

## ジャンボリーキのスルフィド生成に関わる成分の検索と同定

内田あゆみ<sup>\*,\*\*§</sup>, 荻原 淳<sup>\*</sup>, 熊谷日登美<sup>\*</sup>, 赤尾 真<sup>\*</sup>,  
松藤 寛<sup>\*</sup>, 櫻井英敏<sup>\*</sup>, 関口一郎<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> 日本大学生物資源科学部

<sup>\*\*</sup> (株)わだまんサイエンス

<sup>\*\*\*</sup> 大蔵製薬(株)

### Mechanisms of Sulfide Components Expression and Structural Determination of Substrate Precursor in Jumbo Leek (*Allium ampeloprasum* L.)

Ayumi Uchida<sup>\*,\*\*§</sup>, Jun Ogihara<sup>\*</sup>, Hitomi Kumagai<sup>\*</sup>, Makoto Akao<sup>\*</sup>,  
Hiroshi Matsufuji<sup>\*</sup>, Hidetoshi Sakurai<sup>\*</sup> and Ichiro Sekiguchi<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Nihon University, College of Bioresource Sciences, 1866 Kameino, Fujisawa, Kanagawa 252-8510

<sup>\*\*</sup> Wadaman Science Co., Ltd., 546 Karasumaoike Agaru, Nijoden-cho, Nakagyo-ku, Kyoto 04-0845

<sup>\*\*\*</sup> Oukura Pharmaceutical Co., Ltd., 27-8, Midoriichi-chome, Sumida-ku, Tokyo 130-0021

The characteristics of sulfide precursor/components in the bulb of *Allium ampeloprasum* L. (jumbo leek) were compared with those in other *Allium* species: *A. cepa* L. (onion), *A. sativum* L., and *A. ampeloprasum* L. (broadleaf wild leek). Sulfide components from jumbo leek were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) using spectral analysis. The contents of sulfides from jumbo leek were dimethyl disulfide (M-SS-M; 1.7 mg/kg wet wt), methyl propenyl disulfide (M-SS-Pe; 15.7 mg/kg), propyl propenyl disulfide (P-SS-Pe; 7.5 mg/kg), dimethyl trisulfide (M-SSS-M; 21.5 mg/kg), methyl propyl trisulfide (M-SSS-P; 10.0 mg/kg), and methyl propenyl trisulfide (M-SSS-Pe; 14.0 mg/kg). The composition of alk(en)yl cysteine sulfoxide (alk(en)yl CSO) from jumbo leek was S-methyl cysteine sulfoxide (MCSO; 4.1 ± 0.5 mg/kg wet wt), S-propyl cysteine sulfoxide (PCSO; 0.1 ± 0.3 mg/kg) and S-propenyl cysteine sulfoxide (PeCSO; 2.4 ± 0.4 mg/kg). The total content was the same as those of *A. cepa* L. and *A. ampeloprasum* L. Moreover, N-(γ-glutamyl)-S-(E-1-propenyl) cysteine (Glu-PEC, 87 mg/kg wet wt) which is a alk(en)yl cysteine precursor from jumbo leek, was detected. Therefore, the lower odor producing mechanism in jumbo leek was determined to be the same as that in leek. That is, the substrate precursor Glu-PEC is converted to S-E-1-propenyl cysteine (PEC) by γ-glutamyl transpeptidase. Then, PEC is oxidized to PeCSO, a substrate for allienase. PeCSO, another naturally present alk(en)yl CSO, is converted to S-alk(en)yl acid by allinase (C-S lyase), followed by sulfide production via formation of the dialkyl thiosulfonates.

(Received Oct. 3, 2008 ; Accepted Jan. 30, 2009)

**Keywords** : jumbo leek, sulfide, S-alk(en)yl cysteine sulfoxide, N-(γ-glutamyl)-S-(E-1-propenyl) cysteine

**キーワード** : ジャンボリーキ, スルフィド, S-アルキルシステインスルフォキシド, N-(γ-グルタミル)-S-(E-1-プロペニル) システイン

鱗茎の形態がニンニクに類似し、タマネギ臭はあるが、ニンニク臭がないことから無臭ニンニクと呼ばれていた天然ニンニク様ネギ属植物は、その染色体数 (2n=32)、アイソザイム分析パターン、アリイナーゼ (C-S リアーゼ) 等がリーキと一致することから 2002 年に有賀ら<sup>1)</sup>により大粒ニラネギ、すなわち “Jumbo Leek” (*Allium ampeloprasum*

L.) と改名された。

既に著者らは、ジャンボリーキの高脂血症への予防効果、抗酸化作用、肝臓病軽減効果、および病態モデルラットへの血糖値および肝臓に及ぼす影響について報告した<sup>2)~5)</sup>。しかしながら、含有成分の含量と発現機構については未詳である。そこで今回は、ジャンボリーキのイオウ化合物についての検討を試みた。

通常、ニンニク (*Allium sativum* L.) の臭いについては、原料のニンニク中に存在する S-アルキルシステインスルフォキシド (別名: S-アルキルシステイン-S-オキシド)

<sup>\*</sup> 〒252-8510 神奈川県藤沢市亀井野 1866

<sup>\*\*</sup> 〒604-0845 京都市中京区烏丸御池上二条殿町 546

<sup>\*\*\*</sup> 〒130-0021 東京都墨田区緑 1-27-8

<sup>§</sup> 連絡先 (Corresponding author), ayumi\_u@mue.biglobe.ne.jp

{alk(en)yl CSO} が細胞破碎時にその類縁体に変換され、そのチオスルフィネートがさらにジスルフィド類などの含硫有機化合物に変化することによって形成される。このため、ニンニク加工食品の硫黄化合物生成量は原料中の硫黄化合物前駆体物質、すなわち alk(en)yl CSO (基質) の種類と含有量に支配される。

また含有量の評価に際しては、それらの基質で、スルフォキシド前駆体物質でもあり休眠中の貯蔵成分でもあるグルタミル-S-アルキルシステイン {Glu-alk(en)yl C} を併せて考慮する必要性が山崎らにより指摘されている<sup>6)</sup>。

本研究では、ジャンボリーキの摩擦時に発生形成される硫黄化合物およびアリナーゼ失活時の alk(en)yl CSO の種類と含量を調べ、同時に他のネギ属であるニンニク、グレートガーリック (GH ガーリック)、タマネギおよびリーキと比較分析した。また、ジャンボリーキが含有する Glu-alk(en)yl C の検索を試みたので報告する。

## 実験方法

### 1. 材料および試薬

試料は7月収穫のジャンボリーキ (長野産 *Allium ampeloprasum* L.), ニンニク (青森産 *Allium sativum* L.), タマネギ (千葉産 *Allium cepa* L.), GH ガーリック (長野産 *Allium ampeloprasum* L.) およびリーキ (長野産 *Allium ampeloprasum* L.) の各々鱗茎部位 (生) を用い、ジエチルジスルフィドは和光純薬 (株) の特級品を使用した。また、alk(en)yl CSO である S-メチルシステインスルフォキシド (MCSO), S-エチルシステインスルフォキシド (ECSO), S-アリルシステインスルフォキシド (ACSO) の合成は Yu ら<sup>7)</sup>, S-プロピルシステインスルフォキシド (PCSO) の合成は Ibert ら<sup>8)</sup> および S-プロベニルシステインスルホキシド (PeCSO) の合成は Lancaster ら<sup>9)</sup> の方法にて調製した。

### 2. 各ネギ属試料の硫黄化合物の測定

各サンプル鱗茎部位 200 g (生) に蒸留水 150 ml および内部標準液 (diethyl disulfide) 1 mmol を加え、約 2 L 容量のミキサーで 2 分間サンプルがペースト状になるまでホモジネートし、直ちに共栓の 2 L ナスフラスコに移して酵素 (アリナーゼ) が活性化する 37°C で 1 時間インキュベートした後、Likens-Nickerson (L-N) 蒸留装置<sup>7)</sup> を用いてジクロロメタン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) により 1 時間蒸留を行った。次に、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、エバポレーターにより氷水温度下で減圧濃縮した。これに CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 ml を加え検体とし、GC-MS および GC により揮発性成分を同定・定量した。GC-MS の測定条件は、クロマトグラフ機種として Yokokawa analytical systems HP 5890 Series2, カラムは J & W DB-WAX 30 m × 0.25 mm (Film 0.25 μm) を用い、温度 40°C 5 分, 昇温 4°C/min, 最終温度 210°C の条件下で測定した。また、注入温度および検出温度は 200°C とし、キャリアガスはヘリウム (He) を使

用した。GC の分析条件は、クロマトグラフ機種として Shimadzu GC-14A, 検出器 Flame Ionization Detector (FID), カラムとして J & W DB-WAX 25 m × 0.25 mm (Film 0.25 μm) を用い、上記の GC-MS 分析条件にて測定した。

### 3. 各種ネギ属試料の硫黄化合物 (alk(en)yl CSO) の測定

試料 (鱗茎部位・生) は、細胞組織の損傷を最小限にするために液体窒素にて凍結保存したものを使用し、Thomas ら<sup>10)</sup> の方法を参考に分析を行った。

各鱗茎部位 (凍結乾燥粉末) 10 g に対してメタノール/クロロホルム/蒸留水 MeOH/CHCl<sub>3</sub>/D.W. (12 : 5 : 3 V/V/V) 50 ml, 純度 98% ECSO (内部標準物質) 1 mmol を加え、-20°C で一晩放置した。これを 2 L 容量ミキサーで 5 分間磨砕し、懸濁液を G1 ガラスフィルターでろ過した。また、残渣については再抽出を行った。合わせたろ液に対し、同量の CHCl<sub>3</sub>/D.W. (2 : 1 V/V) を加え、水層を回収して、減圧濃縮した。この濃縮液を alk(en)yl CSO 抽出液として以下の実験に使用した。

抽出液に対し、同量の 4 mM 9-fluorenylmethylchloroformate in acetone (Fmoc) を添加し、20-23°C で 10 分間インキュベートした。その後、反応液に対して 3/4 容の反応停止剤アセトニトリル/蒸留水/酢酸 (acetonitrile/D.W./acetic acid (55 : 42.5 : 2.5 V/V/V)) を添加し、誘導化反応を停止した。この溶液に対し、同量のペンタンを添加し、よく混和後、ペンタン (上層) を除去することにより、Fmoc の加水分解産物を除いた。この作業を 2 回繰り返し、洗浄液をメンブレンフィルター (0.45 μm) でろ過の後、ろ液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析し、各試料中の alk(en)yl CSO の量を求めた。HPLC での分析条件は、クロマトグラフとして機種は Shimadzu LC-6A, カラムは COSMOSIL<sup>®</sup> 5C18-AR (ナカライテック株式会社, 京都 4.6 mm × 150 mm) を用いた。カラム温度 42°C, 検出波長 FLD (ex 264 nm, em 340 nm), サンプル注入量 : 10 μl, 流速 1.0 ml/min で測定した。また移動相は Buffered acetic acid (pH 4.4) = 3% (V/V) Acetic acid-1% (V/V) triethyl amine/MeOH/acetonitrile (55 : 42 : 2.5 V/V/V) を用いた。

### 4. ジャンボリーキの硫黄化合物前駆体物質 (Glu-alk(en)yl C) の検索

#### 1) 物質の単離

ジャンボリーキは他のネギ属と比べ、泡成分やイヌリン等の夾雑物が多いため以下の方法を用いた。

#### i) ブタノール (BuOH) 抽出

ジャンボリーキの凍結乾燥末 7.5 g に 70% MeOH 150 ml を加え、10 分間超音波破碎機にかけたものを、一晩 4°C にて攪拌後、遠心分離し、得られた上清はろ紙 (ADVATEC 東洋株式会社製 NO2) にてろ過した後、冷蔵 (7°C) 保存し

た。沈殿は同様の操作を行い、前日に得られた上清と混合した。その溶液に 2 倍量のヘキサンを加え脱脂した。得られた MeOH 層 (下層) に水 + BuOH を加えて分配し、BuOH 層をロータリーエバポレーターで乾涸後、2 ml の HPLC 用 100% MeOH に溶解し、フィルターを通過したものを LH-20 カラムの試料とした。

#### ii) カラムによる分画

カラムは Sephadex LH-20 (ファルマシアバイオテク社, 3 cm × 26.5 cm) を用い、上記で得られた試料 1 ml を MeOH で流し、4 ml (2.0 ml/min) ずつ、計 35 本分取した。次に、分光光度計 (UVmini 1240, 島津製作所) を用いて、各フラクションの 280 nm における吸光度を測定し、大小 4 つのピークに分画した。

#### iii) HPLC による分取

HPLC 分析装置を使用し、ピーク②をカラム: COSMO-SIL<sup>®</sup> 5C<sub>18</sub>-MS-II5 $\mu$ m, 4.6 mm × 250 mm (ナカライテスク株式会社, 京都), カラム温度: 40°C, 検出波長: 254 nm, 分析時間 10 分, サンプル注入量: 200  $\mu$ l, 流速 1.5 ml/min, 移動相: 10% アセトニトリル + 0.1% 酢酸の条件で分析した。次に Rt. (保持時間 min) 5.7 付近の極大ピークを分取し、凍結乾燥により粉末化した。

#### 2) 物質の同定

分取した物質は五酸化リンを乾燥剤としたデシケーター中で一昼夜乾燥した。その試料 (純度 98.5%) を質量分析装置 (SX102A, 日本電子) を使用し、直接導入法 (イオン化法: グリセリン, スキャン範囲: m/z 50~700) FAB-MS にて測定した。

次に、上記と同じ試料を超高速液体クロマトグラフ質量分析計 (日本ウォーターズ株式会社, 東京), UPLC-MS/MS を使用し、カラム: Waters Acquity UPLC Shield RP 18, 検出波長: 254 nm, 移動相: 10% アセトニトリル + 0.1% ギ酸, サンプル注入量: 5  $\mu$ l で分析した。

さらに、FAB-MS 並びに UPLC-MS/MS で用いた試料をテトラメチルシラン (TMS) 含有のジメチルスルフォキシド (DMSO-*d*<sub>6</sub>) に溶解し、0.55 ml を核磁気共鳴 (NMR) 用試験管に採取後、NMR 分析装置 (ECA-500, 日本電子株式会社, 東京) を用いて測定した。

NMR は<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ Value, 500 MHz), <sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$ Value, 125 MHz), DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), H, H-COSY (Correlation, Spectroscopy), C, H-COSY (HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Coherence, HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Connectivity) を測定した。なお、<sup>1</sup>H-NMR の J は、J [Hz] = ピークの幅 [ppm] × 500 と計算して求めた。

### 実験結果および考察

#### 1. 各種ネギ属試料のスルフィド含量

ジャンボリーキとニンニク, GH ガーリック, タマネギお

よびリーキのスルフィド含量を表 1 に示した。GC および GC-MS の結果よりジャンボリーキからはジメチルスルフィド dimethyl disulfide (M-SS-M: 1.7 mg/kg wet wt), メチルプロベニルジスルフィド methyl propenyl disulfide (M-SS-Pe: 15.7 mg/kg wet wt), プロピルプロベニルジスルフィド propyl propenyl disulfide (P-SS-Pe: 7.5 mg/kg wet wt), メチルプロピルトリスルフィド methyl propyl trisulfide (M-SSS-P: 10.0 mg/kg wet wt), メチルプロベニルトリスルフィド methyl propenyl trisulfide (M-SSS-Pe: 14.0 mg/kg wet wt) およびジメチルトリスルフィド dimethyl trisulfide (M-SSS-M: 21.5 mg/kg wet wt) が検出された。

ジャンボリーキのスルフィド組成を他のネギ属試料と比較すると、リーキとは完全に一致し、タマネギでは、M-SS-P 以外が一致した。また、含量も類似していた。しかしながら、M-SS-A, A-SS-A, M-SSS-A および A-SSS-A についてはニンニクと GH ガーリックの主たるスルフィドであり、ジャンボリーキの組成と、著しく異なっていた。また、総スルフィドの含量比においてもニンニクと GH ガーリックと著しい差異が見られた。

#### 2. 各種ネギ属のスルフィド基質 {alk(en)yl CSO} の含量

各試料 1 kg 中の alk(en)yl CSO 含量を表 1 に示した。ジャンボリーキ中の総 alk(en)yl CSO はニンニクや GH ガーリックに比べて著しく少なく、タマネギやリーキと同程度であった。また、その組成はニンニクや GH ガーリックが多量の ACSO と微量の MCSO を含有するのに対して、ジャンボリーキではタマネギやリーキと同様に微量の MCSO, PeCSO および PCSO を含有していた。

以上の結果から、ジャンボリーキは、ニンニクや GH ガーリックと著しく異なり、タマネギやリーキに近いネギ属植物であることがそのスルフィド基質組成から明らかになった。

従って、前記のスルフィド含量を加味すると、ジャンボリーキはリーキ、すなわち *Allium ampeloprasum* L. と同類と思われた。

有賀らも、DNA の制限断片長多型, C-S リアーゼの RNA 型, および N 末端 25 アミノ酸残基等がリーキと一致すると報告している<sup>1)</sup>。しかしながら、その形態, イヌリン含量 および、磨砕時における多量の泡発生は、リーキの鱗茎とは著しく異なる。そこで、ジャンボリーキのスルフィド基質前駆体物質の分離を試みた。

#### 3. ジャンボリーキが含有するスルフィド基質前駆体物質 (Glu-alk(en)yl C) の同定

##### i) 単離物質の特性

得られた粉末は白色で水, メタノール, ジメチルスルフォキシドに溶解し, エーテル, クロロホルムおよびヘキサンに不溶であった。収率は生鮮ジャンボリーキ鱗茎部位

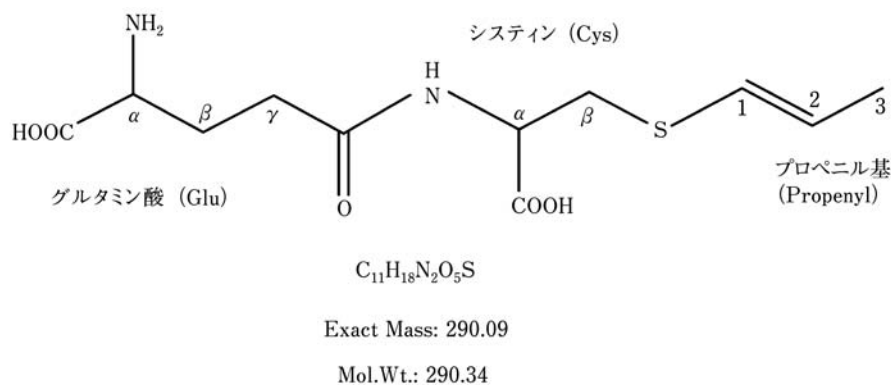
表 1 各種ネギ属のスルフィド含量およびスルフィド基質含量

Tissues Sulfides※ NT	(mg/kg wet wt)				
	Jumbo Leek	Garlic	Onion	GH garlic	Leek
M-SS-M	1.70	—	—	—	0.90
P-SS-Pe	7.50	—	—	—	4.90
M-SS-A	—	157.60	—	244.40	—
A-SS-A	—	1398.30	—	534.30	—
M-SS-P	—	—	2.80	—	—
M-SS-Pe	15.70	—	8.20	—	6.40
M-SSS-A	—	495.10	—	90.90	—
A-SSS-A	—	1616.40	—	107.30	—
M-SSS-P	10.00	—	3.80	—	9.40
M-SSS-M	21.50	22.90	13.40	27.20	4.60
M-SSS-Pe	14.00	—	11.10	—	6.40
Total	70.40	3690.30	39.30	1004.10	32.60
Mean±SE (n=3)					
Tissues conpornent	Jumbo Leek	Garlic	Onion	GH garlic	Leek
MCSO	4.1±0.5	9.7±0.8	2.9±0.3	17.0±1.0	4.0±0.7
ACSO	—	101.8±19.6	—	46.3±4.2	—
PeCSO	2.4±0.4	—	5.7±0.8	—	3.7±0.4
PCSO	0.1±0.3	4.8±1.0	4.0±1.0	—	0.2±0.2
Total	6.6±1.2	116.3±21.4	12.6±1.6	63.3±5.2	7.9±1.3

M, A, P, Pe の略記号は各々下記を示す

Mean±SE (n=6)

※ A : allyl, M : methyl, P : propyl, Pe : E-1-propenyl.



N-(γ-glutamyl)-S-(E-1-propenyl)cysteine

図 1 ジャンボリーキから単離した物質の構造式

に換算すると 87 mg/kg wet wt であった。

## ii) FAB-MS, NMR 分析

FAB-MS の結果, m/z 291 に基準イオンピークかつ分子イオンピークが検出され, Lawson ら<sup>11)</sup> のリーキ含有成分の報告から本物質を N-(γ-glutamyl)-S-(E-1-propenyl)cysteine と予想した。従って m/z 145 のフラグメントイオンピークは M<sup>+</sup>-[S-(E-1-propenyl)cysteine] と推定された。

また LC-MS (UPLC-MS/MS), および NMR 分析の <sup>1</sup>H-

NMR と <sup>13</sup>C-NMR, DEPT スペクトルの解析結果よりジャンボリーキから単離した Rt. 5.7 の物質は N-(γ-glutamyl)-S-(E-1-propenyl)cysteine (別名 γ-glutamyl)-S-trans-1-propenyl-L-cysteine, Glu-PEC} と決定した (図 1)。

今回初めてジャンボリーキで確認された鱗茎部位 (生) の Glu-PEC 含量は, リーキでは 20 mg/kg wet wt, タマネギで 80 mg/kg wet wt, さらにニンニクに含まれるが, 他の Glu-alk(en)yl C はリーキとタマネギから検出され

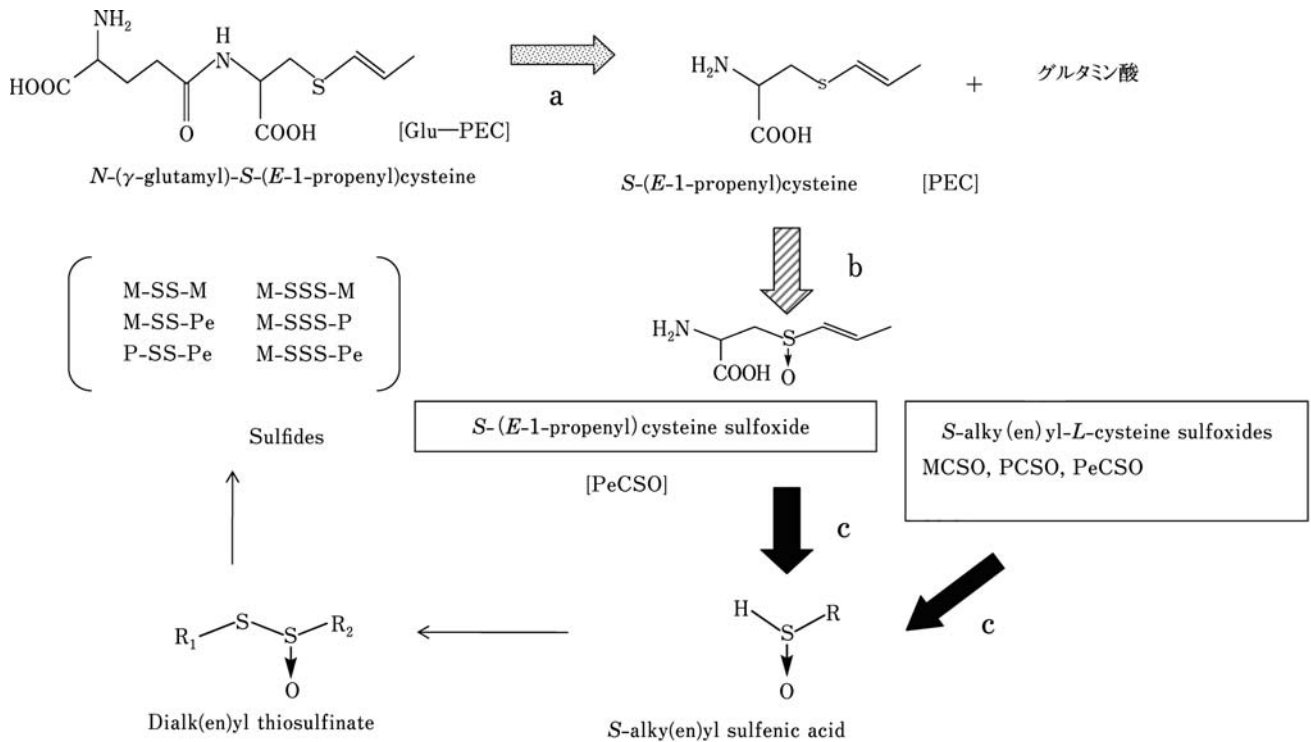


図 2 ジャンボリーキの推定スルフィド発現機構

a :  $\gamma$ -glutamyl transpeptidase, b :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , c : allinase (C-S lyase), R : M ( $\text{CH}_3$ -), P ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), Pe ( $\text{CH}_3$ -CH=CH-)

なかったと報告している。

従って、ジャンボリーキは、リーキと同様に、極微量に含有する Glu-PEC をスルフィド基質前駆体物質とし、低臭気のスルフィドを発生させるものと考えられた。

Glu-PEC をはじめとした  $\gamma$ -グルタミルペプチド類は、ニンニクでは鱗茎の貯蔵成分と考えられており、4°C での長期保存やニンニクが発芽するときに含量が減少することが知られている<sup>11)</sup>。従って、ジャンボリーキ中の Glu-PEC も同様な生理作用を示すものと思われる。

また Lawson らは、新摘したニンニク小鱗茎のホモジネートで見つかった Glu-PEC を、220 nm に UV 吸収をもつ、主な極性化合物の 1 つと確認している。特に新摘したニンニクを 4°C で保存すると顕著な減少を認めており、この Glu-PEC の減少とともに、4°C で 10 週保存したニンニクのホモジネートで *trans*-1-プロペニル-アリのチオスルホン酸が 16 倍増加している。このため Glu-PEC は *trans*-1-プロペニルチオスルホン酸の前駆体であると報告している<sup>11)</sup>。

そして、この *trans*-1-プロペニルチオスルホン酸類がタマネギホモジネートの *in vivo* での抗喘息作用に関与することも指摘している<sup>11)</sup>。ジャンボリーキの Glu-PEC の動態については確認していないが、今後は機能性の確認という点では興味深い。

#### 4. ジャンボリーキのスルフィド発現機構

既に Lawson らはニンニクの臭気発現について報告し

ている<sup>11)</sup>。従ってジャンボリーキ鱗片の切断または、魔砕時による低臭気発現機構もこれに準じると思われる。すなわち、ジャンボリーキの細胞破碎により微量存在する *N*-( $\gamma$ -glutamyl)-*S*-(*E*-1-propenyl)cysteine {Glu-PEC} は酵素  $\gamma$ -glutamyl transpeptidase と接触して *S*-(*E*-1-propenyl)cysteine {*S*-*trans*-1-propenyl-*L*-cysteine {PEC} と glutamic acid とに分解される。次にこの PEC は酸化されスルフィド基質である *S*-(*E*-1-propenyl)cysteine sulfoxide {PeCSO} を形成する。さらに生成した PeCSO と、もともと含有されているほかのスルフォキシドはアリイナーゼ (C-S lyase) により *S*-アルケニルスルホン酸およびジアルキルチオスルフィネートを経てスルフィドを形成するものと推定される。(図 2)。

ジャンボリーキ凍結乾燥粉については、打錠加工においてその製造方法や、レトルト加工時での臭いの発生量が異なることが指摘されており、また産地 (長野産、富山産) による官能的な臭いの差があることが確認されている。今後は製造加工段階でこれらのフレーバー前駆体成分や基質成分を指標にすることも重要な課題とされる。

#### 要 約

ジャンボリーキ (大粒ニラネギ) と他のネギ属について、スルフィドおよびスルフィド基質成分を比較した結果、ジャンボリーキは、ニンニクや GH ガーリックとは異なり、リーキに近似することが判明した。

すなわち、ジャンボリーキから生成するスルフィドとして M-SS-M (1.7 mg/kg wet wt), M-SS-Pe (15.7 mg/kg wet wt), P-SS-Pe (7.5 mg/kg wet wt), M-SSS-M (21.5 mg/kg wet wt), M-SSS-P (10.0 mg mg/kg wet wt), M-SSS-Pe (14.0 mg/kg wet wt), alk (en) yl CS0 として, MCS0 (4.1±0.5 mg/kg wet wt), PCSO (0.1±0.3 mg/kg wet wt) および PeCSO (2.4±0.4 mg/kg wet wt) が検出され, その総量はタマネギ, およびリーキと類似していた。

またスルフィド基質前駆体物質である Glu-alk (en) yl C の検索を試みたところ, Glu-PEC (87 mg/kg wet wt) が単離, 同定された。

従って, ジャンボリーキの低臭気発現機構は, リーキと同様に, 基質前駆体物質の Glu-PEC が  $\gamma$ -グルタミルトランスペプチダーゼにより S-E-1-プロベニルシステイン (PEC) となり, これが酸化される結果, スルフィド基質である PeCSO が形成され, もともと存在する alk (en) yl CS0 と共にアリイナーゼ (C-S リアーゼ) によりジアルキルチオスルフィフィネートを経由でスルフィドが形成されるものと推定された。

試料を提供頂きました, (株)オサダの長田社長, 大蔵製薬(株) には深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) Ariga, T., Kumagai, H., Yoshikawa, M., Kawakami, H., Seki, T., Sakurai, H., Hasegawa, I., Etoh, T., Sumiyoshi, H., Tsuneyoshi, T., Sumi S. and Iwai, K., Garlic-like but Odorless Plant *Allium ampeloprasum* 'Mushuu-ninniku', *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, **71**, 362-369 (2002).
- 2) 内田あゆみ, 安部 茂, ラットの実験的高脂血症に対するニンニク加工食品 (ムシューリックパウダー PS II) 経口投与の効果, *応用薬理*, **61**, 163-167 (2001).
- 3) 吉内光夫, 内田あゆみ, ムシューリック R (*Allium sativum* LINNE Shiro) の抗酸化活性, *医学と薬学*, **46**, 365-370 (2001).
- 4) 長谷川友子, 内田あゆみ, 石倉明弘, 第 51 回日本食品工業学会大会講演要旨, p. 51 (2004).
- 5) 内田あゆみ, 陶 慧, 荻原 淳, 松藤 寛, 太田恵教, 櫻井英敏, ジャンボリーキが病態モデルラットへの血糖値および肝臓機能におよぼす影響について, *食科工*, **55**, 549-558 (2008).
- 6) 山崎賀久, 徳永隆司, 奥野智旦, ニンニク中のフレーバー前駆体, S-アルケニルシステイン誘導体の HPLC 分析, *食科工*, **52**, 160-166 (2005).
- 7) Yu, T.H., Wu, C.M. and Liou, Y.C., Volatile compounds from garlic, *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 725-730 (1989).
- 8) Ibert, B., Winkler, G., Muller, B. and Knobloch, K., Quantitative determination of allicin and alliin from garlic by HPLC, *Plata Med.*, **56**, 320-326 (1990).
- 9) Lancaster, J.E. and Kelly, K.E., Quantitative analysis of the S-alk(en)yl-L-cysteine sulphoxides in onion (*Allium cepa* L.), *J. Set. Food Agric.*, **34**, 1229-1235 (1983).
- 10) Thomas, D.J. and Parkin, K.L., Quantification of alk (en) yl-L-cystein sulfoxides and related amino acid in alliums by HPLC, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1632-1638 (1994).
- 11) Lawson, D.L., Wang, J.Z. and Hughes, G.B.,  $\gamma$ -Glutamyl-S-alkylcysteines in garlic and other *Allium* SPP. Precursors of age-dependent trans-a-propenyl thiosulfinates. *J. Natur. Produ.*, **54**, 436-444 (1991).

(平成 20 年 10 月 3 日受付, 平成 21 年 1 月 30 日受理)