

RIKILT: Rijks- Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten,
Ministerie van Landbouw en Visserij,
Bornsesteeg 45
6708 PD Wageningen
Nederland

Afdeling. Koolhydraat- en Vetchemie

1986-10-17

Rapport 86.97

Pr.nr. 404.3020

Radijs: Onderzoek naar de relatie tussen
smaak en glucosinolaatgehalte.

Samensteller : H.J. van der Kamp

Goedgekeurd door: drs B.G. Muuse

Verzendlijst: directeur, directie AT, directie VKA, Agralin,
Sektorhoofden, cirkulatiemappen, KVC (4x), Van de Worp,
Proefstation voor Tuinbouw onder Glas (Janse), Sprenger Instituut
(Schouten), CAD-KB (Miedema), SVP (Toxopeus).

Projekt: Inventariserend onderzoek naar het voorkomen van glucosinolaten in akker- en tuinbouwprodukten (projektleider B.G. Muuse).

Onderwerp: Radijs: Onderzoek naar de relatie tussen smaak en glucosinolaatgehalte.

Samensteller: H.J. van der Kamp

Samenvatting:

Radijs wordt op grote schaal geteeld in Nederland. Ca. 80% van de radijs wordt geëxporteerd vooral naar West-Duitsland. Uit een consumentenonderzoek kwam naar voren dat radijs uit de winter een zwakke smaak heeft t.o.v. radijs uit de zomer. Een geringe smaak in de winter zou het koopgedrag van de consument in de zomer nadelig kunnen beïnvloeden. Het is derhalve gewenst meer inzicht te krijgen in factoren die de smaak van radijs bepalen. Vanwege de moeilijke vergelijkbaarheid van sensorisch onderzoek uit de zomer met onderzoek in de winter, bestaat behoefte aan chemische parameters waarmee de smaakwaardering kan worden vastgelegd. Uit literatuur blijkt dat glucosinolaten en vooral hun afbraakprodukten smaakbepalend zijn. In dit verslag wordt een oriënterend onderzoek beschreven naar de relatie tussen smaak cq. scherpte en het glucosinolaatgehalte. Zes monsters radijs van verschillende scherpte zijn onderzocht op glucosinolaatgehalte.

Het onderzoek gaf een zwakke relatie te zien tussen smaak en glucosinolaatgehalte. Radijs met een scherpe smaak bevat meer glucosinolaten dan zwak smakende radijs. Of de smaak direkt of indirekt bepaald wordt door de intacte glucosinolaten is niet duidelijk. Verder onderzoek met meerdere monsters is noodzakelijk waarbij gezocht moet worden naar een snellere monstervoorbereiding. Tevens moet de spreiding tussen diverse radijsjes onderzocht worden om het onderzoek naar de relatie glucosinolaten en smaakwaardering betrouwbaar(der) te maken.

Inhoudsopgave:

Blz.

Samenvatting

1. Inleiding	1
2. Onderzoek naar de monstervoorbereiding	1
2.1 Materiaal en methode	2
2.2 Resultaten en discussie	2
3. Onderzoek van zes monsters radijs	3
3.1 Materiaal en methode	3
3.2 Resultaten en discussie	3
4. Conclusie en aanbevelingen	4
Literatuur	5

Bijlage 1.: Chromatogram van de HPLC analyse van radijs.

1. Inleiding

Radijs neemt een belangrijke plaats in bij de export van groente. In Nederland worden jaarlijks ca. 120 miljoen bosjes radijs geteeld waarvan ca. 100 miljoen bosjes worden geëxporteerd (vooral naar Duitsland). In 1979 en 1985 is een consumentenonderzoek in West-Duitsland en Nederland uitgevoerd in opdracht van het Centraal Bureau voor de tuinbouwveilingen (CBT). Uit dit onderzoek kwam o.a. naar voren dat winterradijs slap van smaak is in vergelijking met radijs uit de zomerperiode. Er wordt naar gestreefd om de smaak van winterradijs te verbeteren. Hiervoor is naast sensorisch onderzoek behoefte aan chemische parameter(s) om de smaak cq. scherpte van radijs vast te leggen. Een van de parameters zou het glucosinolaatgehalte kunnen zijn. Radijs en rettich (*Rafanus sativus* L) bevatten als belangrijkste glucosinolaat (GSL) het 4-methylthio-3-butenyl GSL (zwavelhoudend alkenyl GSL). Uit literatuur blijkt (1,2,3) dat er een relatie bestaat tussen smaak en het 4-methylthio-3-butenyl isothiocyanaatgehalte, wat een afbraakprodukt is van het overeenkomstige glucosinolaat. Indien toch een relatie tussen smaak en het intacte GSL gehalte is te vinden, zal dit waarschijnlijk om een indirect verband gaan.

Het RIKILT heeft ervaring met het bepalen van GSL (intakt) in groenten. Er is een vooronderzoek gedaan naar de mogelijkheden om GSL in radijs te bepalen waarbij vooral naar de monstervoorbereiding is gekeken. Van radijs is bekend dat de GSL afbreken (1) door een enzymwerking zodra de radijs wordt gesneden. Er is gezocht naar een monstervoorbewerking waarmee dit te vermijden is.

Van het 'Proefstation voor Tuinbouw onder Glas' te Naaldwijk zijn monsters radijs ontvangen voor onderzoek op glucosinolaten om te onderzoeken of er een relatie bestaat tussen glucosinolaat gehalte en smaak (= scherpte) van radijs. Door het proefstation is een globaal smaakniveau aangegeven voor de monsters radijs.

2. Onderzoek naar de monstervoorbereiding

2.1 Materiaal en methode

Voor het onderzoek is een willekeurig bosje radijs gebruikt. Bij radijs treedt een enzymwerking op waardoor de GSL worden afgebroken wanneer ze gesneden worden.

In de literatuur (3,4,5) wordt een monstervoorbewerking toegepast waarbij de GSL worden geëxtraheerd met methanol waardoor de enzymwerking wordt gestopt. In onderstaand schema zijn twee voorbewerkingen (A en B) opgenomen. Bij A wordt radijs in plakjes gesneden en direkt in de kokende methanol gedompeld, bij B worden hele radijsjes in koude methanol gemalen hetgeen een eenvoudiger werkwijze is dan A.

Schema:

Ca. 30 gram radijs (3 à 4 radijsjes)

A: dunne plakjes in kokende methanol of

B: hele radijs in koude methanol

- malen in Waring Blender
- filtreren over glasfilter
- extraktie met kokende methanol/water 70/30 vv
- filtreren over glasfilter
- filtraten verzamelen
- aliquot deel indampen tot er geen methanol meer aanwezig is met rotavapor
- interne standaard toevoegen
- barium- en loodacetaat toevoegen
- centrifugeren
- binden en reinigen op anionen-wisselaarkolom sephadex DEAE-A 25
- desulfateren met sulfatase
- elueren met water
- GSL bepalen in eluaat m.b.v. reversed phase HPLC en UV detectie

2.2 Resultaten en discussie

In tabel 1. staan de gevonden resultaten van het vooronderzoek.

Tabel 1: Gehalte aan 4-hydroxyglucobrassicin, glucobrassicin en 4-methylthio-3-butenyl GSL in $\mu\text{mol}/100\text{ g}$ radijs, gevonden met voorbereiding A en B.

Monster- voorber.	4-hydroxy- gl. brass.	4-methylthio 3-butenyl	gluco- brassicin
A	2	89	11
B	*	65	10

* Kleurstof uit radijs stoort bepaling van component.

Uit tabel 1 blijkt dat bij monstervoorbereiding A een hoger GSL gehalte wordt gevonden dan bij monstervoorbereiding B en vooral van het 4-methylthio-3-butenyl GSL gehalte. Dit zou mogelijk veroorzaakt kunnen worden door een later tijdstip van analyse (ca. 1 week later). Voor het onderzoek is voor de zekerheid gekozen voor methode A.

3. Onderzoek van zes monsters radijs

3.1 Materiaal en methode

Voor het onderzoek zijn 6 monsters radijs ontvangen van het 'Proefstation Naaldwijk'. Deze monsters zijn door het proefstation als volgt ingedeeld en hier in volgorde van afnemende scherpste gerangschikt:

3194	zeer scherp
5017	scherp
3156	vrij scherp
3057	matig scherp
3107	vrij zwak
3327	zwak

De monsters zijn door omstandigheden slechts in enkelvoud onderzocht met de methode zoals beschreven in 2.1 (monstervoorbereiding A).

3.2 Resultaten en discussie

In tabel 2 staan de gevonden resultaten, terwijl in bijlage 1 een chromatogram van de HPLC analyse is opgenomen wat representatief is voor alle monsters.

Tabel 2: Gehalte aan 4-hydroxyglucosebrassicin, glucobrassicin, NN en 1-methylthio-3-butenyl GSL in $\mu\text{mol}/100 \text{ g}$ radijs van de zes monsters radijs gerangschikt naar afnemende scherpste.

monsternr.	4-hydroxy-gl.brass.	4-methylthio 3-butenyl	NN	gluco-brassicin
3194	14	68	5	2
5017	11	64	9	3
3156	11	66	3	3
3057	8	39	5	4
3107	12	49	4	4
3327	12	40	3	3

Voor de kwantificering van de resultaten zijn responsfactoren noodzakelijk bij de HPLC analyse.

De gebruikte responsfactoren zijn.

4-hydroxyglucobrassicin en glucobrassicin 0,25

4-methylthio-3-butenyl GSL 0,5

NN 1

Sinigrin (I.S.) 1

Uit tabel 1 blijkt dat het 4-methylthio-3-butenyl GSL afneemt naarmate de radijs minder scherp is, terwijl de andere GSL vrij constant over de monsters zijn verdeeld. Een globale indeling in twee groepen nl. scherp (w.o. zeer scherp, scherp en vrij scherp) en zwak (w.o. matig scherp, vrij zwak en zwak) is waarneembaar. Een verband tussen smaak en intact GSL gehalte en met name het 4-methylthio-3-butenyl GSL lijkt aanwezig. Het is echter goed mogelijk dat deze relatie indirect is zoals reeds in de inleiding is gesteld. Daarom moet bij verder onderzoek ook gedacht worden aan het bepalen van het vrije 4-methylthio-3-butenyl isothiocyanaat.

De spreiding van de analyse is niet exact bekend. Per bos konden slechts enkele radijsjes (ca. 30 gram) worden onderzocht. In hoeverre dit representatief is geweest voor de hele partij is niet bekend. Ook tussen de radijsjes onderling zou een aanzienlijk verschil kunnen zitten. De nu toegepaste monstervoorbereiding is tijdrovend en arbeidsintensief (maximaal ca. 8 monsters kunnen per dag worden voorbereid en gemeten).

4. Conclusie en aanbevelingen

Een matig verband tussen smaak cq. scherpte en GSL gehalte is gevonden. Radijs kon chemisch worden verdeeld in twee groepen resp. scherp en zwak van smaak.

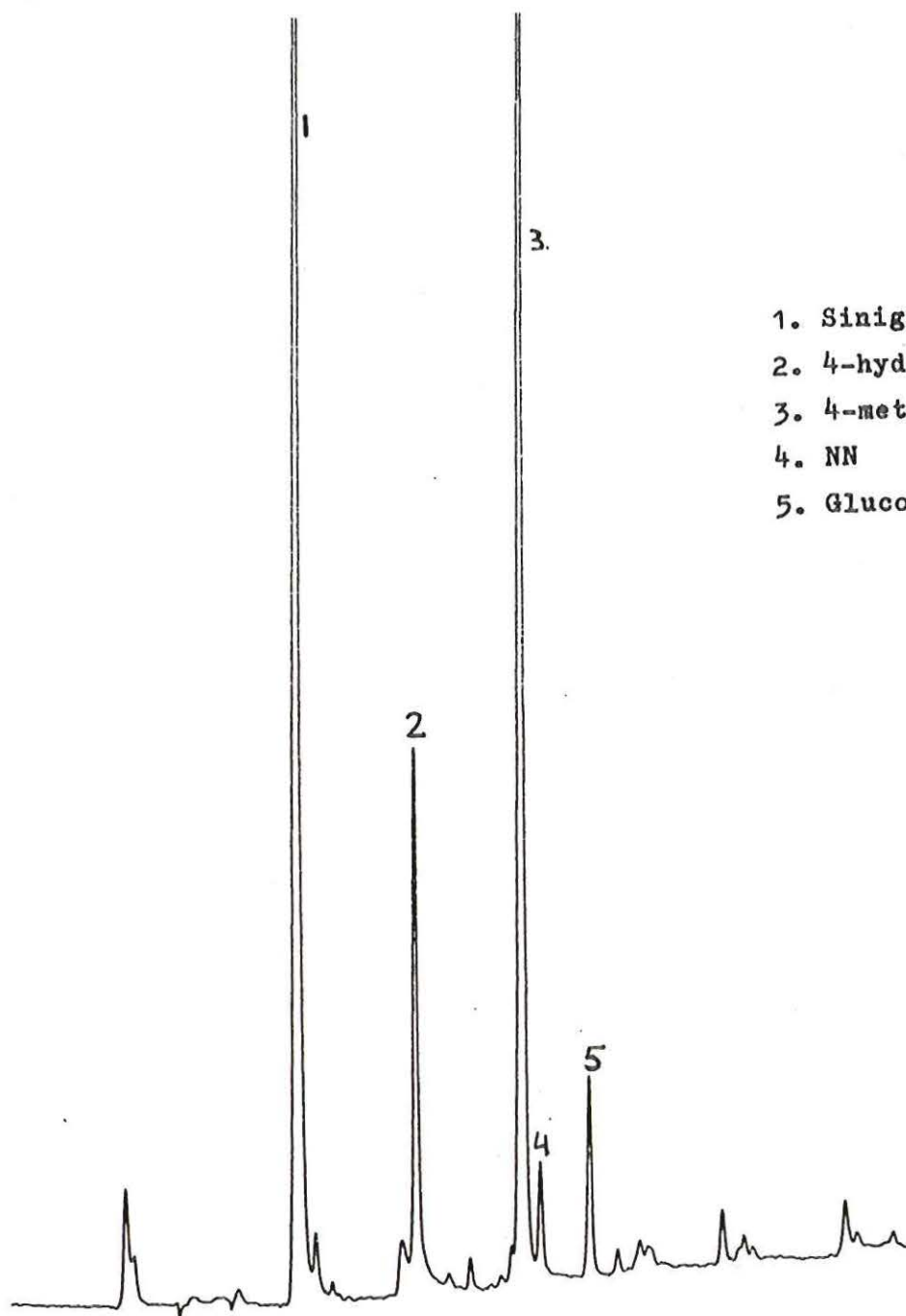
Of er een directe of indirecte relatie tussen intacte GSL en scherpte is, is onduidelijk. Verder onderzoek met meerdere monsters is noodzakelijk. Tevens moet de spreiding in GSL gehalte binnen een bos radijs nader onderzocht worden.

Wanneer grote hoeveelheden monsters onderzocht moeten worden, is een snellere monstervoorbereiding vereist. Tevens bestaat de vraag of de tijd tussen ontvangst van de monsters op het lab en het moment van de analyse van invloed is op het GSL gehalte. Als dit het geval is, dan moet het sensorisch en chemisch onderzoek op ongeveer dezelfde tijd worden uitgevoerd.

Literatuur:

1. P. Friis en A. Kjaer
4-Methylthio-3-butenyl Isothiocyanate, the pungent principle of radish root. Acta Chem. Scand. vol.20 (1966) nr. 3, blz. 698-705.
2. K. Herrmann
Übersicht über nichtessentielle Inhaltstoffe der Gemüsearten.
II Cruciferen (Kohlarten, Radieschen, Rettiche, Speiserüben, Kohlrüben, Meerrettich) sowie Gramineen (Zwiebeln, Porree, Schnittlauch, Knoblauch, Spargel). Z. Lebensm. Unters. Forsch. vol.165 (1977), blz. 151-164.
3. D.G. Carlson, M.E. Daxenbichler, C.H. Van Etten, C.B. Hill en P.H. Williams. Glucosinolates in radish cultivars, J. Amer. Soc. Hort. Sci. vol.110 (1985) nr. 5, blz. 634-638.
4. J.P. Sang, I.R. Minchinton, P.K. Johnstone en R.J.W. Truscott
Glucosinolate profiles in the seed, root and leaf tissue of cabbage, musterd, rapeseed, radish and swede. Can. J. Plant Sci. vol.64 (1984), blz. 77-93.
5. C.H. Van Etten, M.E. Daxenbichler, P.H. Williams en W.F. Kwolek.
Glucosinolates and derived products in cruciferous vegetables. Analysis of the edible part from twenty-two varieties of cabbage. J. Agric. Food Chem. vol.24 (1976) nr. 3, blz. 452-455.

Bijlage 1: Chromatogram van de HPLC analyse van radijs.



1. Sinigrin
2. 4-hydroxyglucobrassicin
3. 4-methylthio-3-butenyl GSL
4. NN
5. Glucobrassicin

HPLC omstandigheden:

Kolom : 5 μ m Lichrosorb RP 18, 4.6 mm ID x 15 cm.
Eluens : gradient, 100% water ---- acetonitril/water
(30-70) in 20 minuten.
Injektievolume : 25 μ l.
Detektor : UV 226nm; A.R. 0.2