

令和4年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

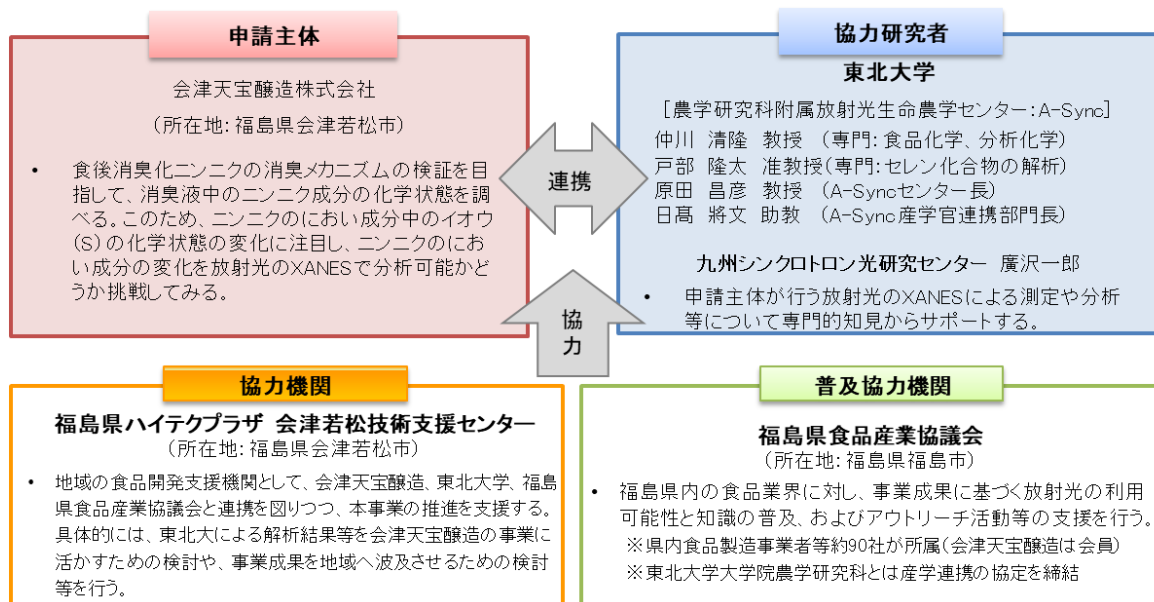
1 課題名

〈課題名〉放射光の蛍光X線分析でニンニクにおいて成分の変化をその場分析する

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

東北大院農学研究科、九州シンクロトロン光研究センターが全面的なサポートをいただき、福島県食品産業協議会、福島県ハイテクプラザが協力することで、各団体の会員事業者の理解が深まり、放射光を積極的に利用しようとする意識の醸成に繋がることが期待されます。測定にあたっての体制詳細につきましては<図1>をご参照ください。

測定体制<図1>



3 背景と測定目的

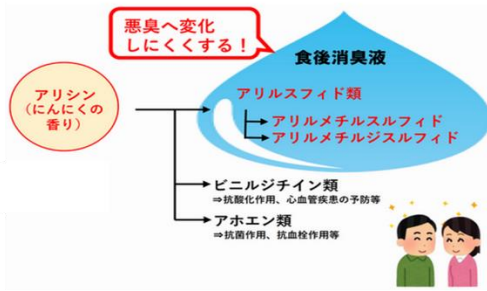
○背景

ニンニクの独特な**香り**は、ニンニクを楽しむためには不可欠なものです。ニンニクの**香り**の元となるアリシンが少ない無臭ニンニクがありますが、ニンニクはニンニクとしての風味を求められる場合が多く、普通のニンニクの方が大きい需要があります。一方で、問題とされるのは食べた後の**ニンニク臭**であり、これは速やかに消えてもらいたいものです。弊社が開発した『**食後消臭化にんにく**』は、食べる前にはしっかりとしたニンニクの**香り**があり、食べた後には**ニンニク臭**がないという画期的な商品です。

食後消臭液は食物繊維を主成分とするものですが、ニンニクの**香り**はしっかりあるので単なる吸着作用による効果ではなく、ニンニクの**香り**の元となるアリシンが食後消臭液の中では**悪臭物質**に変化しないのではないかと仮説を立てています。いろいろな方法でこの仮説を検証してみようと思いましたが、直接的に証明できる方法はありませんでした。

消臭メカニズム仮説<図2>

食後消臭液の消臭メカニズムの仮説



食後消臭液自体が化学的に

- ①ニンニク臭の基になる成分の生成を抑えている
- ②ニンニク臭のしない成分への分解を促進している

食後消臭液自体が

- ③ニンニク臭の原因となる物質を吸着、包摂して吸収、飛散を防いでいる。

仮説②と③は、食べる前にはニンニクの風味がちゃんとあることと矛盾？

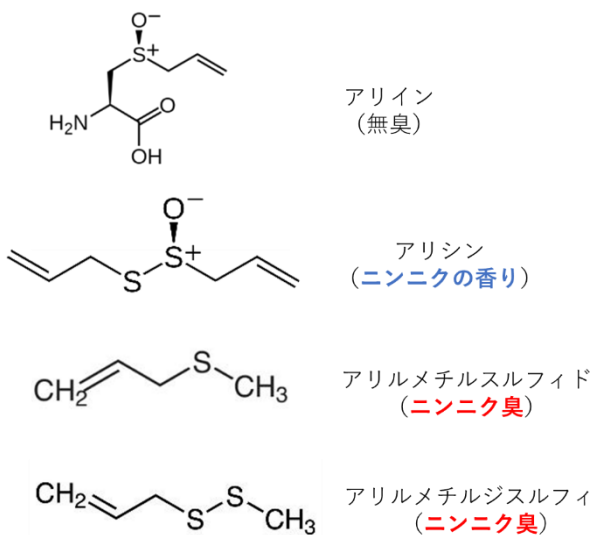
仮説の検証には、食後消臭液中でのニンニク成分の化学状態を調べたいが、よい方法がない。

○目的

ニンニクのおい成分は、アリインを出発とするイオウ化合物とセレン化合物です。アリインは無臭ですが、調理などで細胞が破壊されると酵素（アリナーゼ）が活性化し、ニンニクの香りを持つアリシンに変化します。アリシンは時間が経つと悪臭成分であるアリルスルフィド類に変化します。セレンは独特の匂いを持つセレノメチオニンなどの形態で存在しています。食後消臭液の中でアリインやアリシン、セレン化合物が何に変化しているのかを、食後消臭液の中に入ったまま調べることができれば作用メカニズムを解明できますが、そのような手法はありません。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

測定の内容とサンプル①<図3>



ニンニクのおい成分中のイオウ (S) の化学状態の変化に注目。

ニンニクのおい成分の変化を放射光の XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) で分析可能かどうか挑戦したい。

そのために、試薬として入手可能な

- ・アリイン
- ・アリシン
- ・アリルメチルスルフィド
- ・アリルメチルジスルフィド

を様々な濃度の溶液状にしてXANESを測定してみたい。

SのK吸収端は2472eVで、このエネルギー域に強い九州シンクロトロン光研究センターの利用を想定。

○これまでの取組み状況

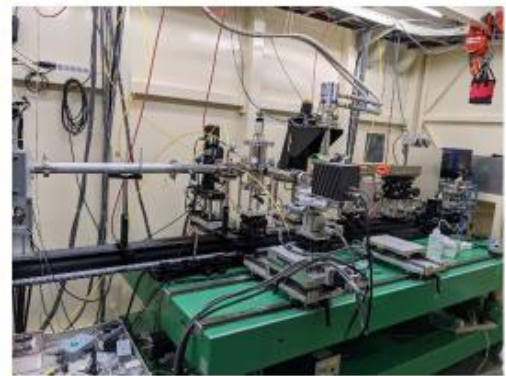
これまでに、大学との共同研究などを通してにおい成分の分析を行ってきました。しかし、いくつか問題がありました。

ニンニクの匂い成分の一般的な分析方法は HPLC やガスクロマトグラフィーで行いますが、食後消臭液の中にある状態で分析することはできませんでした。

ニンニク臭は短時間で変化してしまいますので、サンプルの前処理などに手間をかけられません。

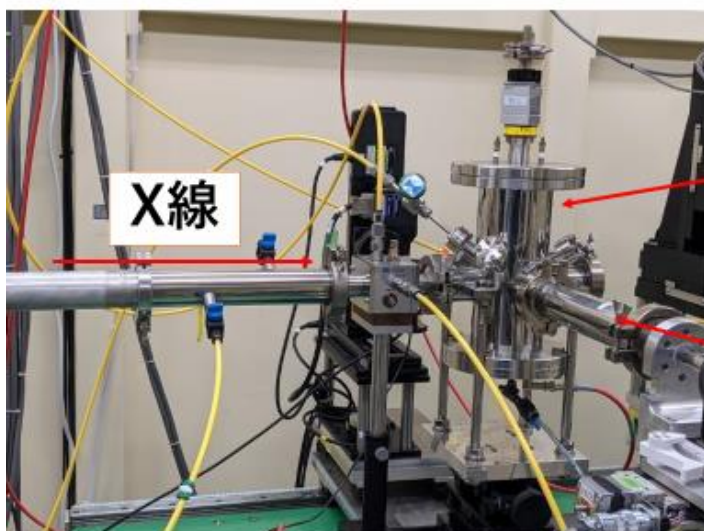
測定場所：

九州シンクロトロン光研究センター（佐賀県鳥栖市）



BL11

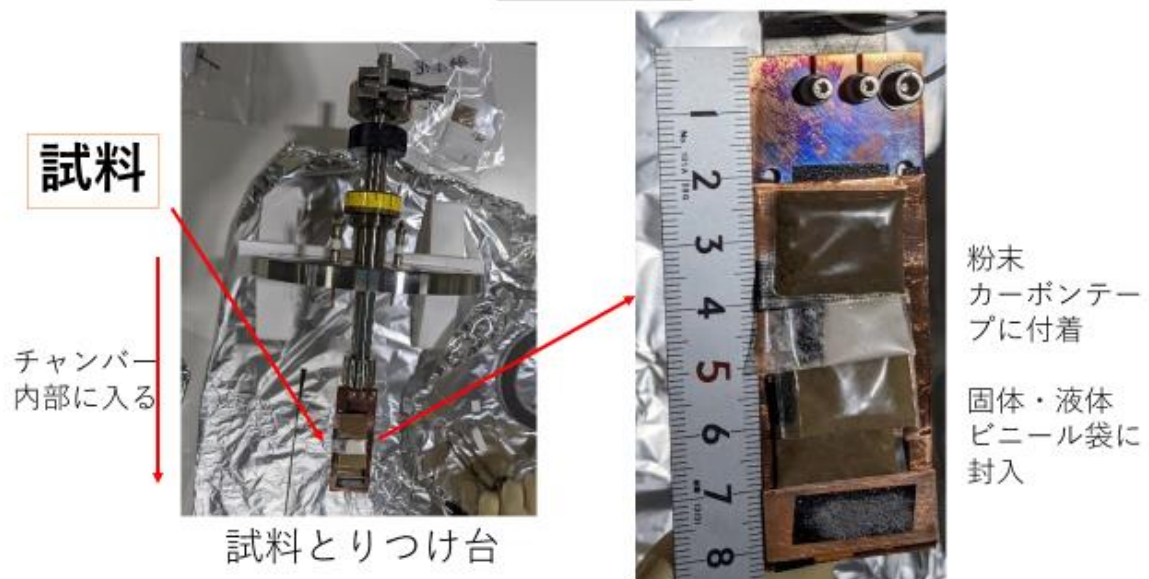
測定方法



試料チャンバー
空気でX線が減衰するので、
内部をHeに置換して測定

蛍光X線検出器

測定方法



測定方法

試料を測定チャンバーにセットしたのち、チャンバー内をヘリウム置換（約1時間）。

2440.0～2567.25 eVの範囲のX線を照射しXAFSスペクトルを得た。

試料からの蛍光X線は SDD検出器を用いて測定した。

各エネルギーでの積算時間は4秒とし、3回積算した。

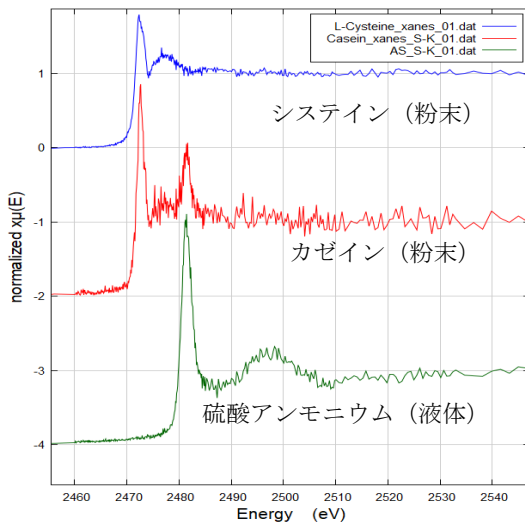
1サンプル当たりの測定時間は90分。

5 結果及び考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

測定試料

	概要	試料	何ができたら成功か
① イオウ化合物	イオウを含む高濃度の標準試料 (試薬) の測定	システイン 硫酸アンモニウム カゼイン	試料ごとに特徴的なシグナルが得られる。
② ニンニクのおい物質	ニンニクのおいに関わる高濃度の標準試料 (試薬) の測定	アリイン アリシン アリルメチルスルフィド アリルメチルジスルフィド	試料ごとに特徴的なシグナルが得られる。
③ 食品	食品に含まれる濃度のイオウ化合物を検出できるか	ニンニク タマネギ ワサビ	食品を前処理なく測定できる。

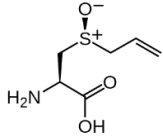
測定結果① 硫黄化合物



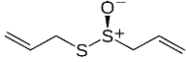
イオウの状態の違いで異なる特徴のパターンが得られた。蛍光のパターンから試料中のイオウの状態を同定することも可能かもしれない。

測定結果② ニンニクのおい物質

アリイン (無臭)



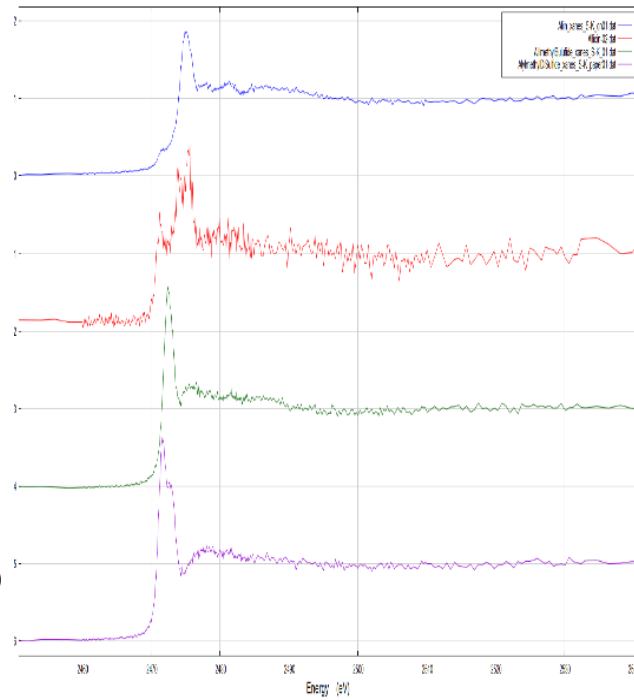
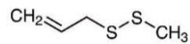
アリシン (ニンニクの香り)



アリルメチルスルフィド^o (ニンニク臭)



アリルメチルジスルフィド^o (ニンニク臭)



ニオイの成分ごとに異なる形状のデータが得られた。

各成分のデータを基準としてニンニクに含まれる成分の同定が可能になるかもしれない。

測定結果③ 食品の測定

- ① 1mm厚にスライスしたニンニク



ポリイミドフィルム

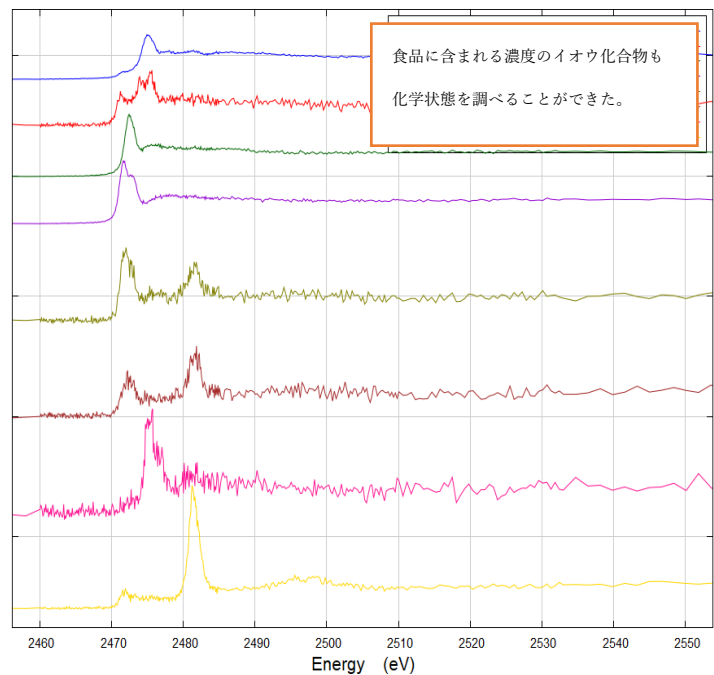
サンプル

SAGA-LS の瀬戸山寛之博士に食品を測定するためのセルを作製していただきました。

- ② チューブニンニク
- ③ チューブワサビ
- ④ タマネギスライス

穴をあけた金属板

- アリイン (無臭)
- アリシン (ニンニクの香り)
- アリルメチルスルフィド (ニンニク臭)
- アリルメチルジスルフィド (ニンニク臭)
- スライスニンニク
- チューブニンニク
- スライスタマネギ
- ワサビ



6 今後の課題

本事業の成果

- ・放射光のエックス線蛍光分析で、硫黄の化学状態を分析できることが分かりました。
- ・食品に含まれる濃度のイオウの状態も区別できることから、食品分析に活用できそうです。
- ・今後は、実際の商品、原材料、各製造プロセスのニンニクを評価して、食後消臭化ニンニクの消臭化メカニズムの解析を目指したいと思います。

7 参考文献

参考資料① ESRFで測定された様々なS化合物のXANESスペクトル

Nuhivukivuch et al., *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 9523-9528

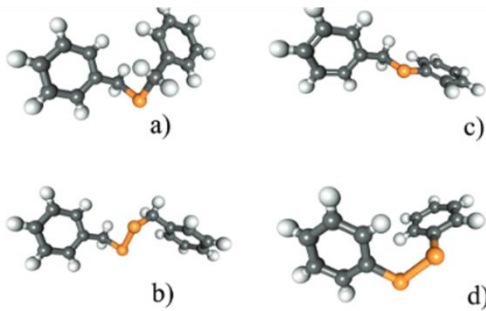


Figure 1. Molecular structure of: (a) dibenzyl sulfide (zzzsy01.pdb), (b) dibenzyl disulfide (benzss05.pdb), (c) benzyl phenyl sulfide (www.chemspider.com, ID 12697.mol) and (d) diphenyl disulfide (phess01.pdb).

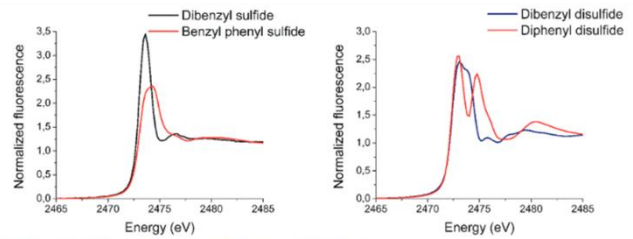


Figure 2. Experimental XANES spectra for: sulfides (left) and disulfides (right).

ジスルフィドやSの化学状態の違いでイオウのK-吸収端のXANESスペクトルは違いを示す。

ニンニクにおいて成分もスペクトルに違いがあるのでは？