

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)

「ニンニクの匂い成分中のイオウの蛍光XAFSによる動態分析」

会津天宝醸造株式会社
2024.02.29

1. 測定対象のセールスポイント

「ニンニクのおい」

- ニンニクの独特の**香り**は、ニンニクを楽しむために不可欠なものです。
- 無臭ニンニクというものはあります（においの元となるアリシンが少ない）。しかし、ニンニクの**香り**が風味として求められる場合が多く、普通のニンニクの方がニーズが高いです。
- 一方で、食べた後に**ニンニク臭**は速やかに消えてほしい（口臭の原因となってしまう）。
- 『**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、というものです。

2. 何を知りたいのか？何が分かると良いのか？

何を知りたいのか

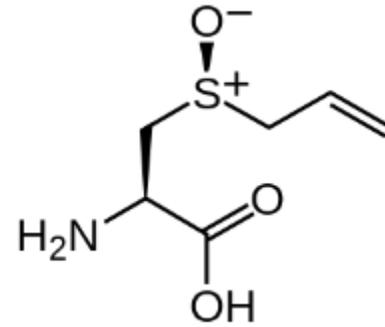
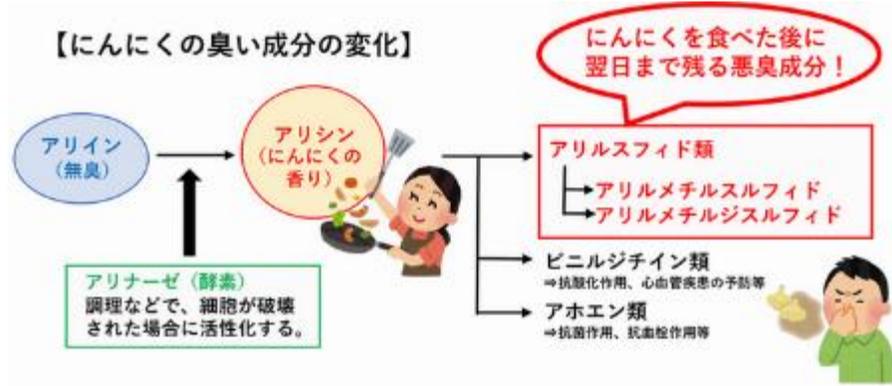
なぜ、『食後消臭化にんにく』は
食べる前にはニンニクの香りがあって、
食べた後にはニンニク臭がないのか、
その科学的なメカニズムを知りたい。

そのためには・・・

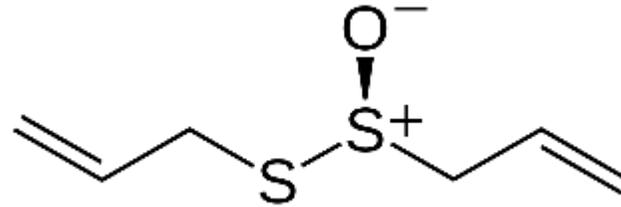
何が分かるとよいのか

考えられる仮説について検証したい。
それができるような測定手法が欲しい。

ニンニク臭の原因：イオウ化合物

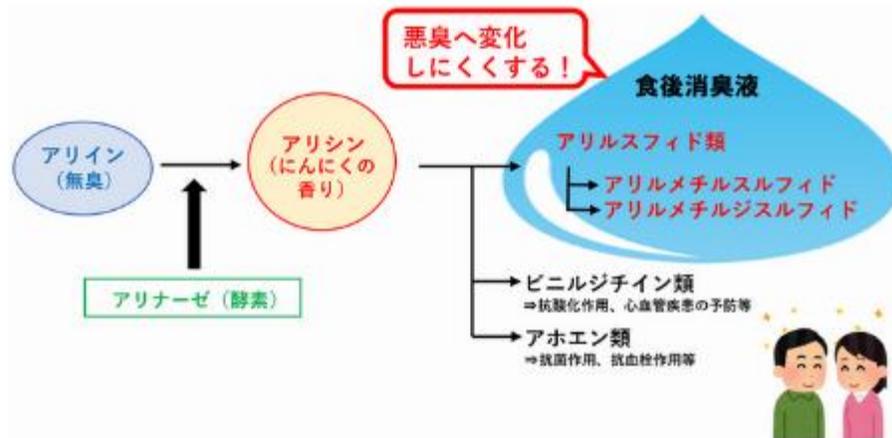


アリイン
(無臭)

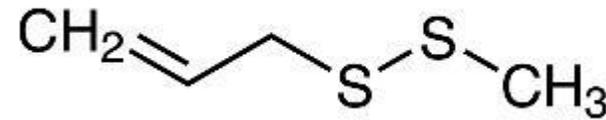


アリシン
(ニンニクの香り)

植物由来の食後消臭液が悪臭のもとになるアリルスフィド類を包み込みます。
その結果、食後の嫌なにんにく臭が食後3~4時間程度で消えます。
(※効果には個人差があります。)



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)

Sの化学状態が変化している

3. これまでの検討内容： 食後消臭液の消臭メカニズムの仮説

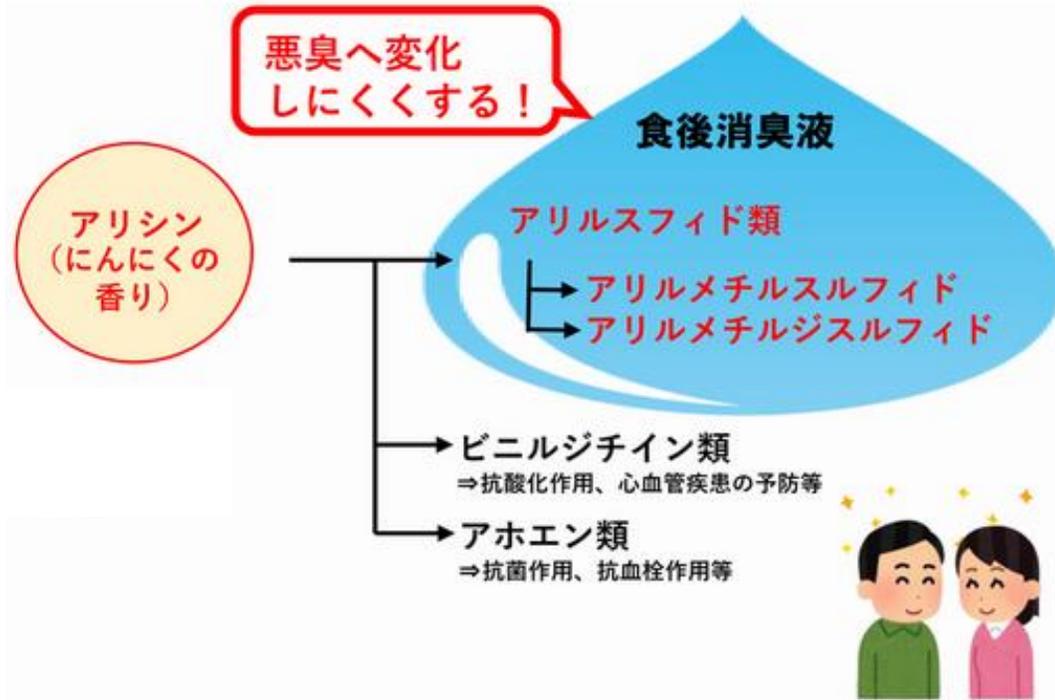
食後消臭液自体が化学的に

- 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

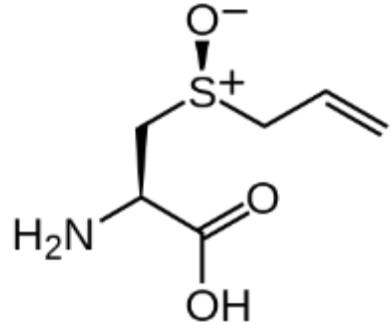
- ③ニンニク臭の原因となる物質を吸着、包摂して吸収、飛散を防いでいる。

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？

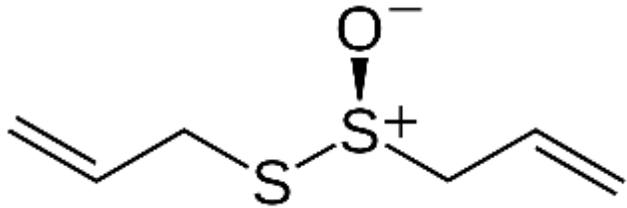


仮説の検証には、食後消臭液中での
ニンニク成分の化学状態を調べたいが、よい方法がない。

4. 測定の内容とサンプル



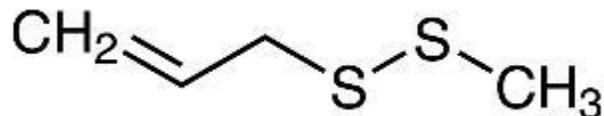
アリイン
(無臭)



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)

ニンニクにおいて成分中のイオウ (S) の化学状態の変化に注目。

ニンニクにおいて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。

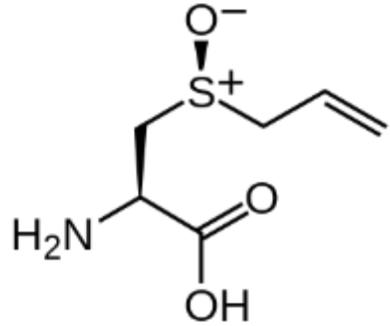
そのために、試薬として入手可能な

- 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

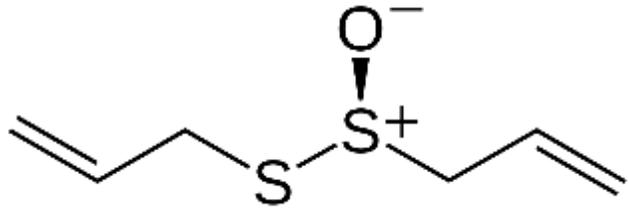
を様々な濃度の溶液状にしてXANESを測定してみたい。

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。

5. 既存の手法では足りない理由



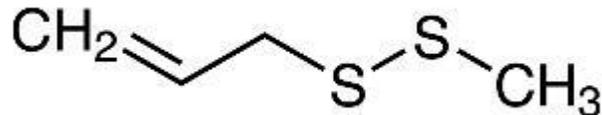
アリイン
(無臭)



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)

一般的な分析に使われるHPLCやガスクロマトグラフィー法では、**食後消臭液に含まれた状態**で分析するのは困難

ニンニク臭は3時間程度で分解されてしまうので、サンプルの前処理などに手間をかけられない。

ニンニクのおいの変化について、特定元素 (SやSe) の化学種に着目した場合、蛍光X線分光法が適しているのではないかと期待している。

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

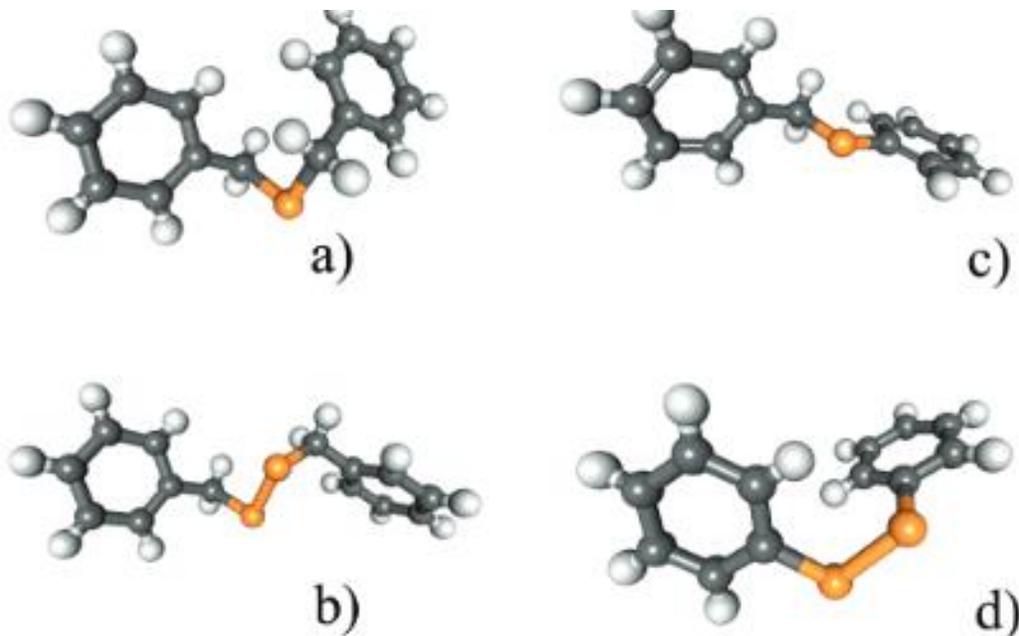


Figure 1. Molecular structure of: (a) dibenzyl sulfide (zzzsry01.pdb), (b) dibenzyl disulfide (benzss05.pdb). (c) benzyl phenyl sulfide (www.chemspider.com, ID 12697.mol) and (d) diphenyl disulfide (phess01.pdb).

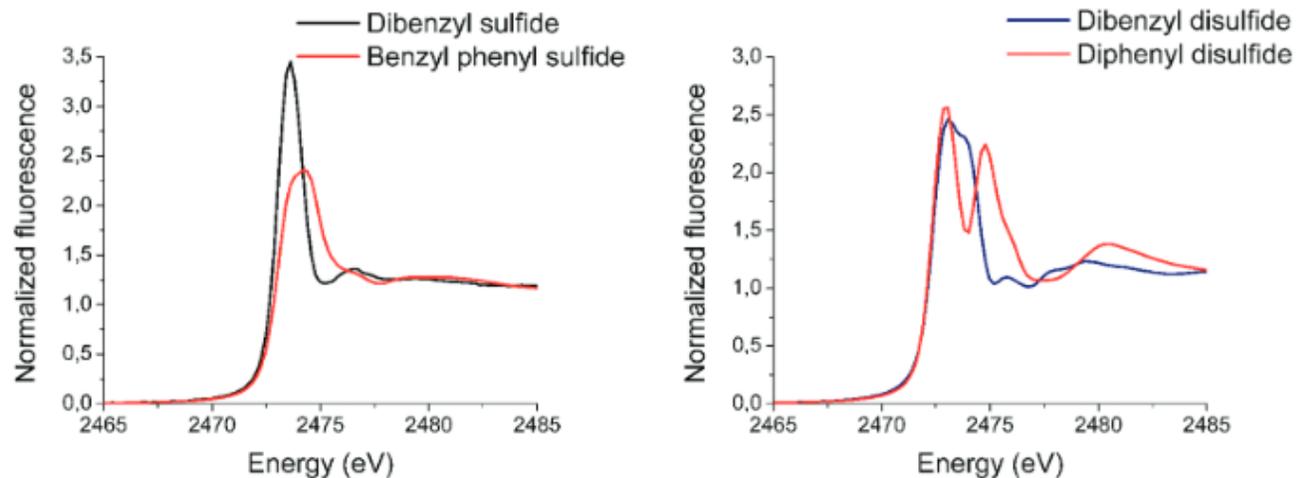


Figure 2. Experimental XANES spectra for: sulfides (left) and disulfides (right).

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？

測定試料

2022年度の課題

		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	ニンニクのおい物質に関す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。

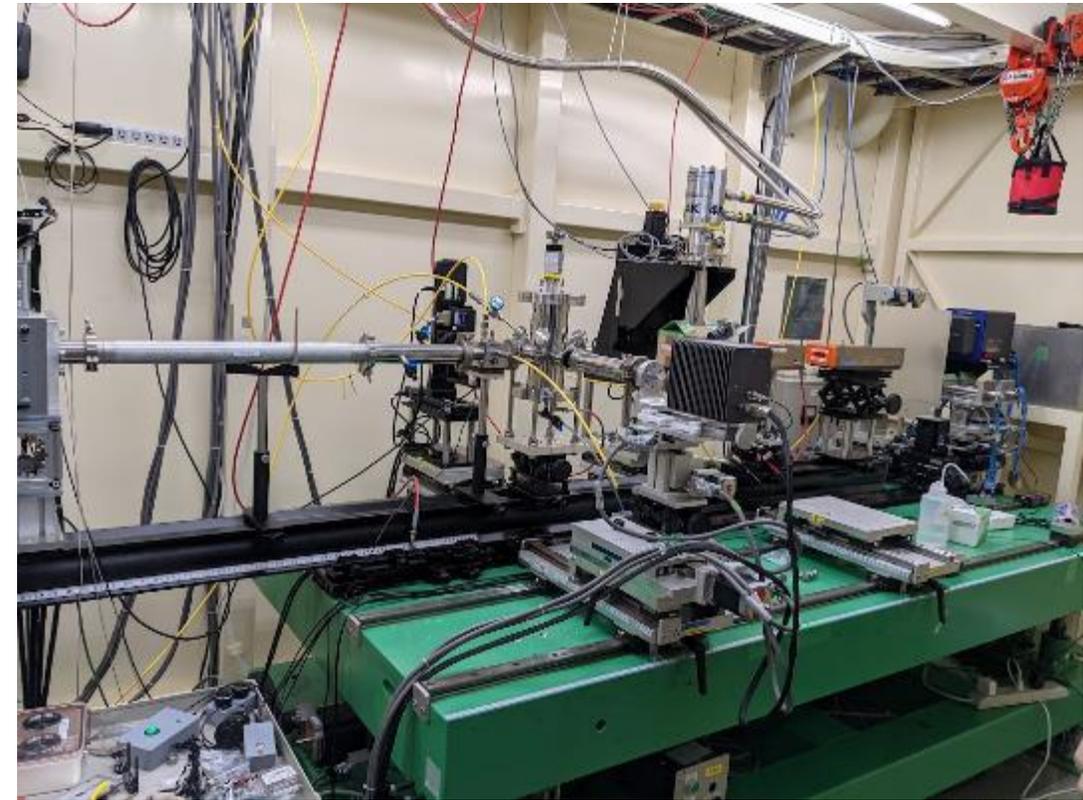
2023年度の課題

④	食品の変化	イオウ成分の経時的な変化を見ることができるか？	ニンニク	経時的な変化が見られる。
⑤	会津天寶の商品	商品の測定と加工工程における変化を見る。	食後消臭化ニンニク原料	消臭化のメカニズムが分かる。

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）

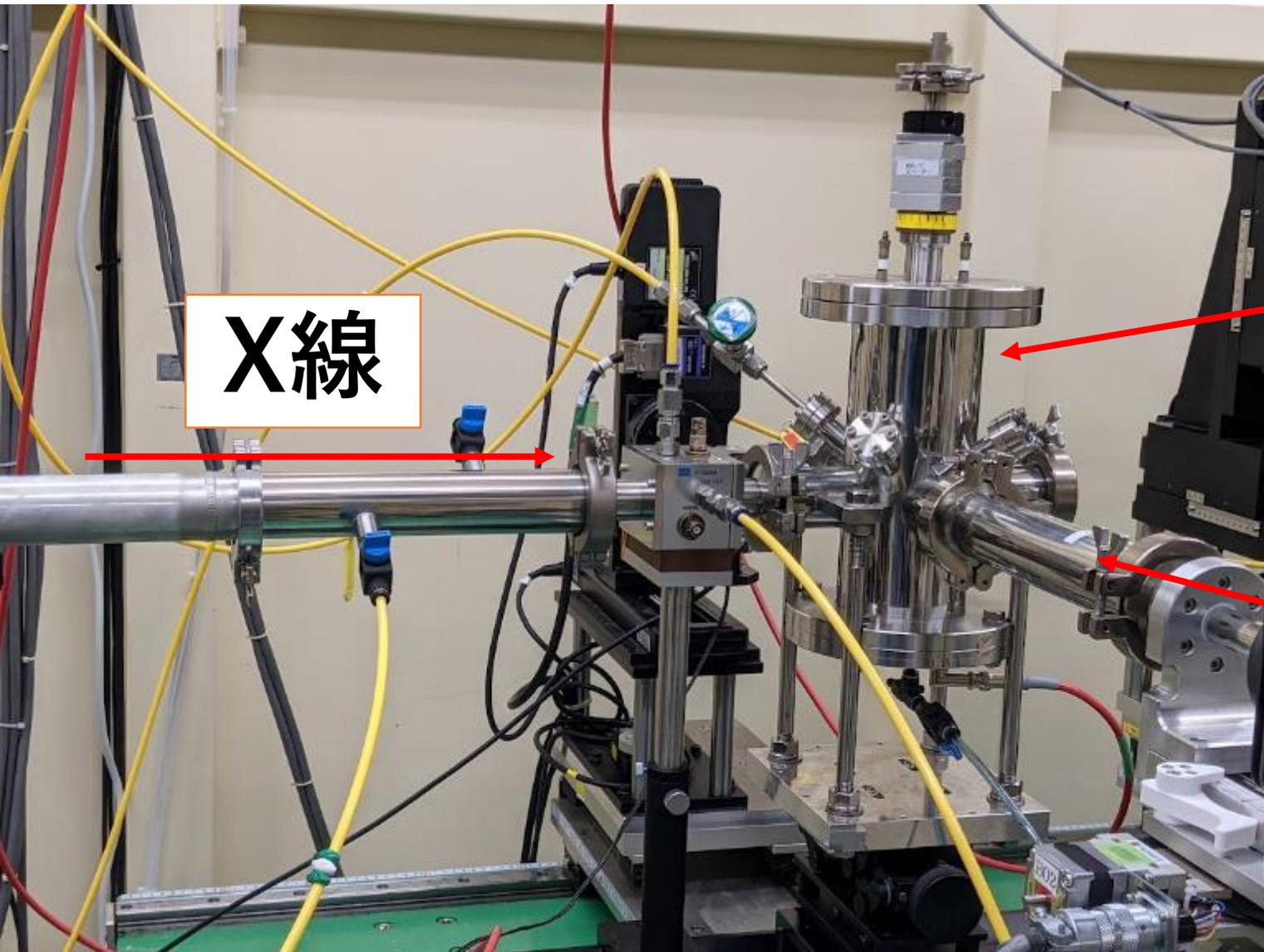
福岡空港
↓
博多
↓
弥生が丘（最寄り駅）
↓
鳥栖

福岡空港から
約1時間



BL11

測定方法



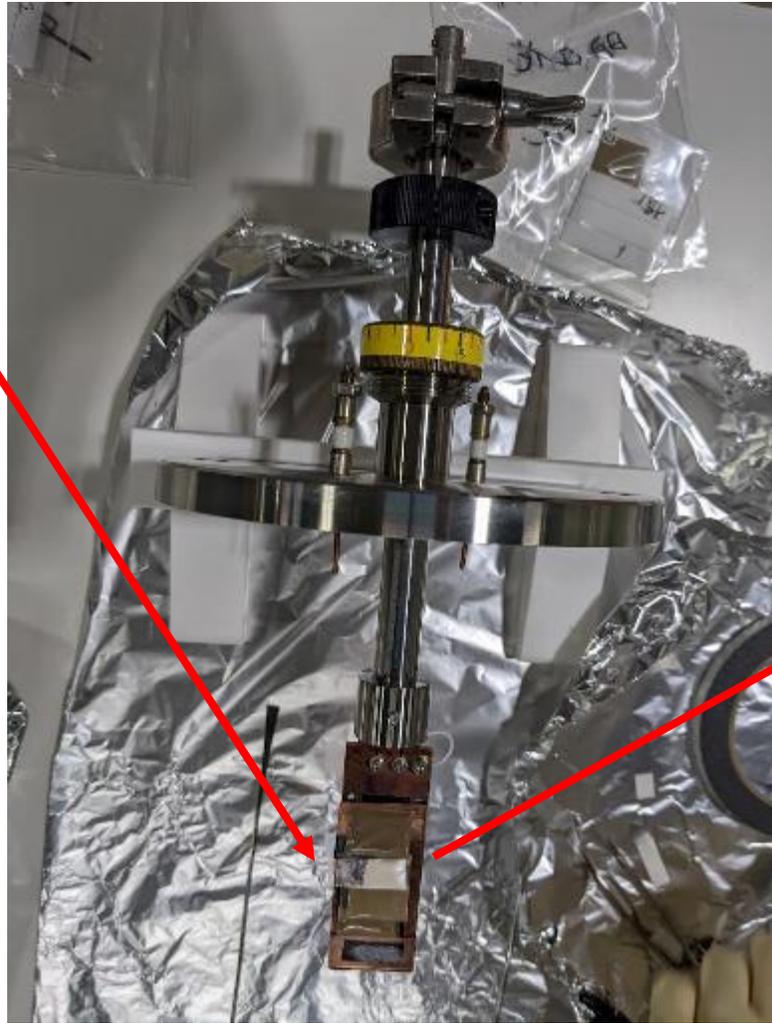
X線

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

試料



チャンバー
内部に入る

試料とりつけ台



粉末
カーボンテー
プに付着

固体・液体
ビニール袋に
封入

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。

2022年度の測定結果

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)

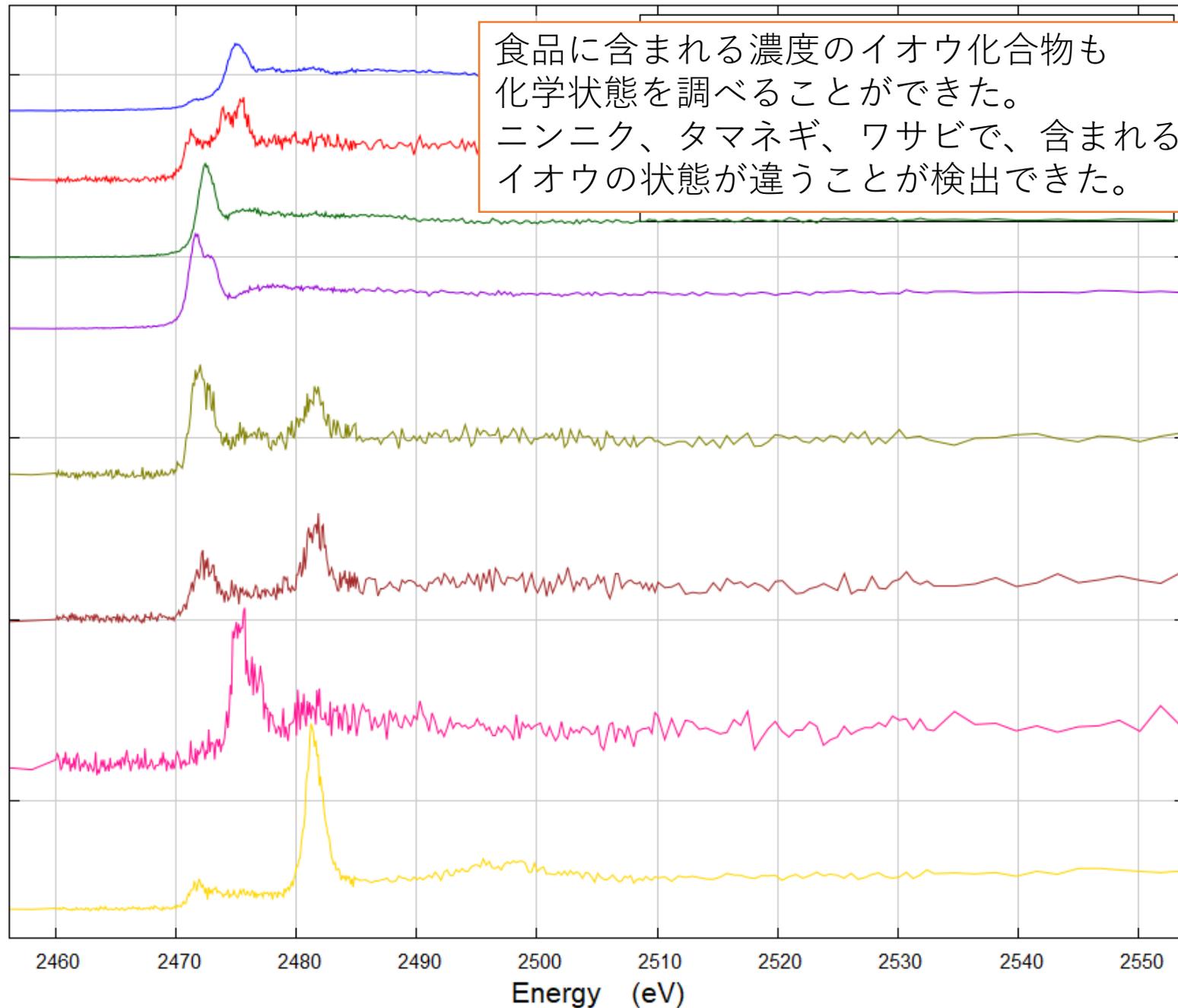
アリルメチルジスルフィド (ニンニク臭)

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



2023年度の測定結果 食後消臭化ニンニク（製品）

アリイン（無臭）

アリシン（ニンニクの香り）

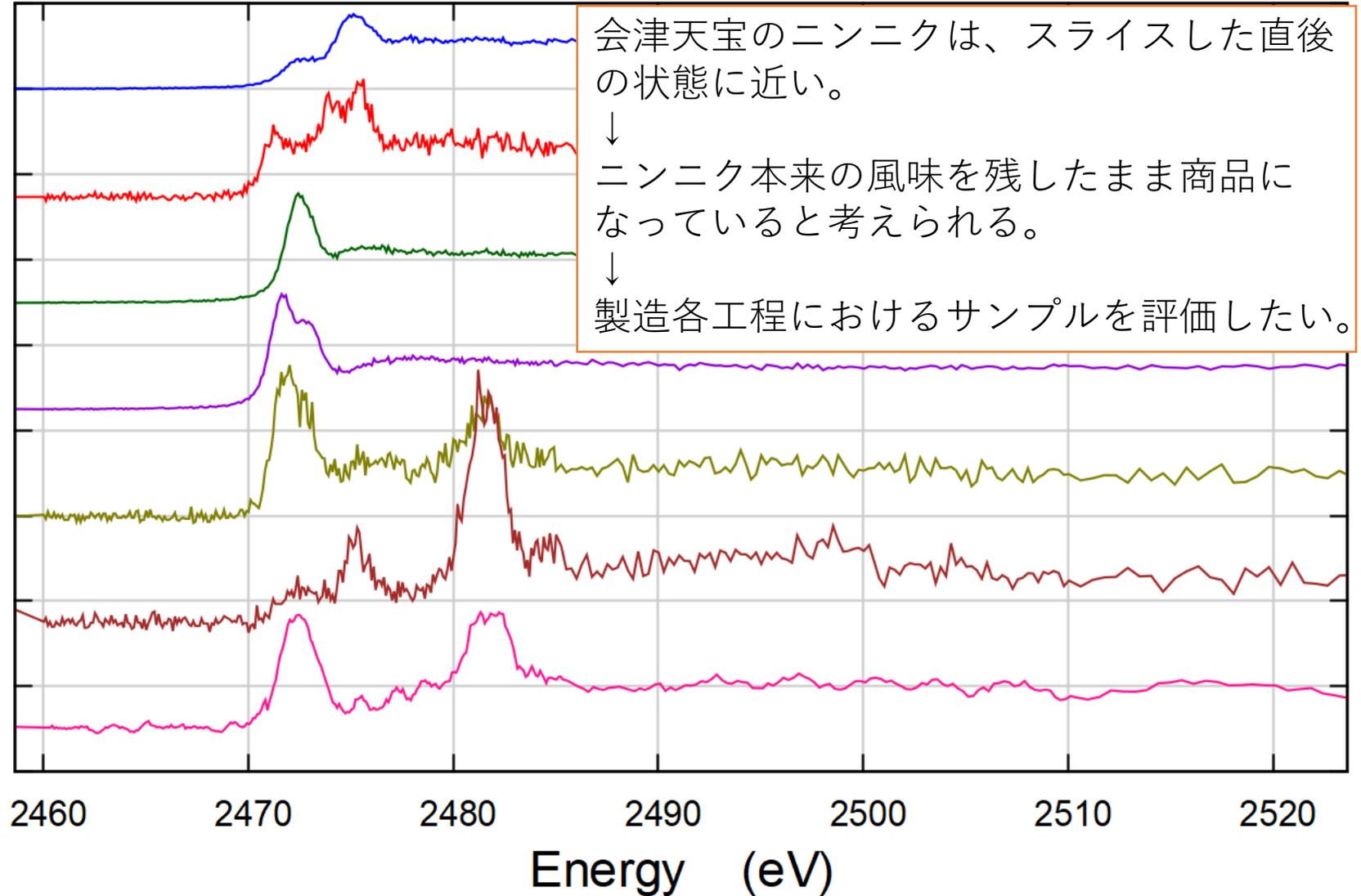
アリルメチルスルフィド（ニンニク臭）

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
（スライス1時間後）

スライスニンニク
（スライス24.5時間後）

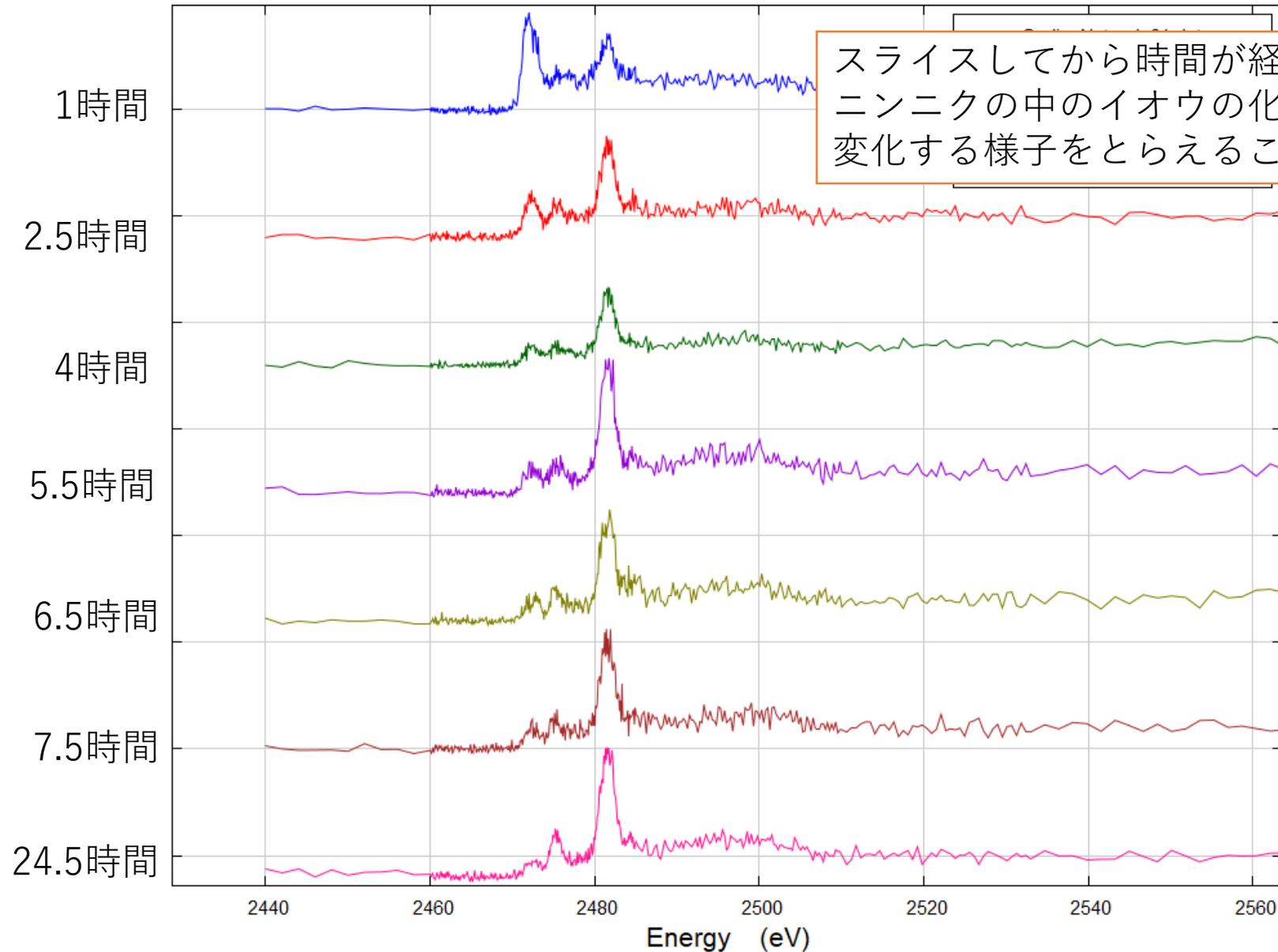
会津天宝製品
食後消臭化ニンニク



2023年度の測定結果 食品の変化の測定

スライスしてからの時間

装置内 (25°C) に
静置して測定

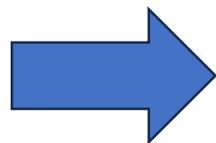


スライスしてから時間が経過すると
ニンニクの中のイオウの化学状態が
変化する様子をとらえることができた。

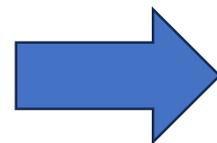
従来の測定装置の課題



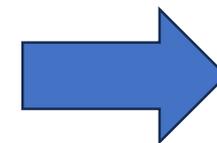
試料取り付け台にセット



測定チャンバーにセット



チャンバー内を
Heガスに置換
1時間



測定

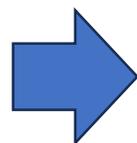
測定開始まで、試料台に取り付けてから1時間以上を要するため、分析のために重要な反応初期の変化を測定することが難しい。

本課題で施した工夫



試料取り付け台を設計・作製

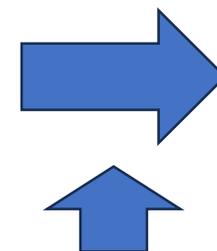
試料セルはチューブで外につながっており、
シリンジで試料をセルに入れることができる。



測定チャンバーにセット



チャンバー内を
Heガスに置換
1時間

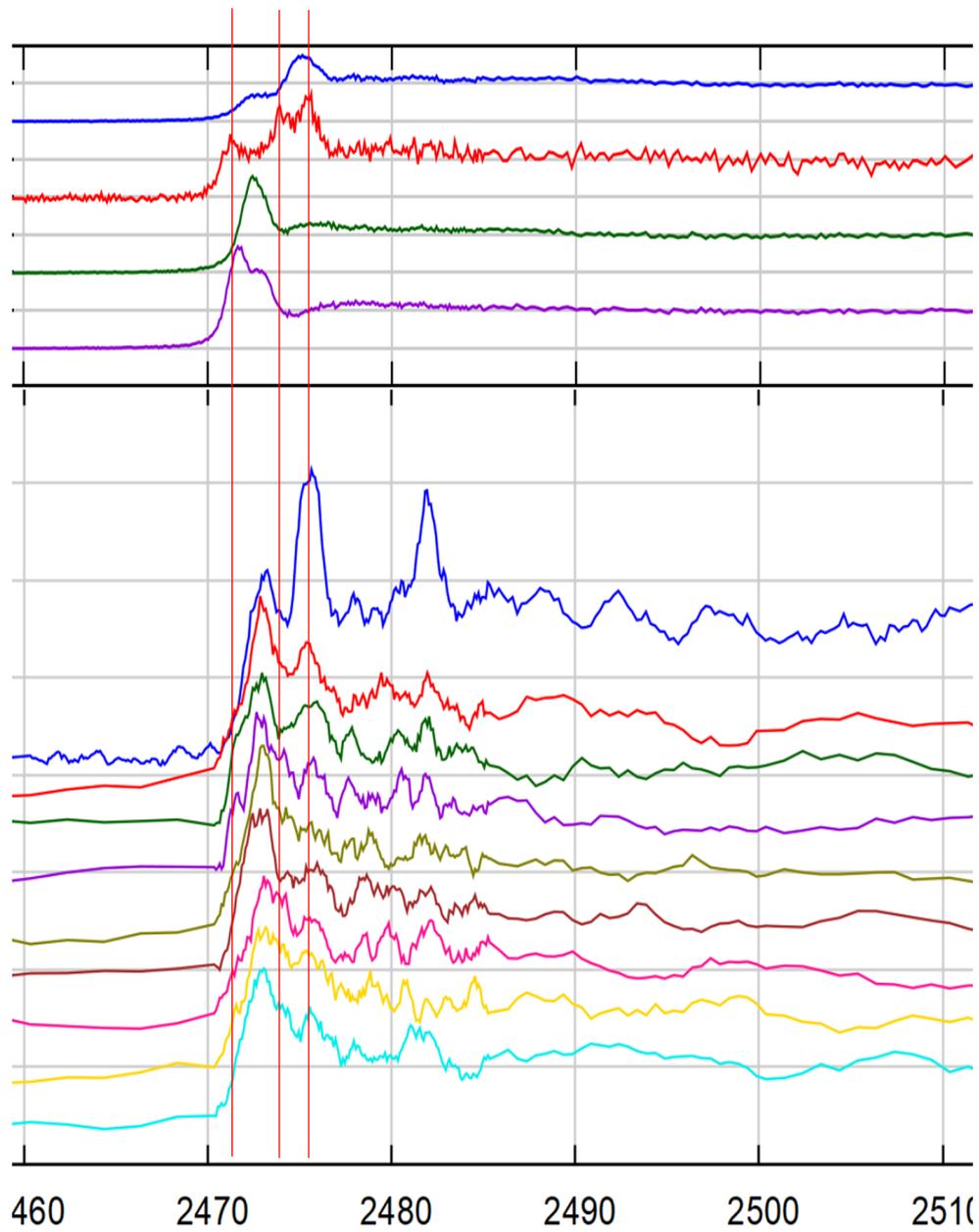


測定

乾燥ニンニク（原料）と水または消
臭化液を混ぜて、試料セルに注入

反応開始直後の試料を試料セルに注入することで、
反応初期段階の変化を分析することを可能にした。

乾燥ニンニク + 水



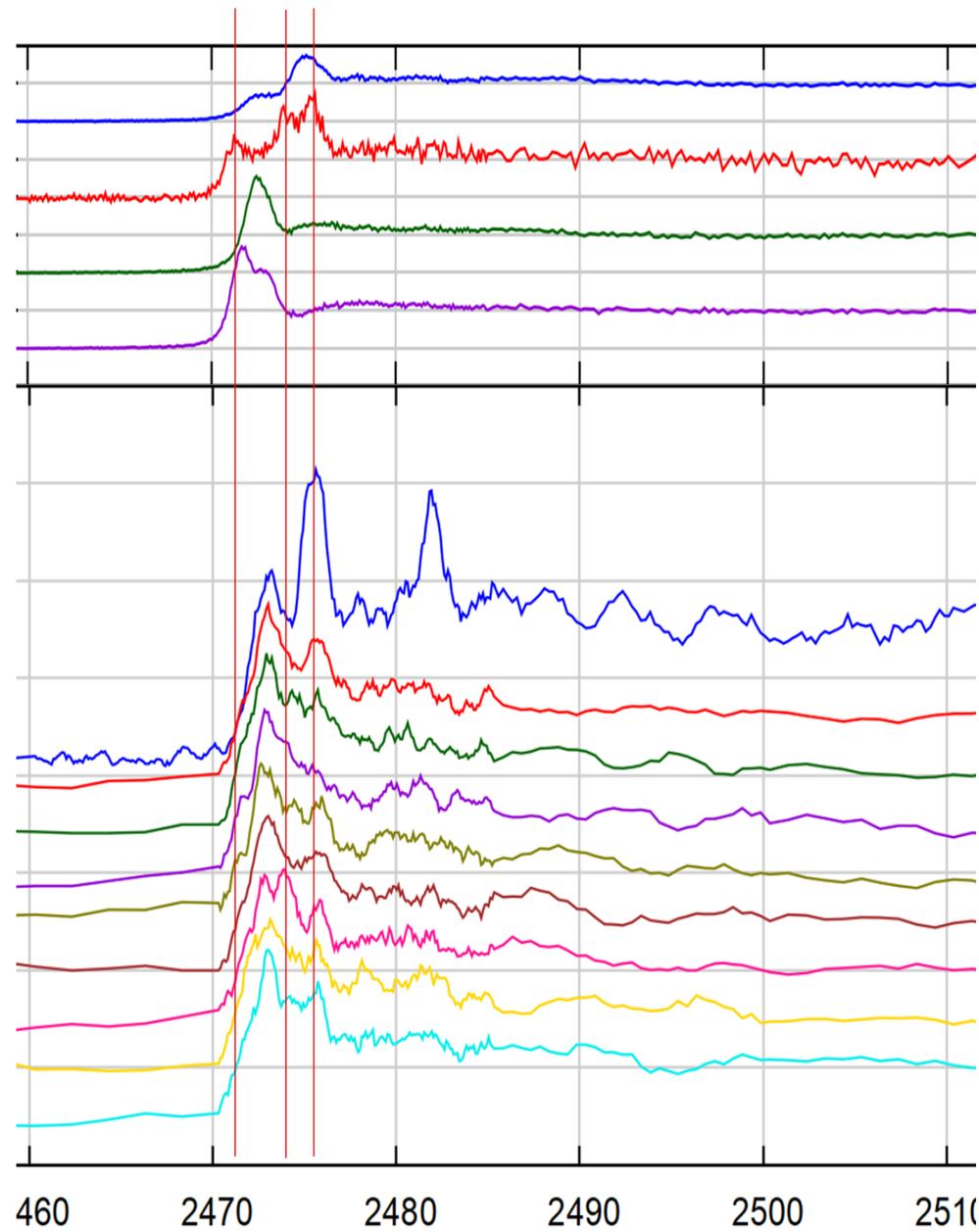
アリイン
アリシン
アリルメチル
スルフィド
アリルメチル
ジスルフィド

乾燥

5分
22分
40分
57分
74分
91分
109分
126分

Energy (eV)

乾燥ニンニク + 消臭化液



乾燥

5分
22分
40分
57分
74分
91分
109分
126分

Energy (eV)

- 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化液を加えてから、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。
- 消臭化液の効果については詳細な解析を必要とするが、水と消臭化液では極端な差はなさそうである。このことは、消臭化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。
- 消臭化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。