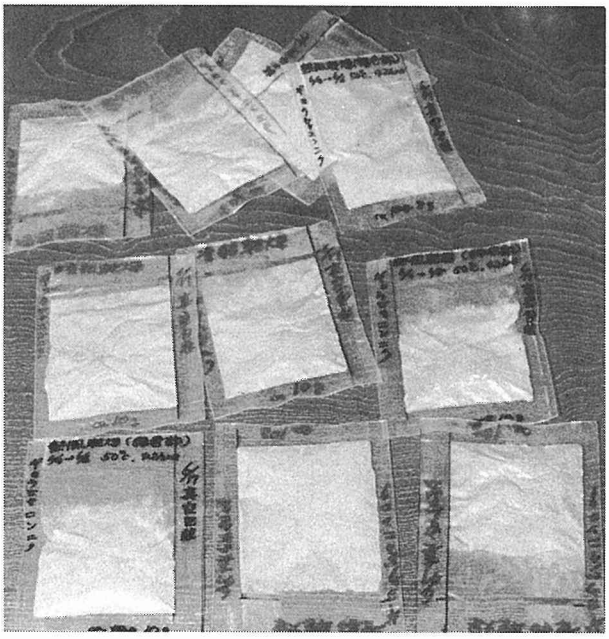

写真2　ギョウジャニンニクの乾燥粉末真空パック