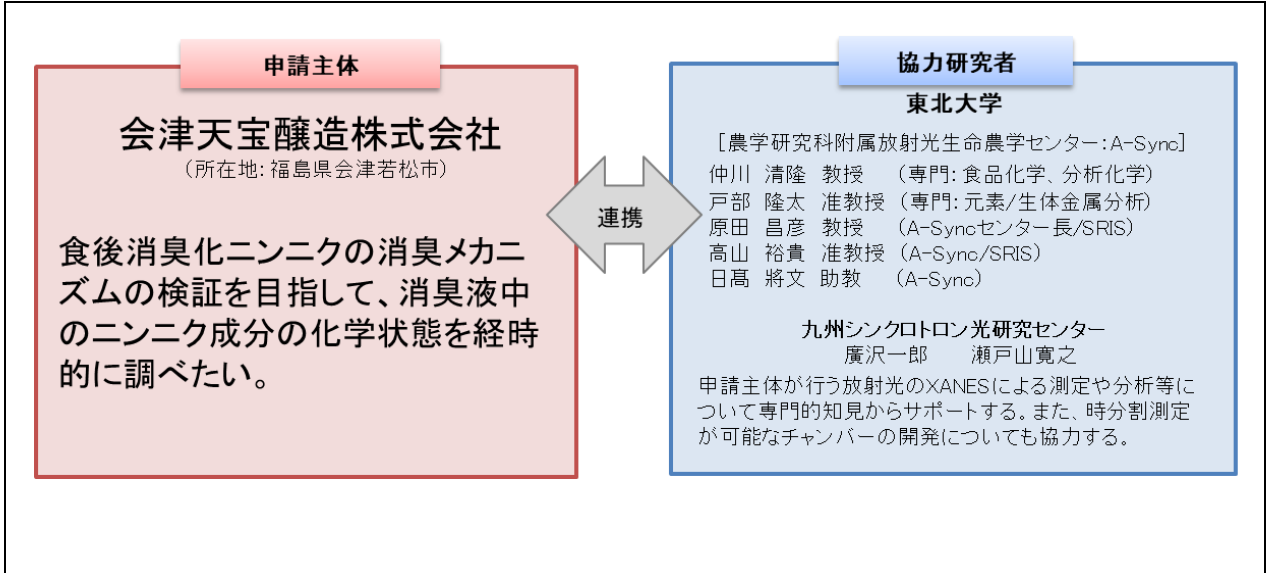


令和 5 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

蛍光 XAFS の時分割分析でニンニクの消臭化メカニズムを探る

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）



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。

<図 1>

食後消臭液の消臭メカニズムの仮説

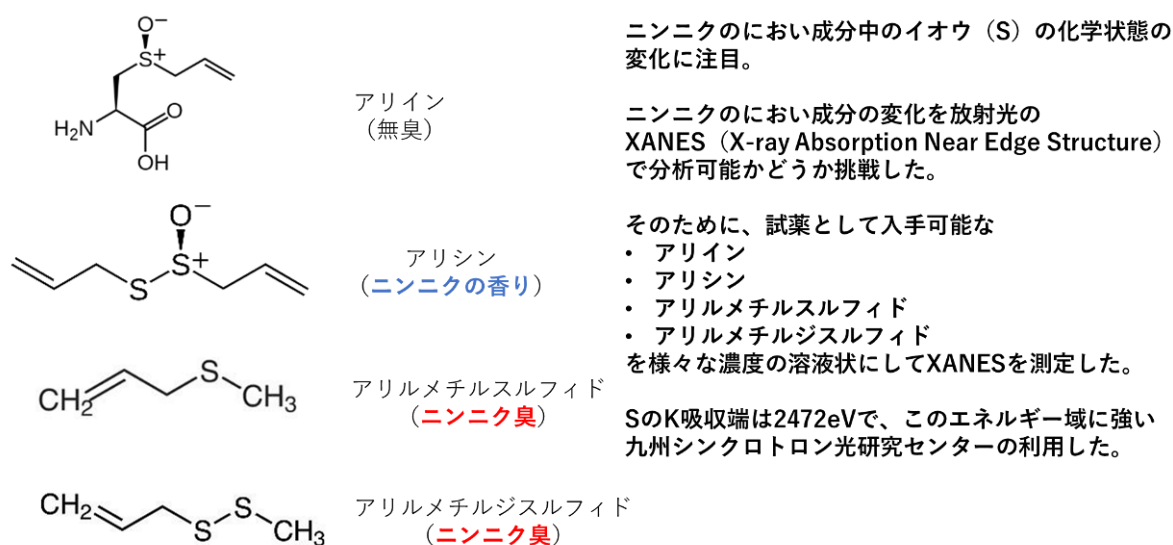


仮説の検証には、食後消臭液中でのニンニク成分の化学状態を調べたいが、よい方法がない。

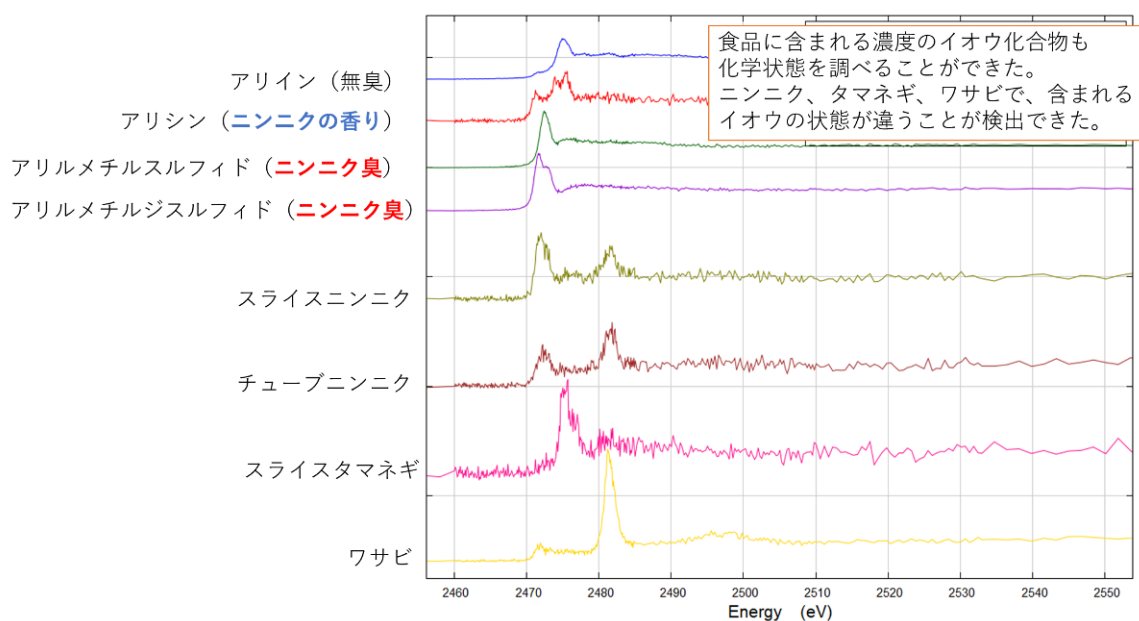
食後消臭液は食物繊維を主成分とするものですが、ニンニクの**香り**はしっかりあるので単なる吸着作用による効果ではなく、ニンニクの**香り**の元となるアリシンが食後消臭液の中では**悪臭物質**に変化しないのではないかという仮説を立てています。いろいろな方法でこの仮説を検証してみようと思いましたが、直接的に証明できる方法はありませんでした。

昨年度の仙台市トライアルユース事業では、一般的な食品分析では必要となる抽出や精製・濃縮と言った前処理をすることなく、ニンニクの匂い成分を蛍光 XAFS によって分析が可能かどうかについて挑戦しました。ニンニク臭の原因となる標準化学物質、ニンニク抽出物についてイオウ K 端の蛍光 XAFS を測定したところ、それぞれの化合物をイオウの化学状態の違いで見分けられることが分かりました。

昨年度の仙台市トライアルユース事業の測定の内容とサンプル<図2>



昨年度の仙台市トライアルユース事業測定結果<図3>



○昨年度のトライアルユース事業の成果

- 放射光の蛍光 XAFS 分析で、イオウの化学状態を分析できることが分かりました。
- 食品中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明を目指したいと思います。

○今年度の測定目的

食後消臭化液の作用機序の追究



におい成分
(試薬)

+

食後
消臭化液



ニンニク
ペースト

+

食後
消臭化液



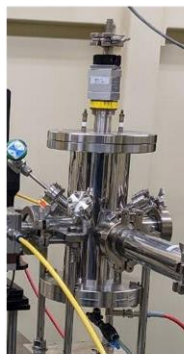
生ニンニク

+

食後
消臭化液

食後消臭化液の作用機序の解明のためには、イオウの化学変化を正確にとらえる必要がある。そのためには、食後消臭化液を加える前後の匂い成分の変化を見たい。

**昨年度の事例から分かった
装置スペックのニーズ**



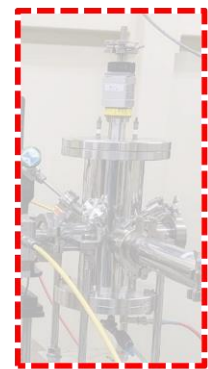
チャンバー (He置換)

昨年度は、サンプルをチャンバーセットして測定できるようになるまで1時間程度を要した。



+

食後
消臭化液



新チャンバー

ニンニクと食後消臭化液を混ぜる前後を測定することができるような装置を放射光施設の先生方と検討していきたい。

時分割測定が可能になると

こういう分析もトライしたい！



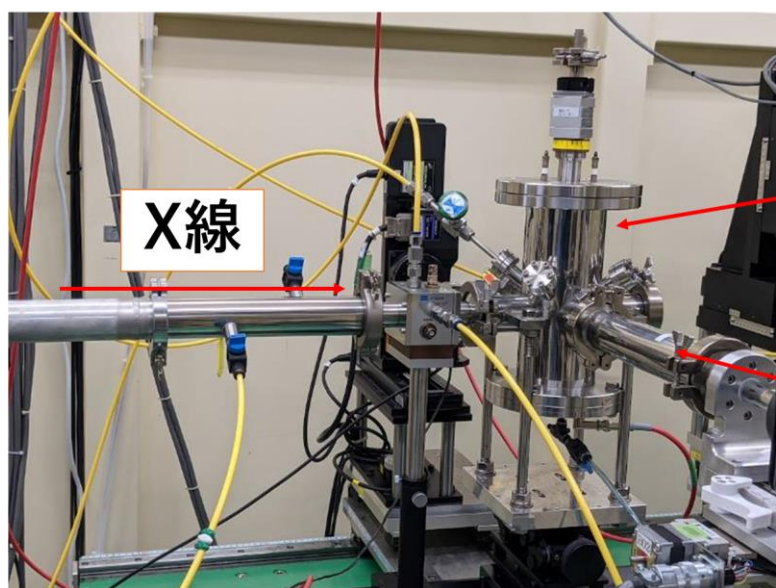
+ 人工胃液

胃の中でのおいが発生するメカニズムはよく分かっていないことも多い。

生理現象（胃の中での消化）を人工胃液を使って模倣し、今回の測定計画にある装置を使って胃液とニンニクの反応で変化する物質の化学状態を測定することができれば、ニンニクのおい発生メカニズム解明にもつながる。

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）

測定方法（測定装置；SAGA-LS BL11）

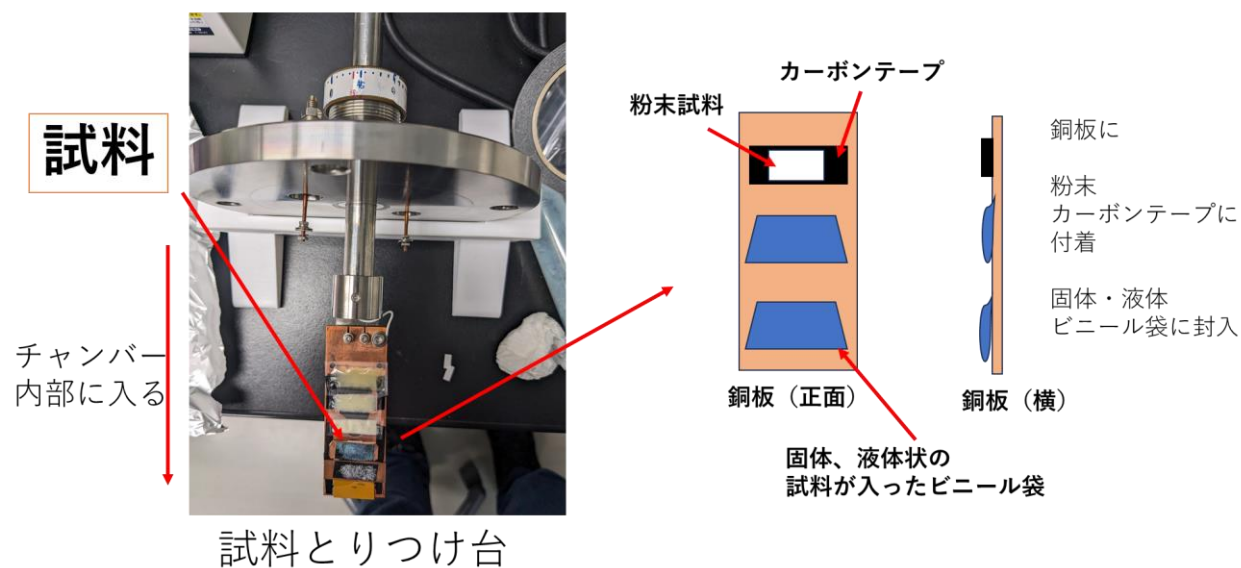


X線

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；測定チャンバー内の試料とりつけ台



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）。
試料をはりつける銅板に4～5個の試料をセットすることで、1回のヘリウム置換で複数の試料を測定することができた。

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

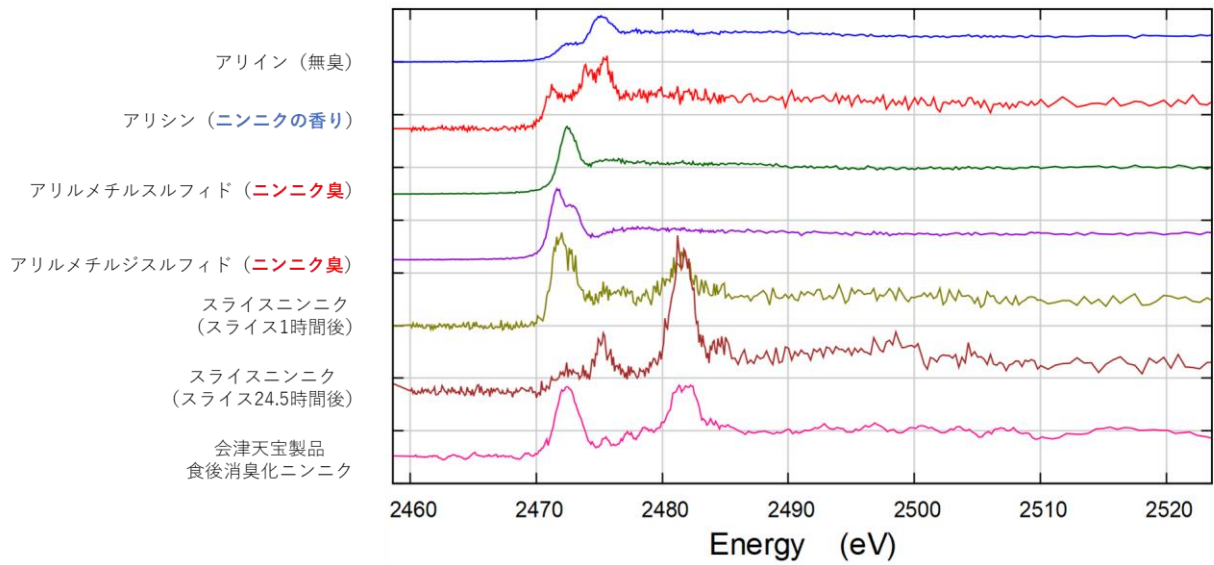
試料からの蛍光X線はSDD検出器を用いて測定した。

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30分。He置換を含めると、試料のセットから測定データが得られるまで90分を要した。

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）

測定結果① 食後消臭化ニンニク（製品）



会津天宝のニンニクは、スライスした直後の状態に近い。

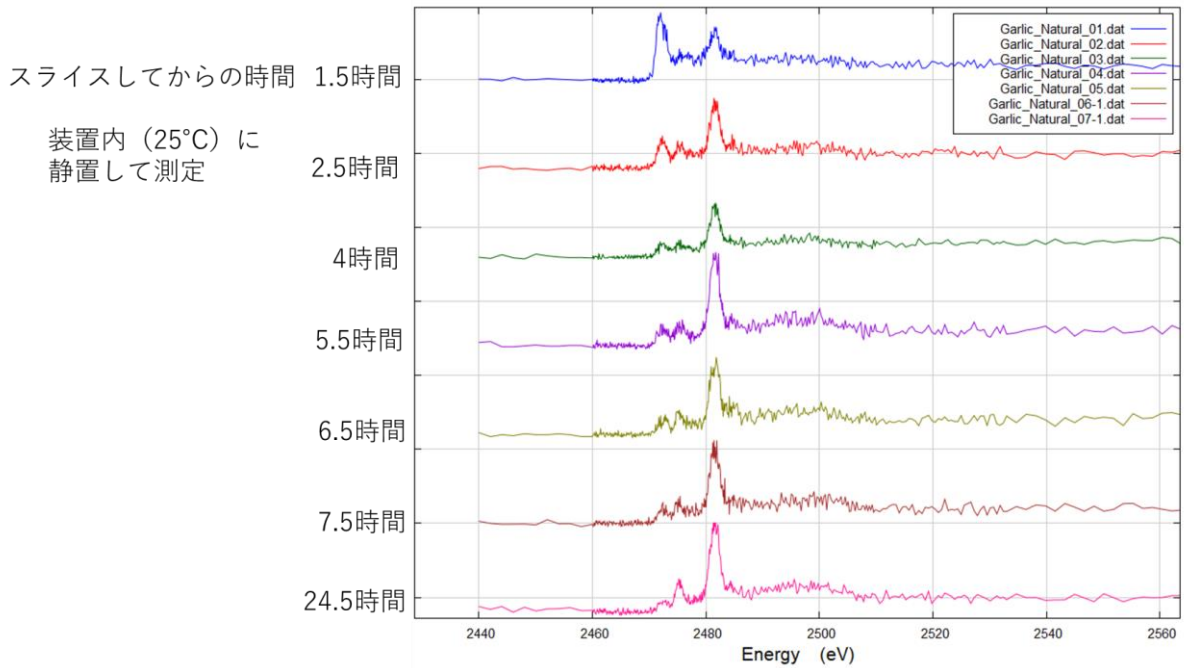
↓

ニンニク本来の風味を残したまま商品になっていると考えられる。

↓

製造各工程におけるサンプルを評価したい

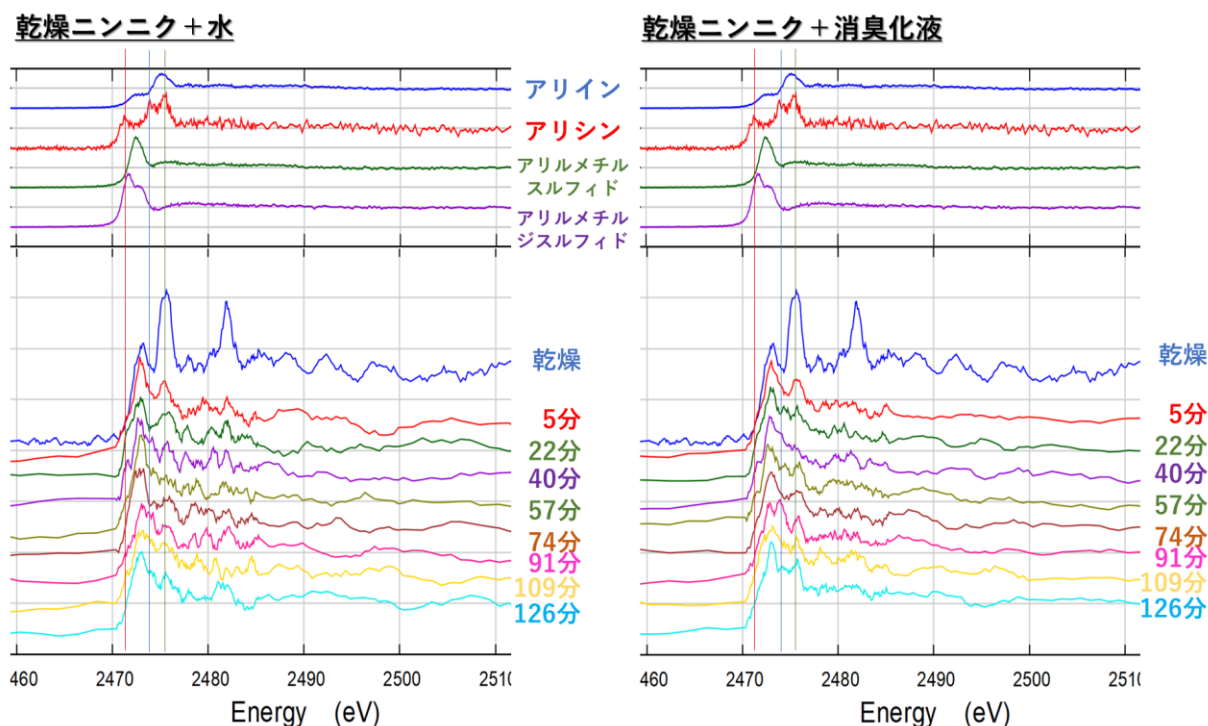
測定結果② 食品の変化の測定（スライスニンニクの経時変化）



スライスしてから時間が経過すると
ニンニクの中のイオウの化学状態が

変化する様子をとらえることができた。

測定結果③乾燥にんにく+水/消臭液



- 実際の香りとして、乾燥ニンニクはニンニク特有の香りは弱い。
- XANES のシグナルから、乾燥ニンニク中には無臭のアリインの状態が多いことが示唆されており、ニンニクの香りが弱いことと一致する。
- 水を加えることによってアリイン（緑線）が減り、アリシンに相当する位置（赤線）にピークが生じる。
- 水を加えた直後から、ニンニク特有の香りが強くなっており、XANES のシグナルが示すようにアリシンの量が増えたと考えて矛盾はない。
- 乾燥ニンニクに水を加えたことで酵素が活性化し、アリインからアリシンへの変換が始まったと考えられる。
- 乾燥ニンニクに水または消臭液を加えてから、シグナルが複雑に変化している。ニンニクの中では非常に複雑な化学変化が起こっているようである。
- 消臭液の効果については詳細な解析を必要とするが、水と消臭液では極端な差はなさそうである。このことは、消臭液を加えることでニンニク本来の品質や風味を変えてしまうものではないことを示唆している。
- 消臭液によるニンニク臭の低減効果については、消化過程のニンニク成分の変化を調べてみたい。例えば、今回用いた条件に塩酸を加えることで人工的な消化の環境を作り出し、その際の成分変化を調べてみたい。

6 今後の課題

- 今回の測定では、反応開始後 5 分で硫黄のデータを取得することができた。本事業で掲げた目的は達成できたと考えている。
- 一方で、イオウの変化測定について科学的な検証を行うためには、複数回の測定でバラツキを検証する必要がある。
- 今回の測定結果から、ニンニクに含まれるイオウは非常に複雑な形態を取りうることが示唆された。すべての形態について検証することは難しいが、主要な成分について増減を定量化できるような解析方法が必要になると考えている。
- 今回測定したニンニクは、ニンニク独特の香りを呈する状態のものであり、食後数時間後に発生する不快臭は感じなかった。ニンニクの消臭化メカニズム解明のためには、例えば測定の途中で人工消化液（塩酸）を加えることでイオウ成分がどのように変化するかなど、不快臭の発生までを追うことができるような検討が必要である。

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

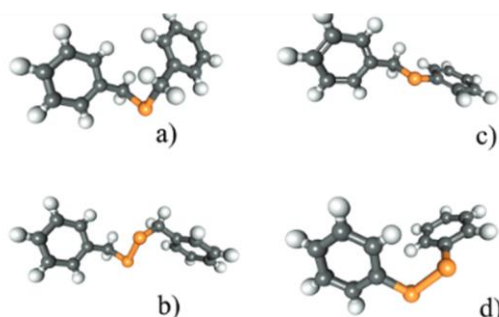


Figure 1. Molecular structure of: (a) dibenzyl sulfide (zzzsry01.pdb), (b) dibenzyl disulfide (benzss05.pdb), (c) benzyl phenyl sulfide (www.chemspider.com, ID 12697.mol) and (d) diphenyl disulfide (phess01.pdb).

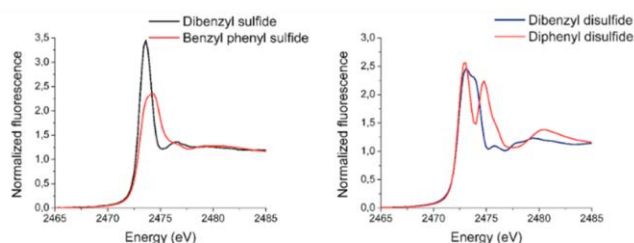


Figure 2. Experimental XANES spectra for: sulfides (left) and disulfides (right).

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？