

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）発表資料

# 「ニンニク」のにおい

会津天宝醸造株式会社

# 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

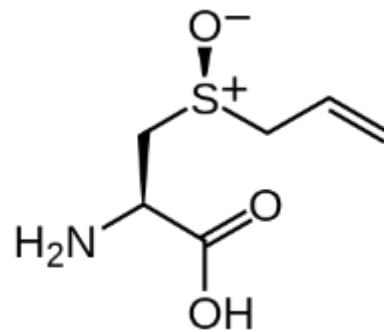
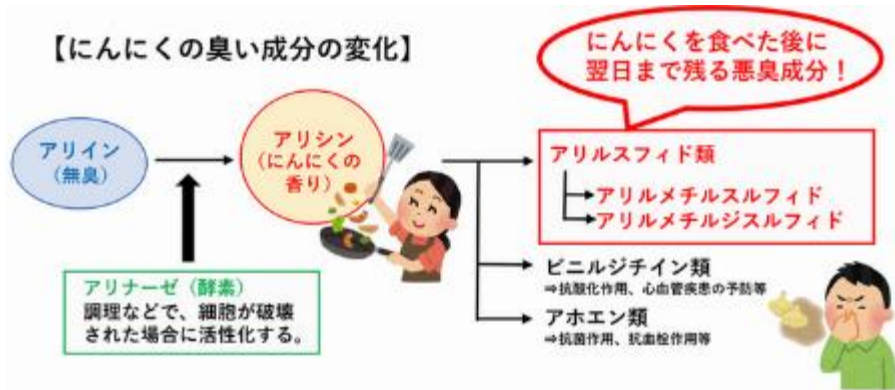
なぜ、『食後消臭化にんにく』は  
食べる前にはニンニクの香りがあって、  
食べた後にはニンニク臭がないのか、  
その科学的なメカニズムを知りたい。

そのためには・・・

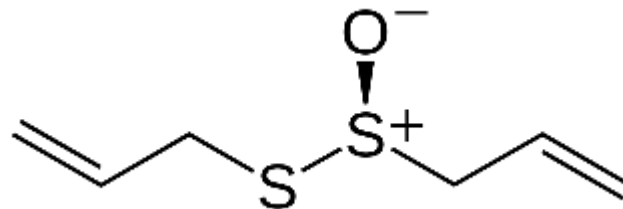
### 何が分かるとよいのか

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)

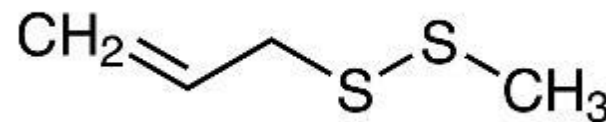


アリシン  
(ニンニクの香り)

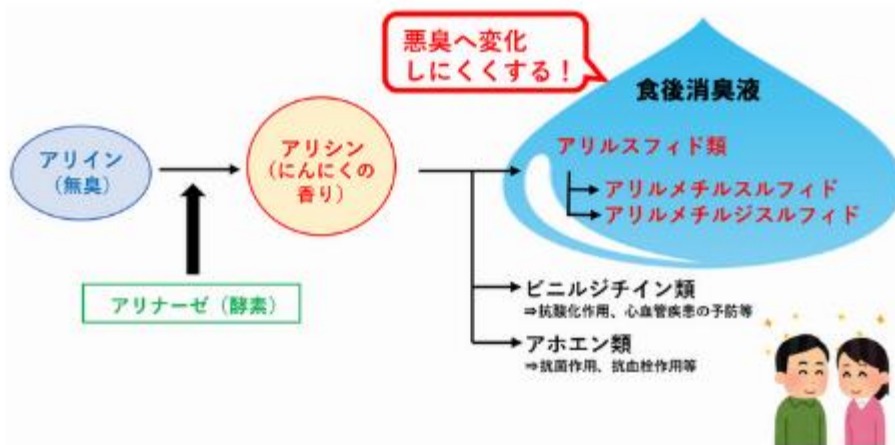
植物由来の食後消臭液が悪臭のもとになるアリルスフィド類を包み込みます。  
その結果、食後の嫌なにんにく臭が食後3～4時間程度で消えます。  
(※効果には個人差があります。)



アリルメチルスルフィド  
(ニンニク臭)

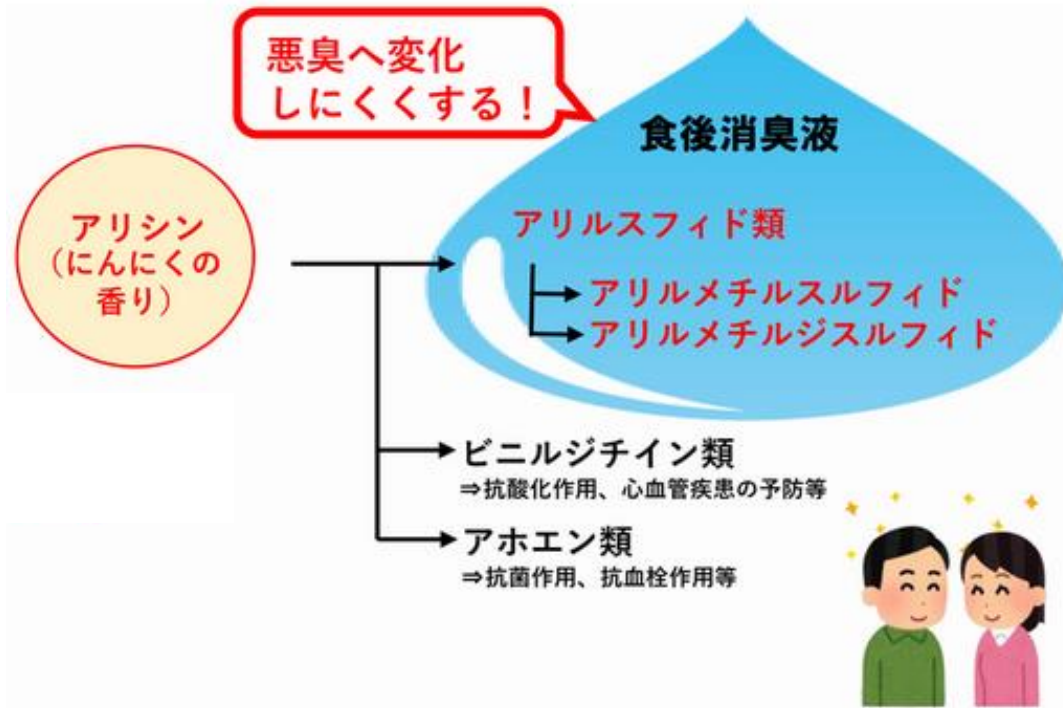


アリルメチルジスルフィド  
(ニンニク臭)



**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

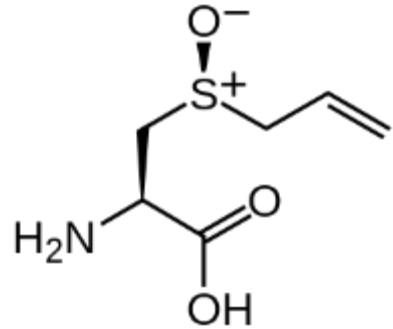
食後消臭液自体が

- 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。

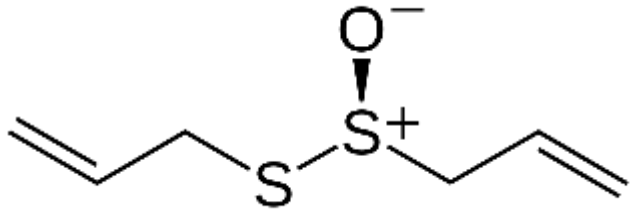
仮説②と③は、食べる前にはニンニクの風味がちゃんとあることと矛盾？

**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



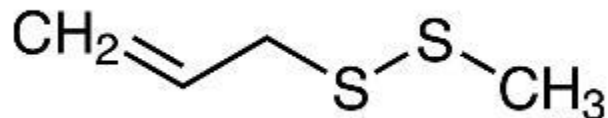
アリイン  
(無臭)



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。

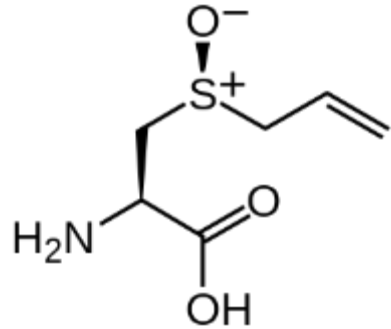
そのために、試薬として入手可能な

- 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

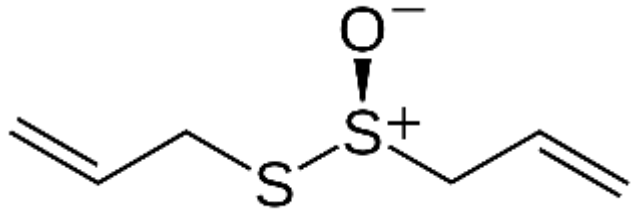
を様々な濃度の溶液状にして XANES を測定してみたい。

S の K 吸収端は 2472 eV 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



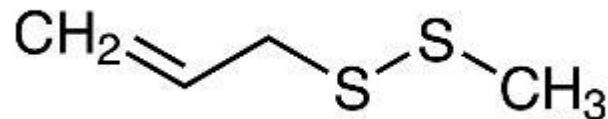
アリイン  
(無臭)



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

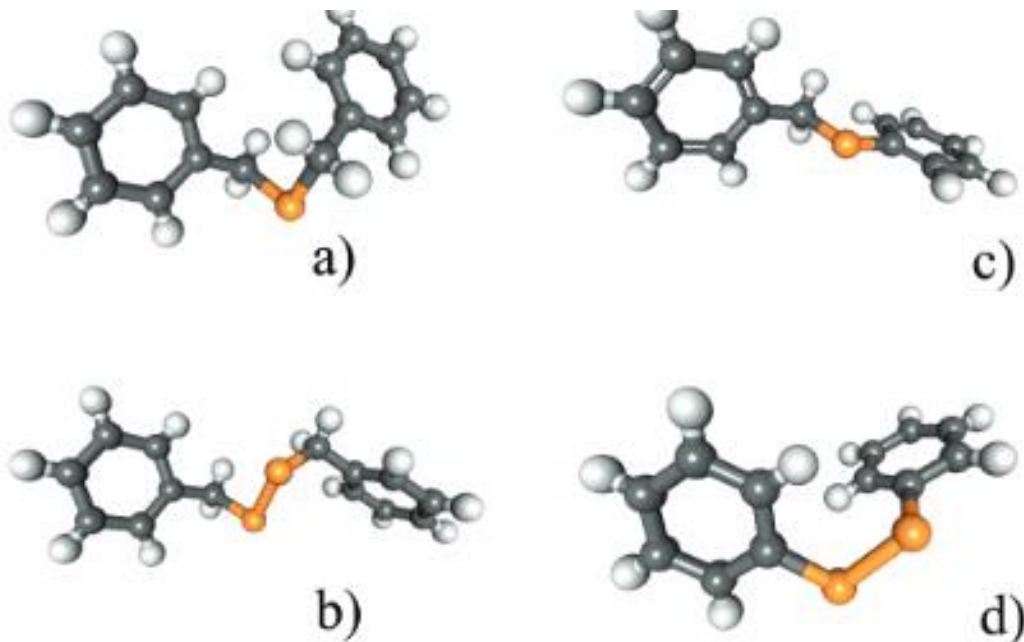
ニンニク臭は3時間程度で分解されてしまうので、サンプルの前処理などに手間をかけられない。

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。

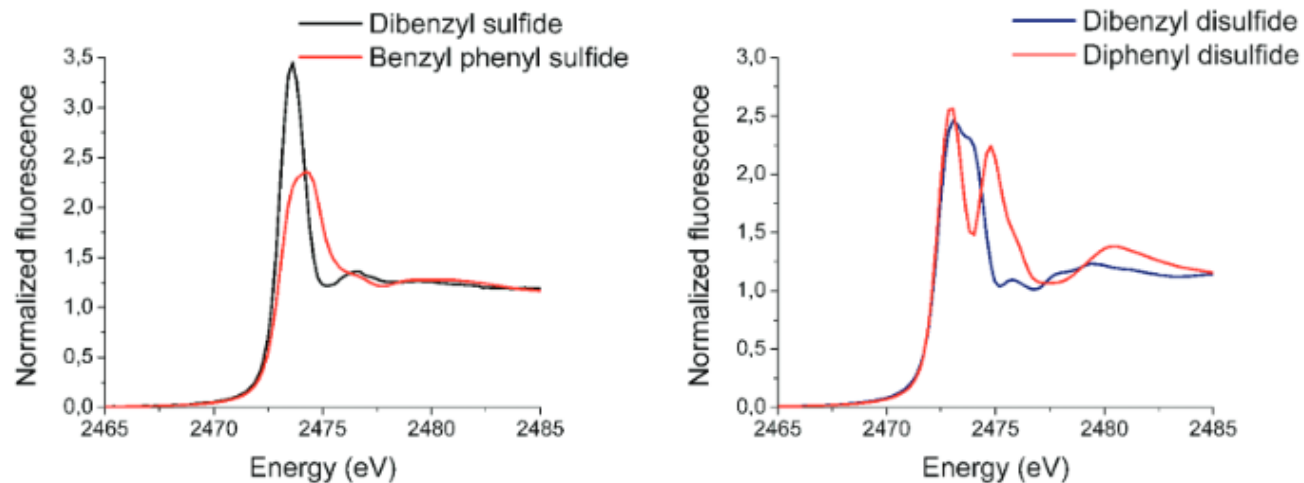


# 参考資料① ESRFで測定された様々なS化合物のXANESスペクトル

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？



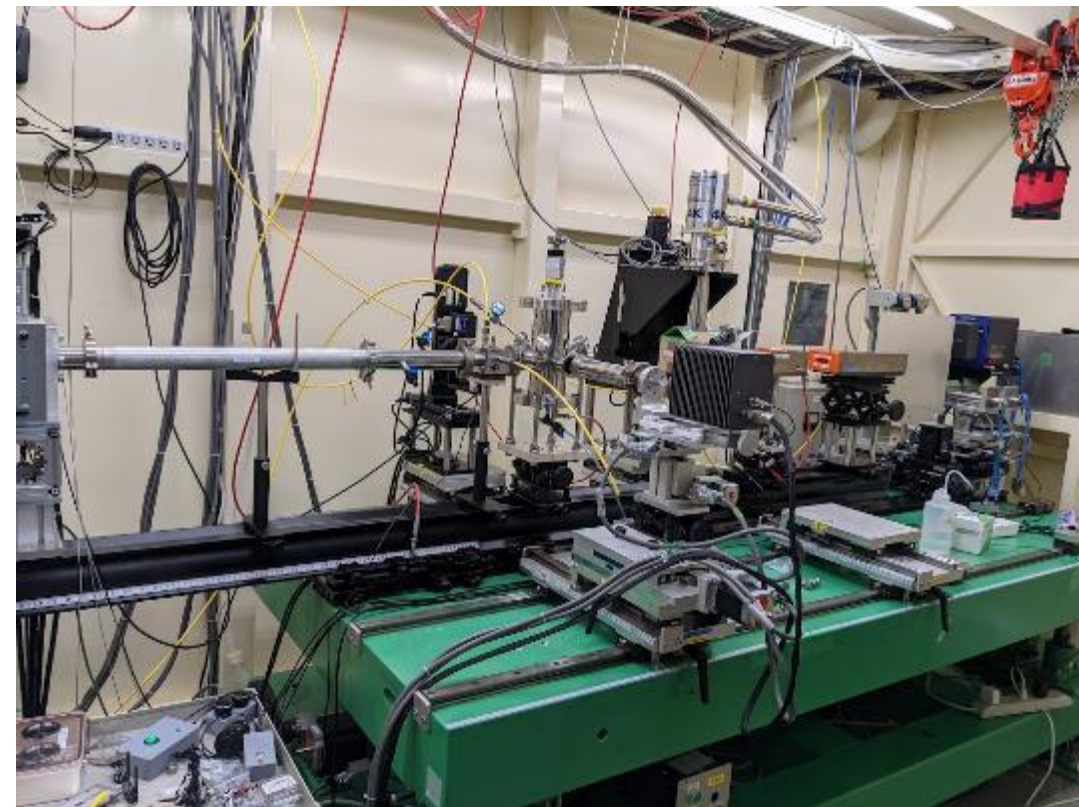
# 測定試料

		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

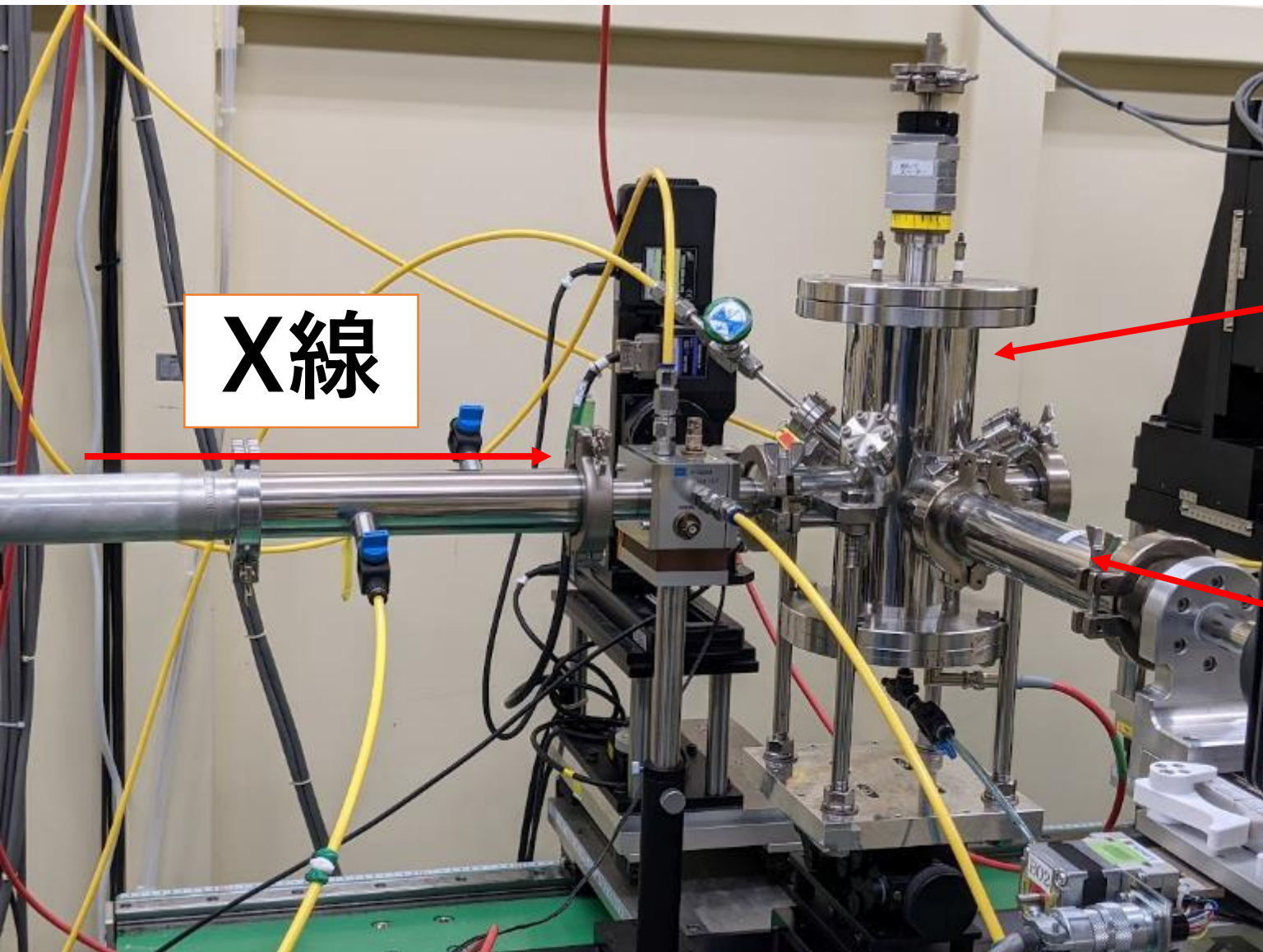
福岡空港から  
約1時間



BL11



# 測定方法



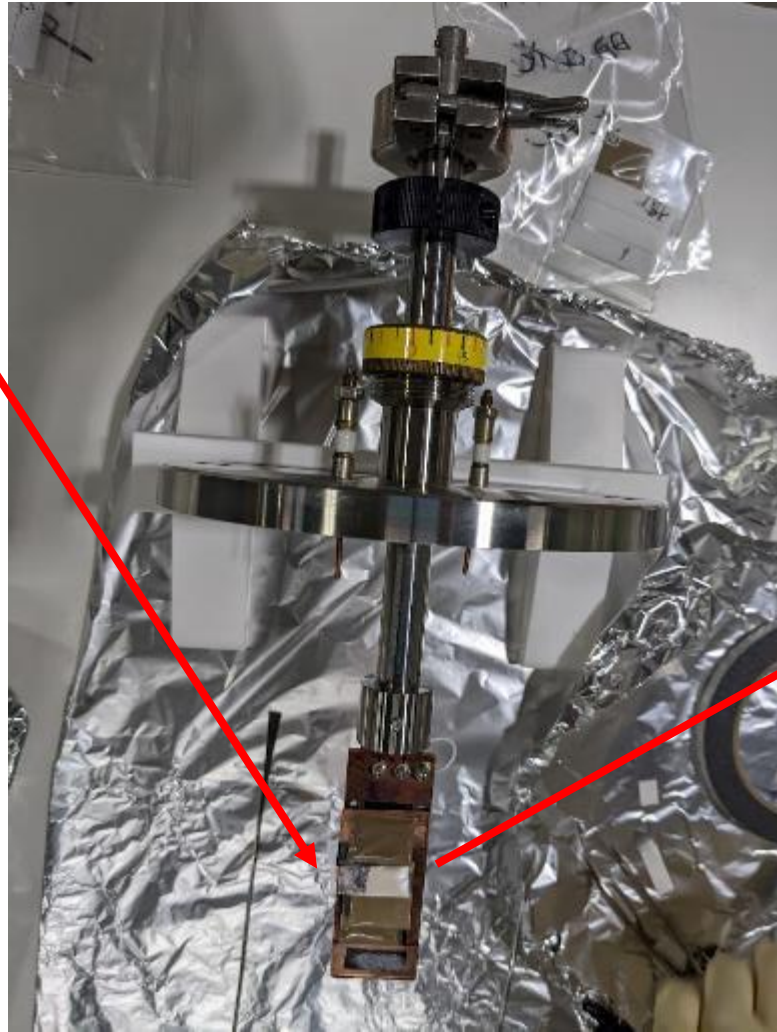
X線

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。

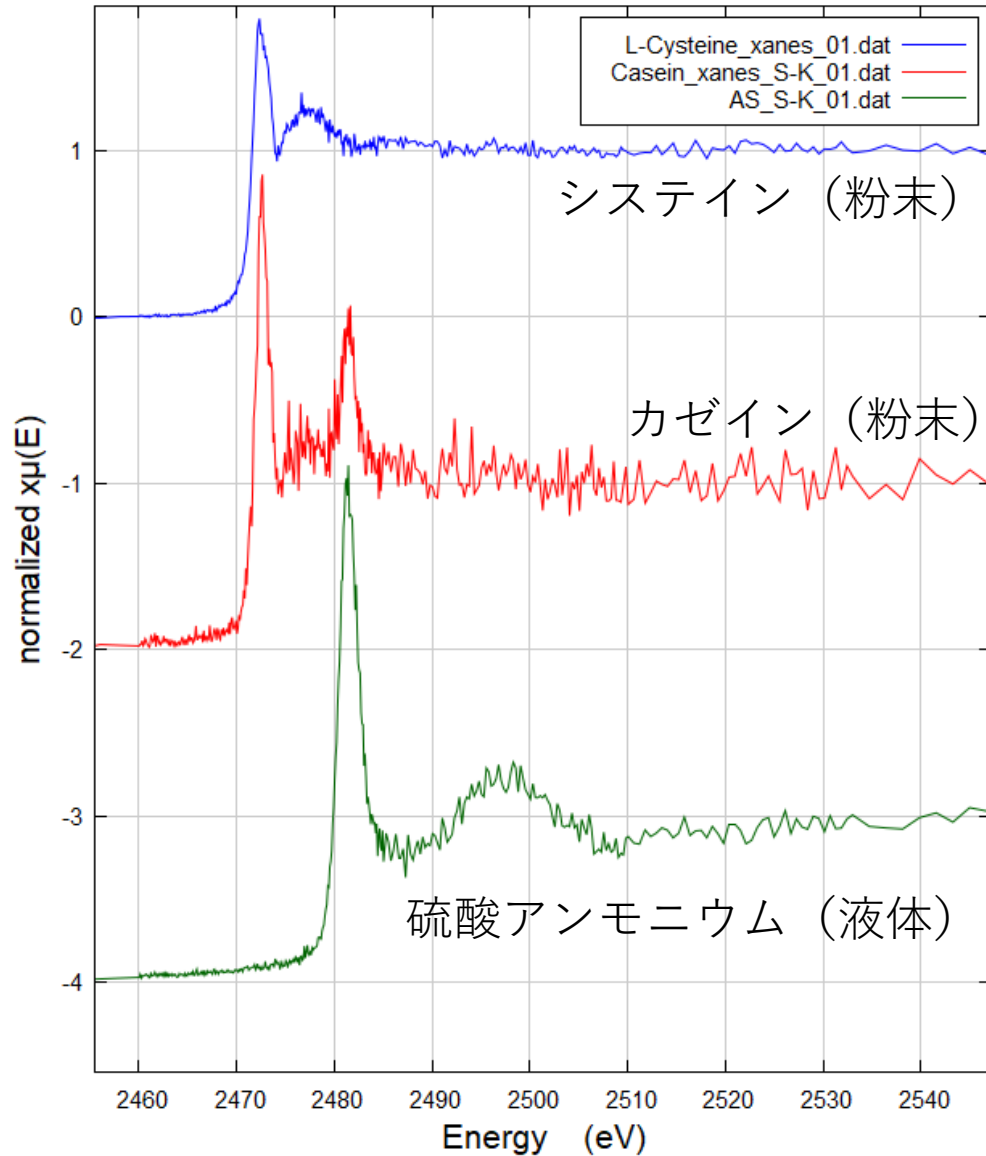
試料からの蛍光X線は **SDD**検出器を用いて測定した。

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**。



# 測定結果① イオウ化合物

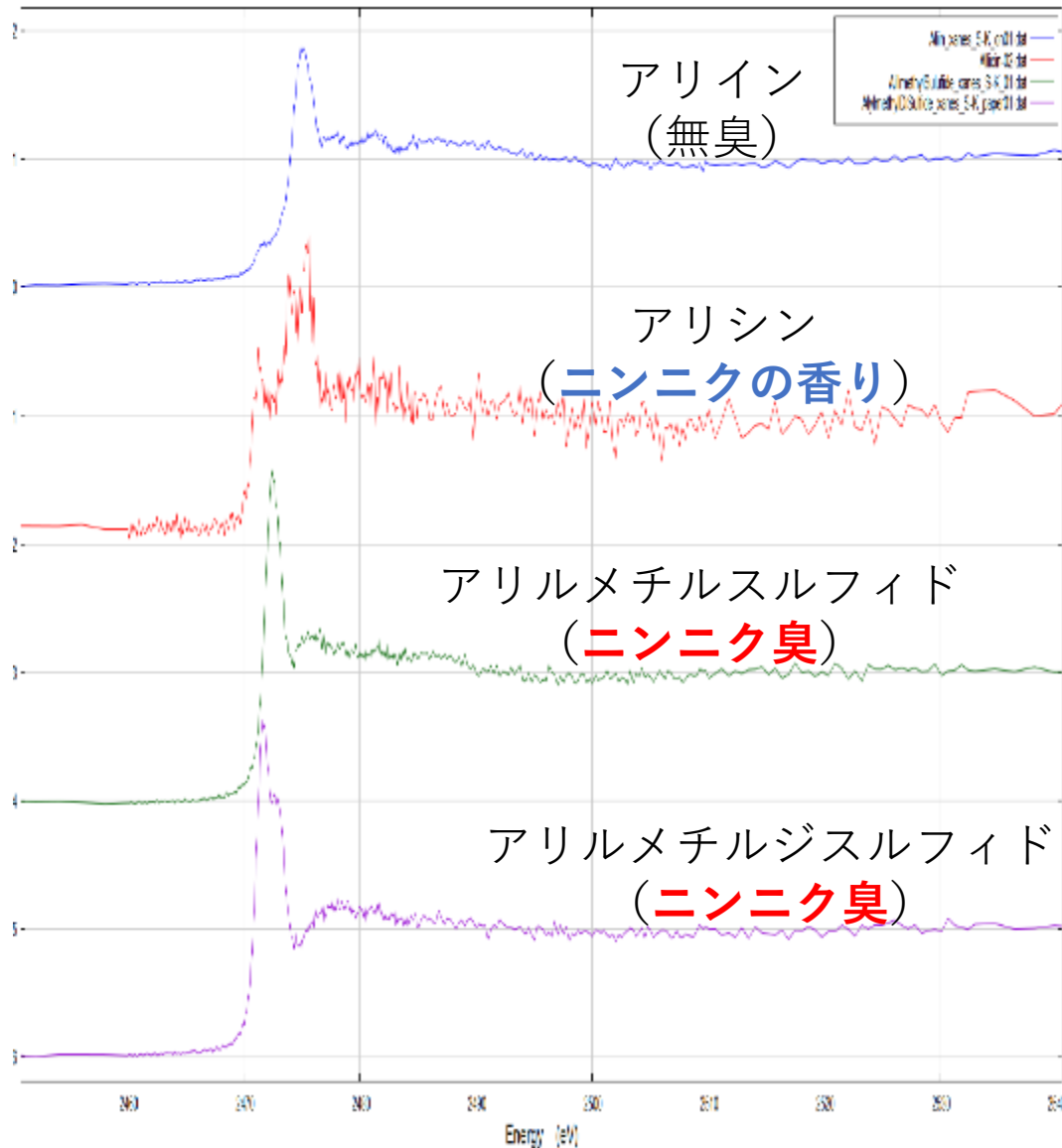
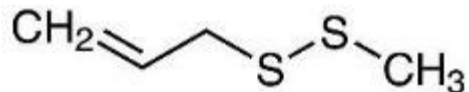
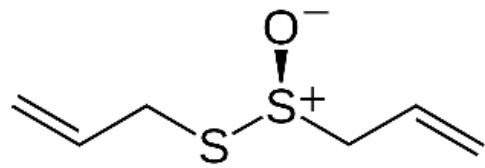
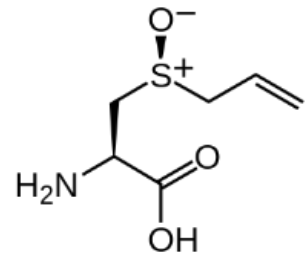


イオウの状態の違いで異なる特徴のパターンが得られた。

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



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



1 mm厚にスライスしたニンニク

②

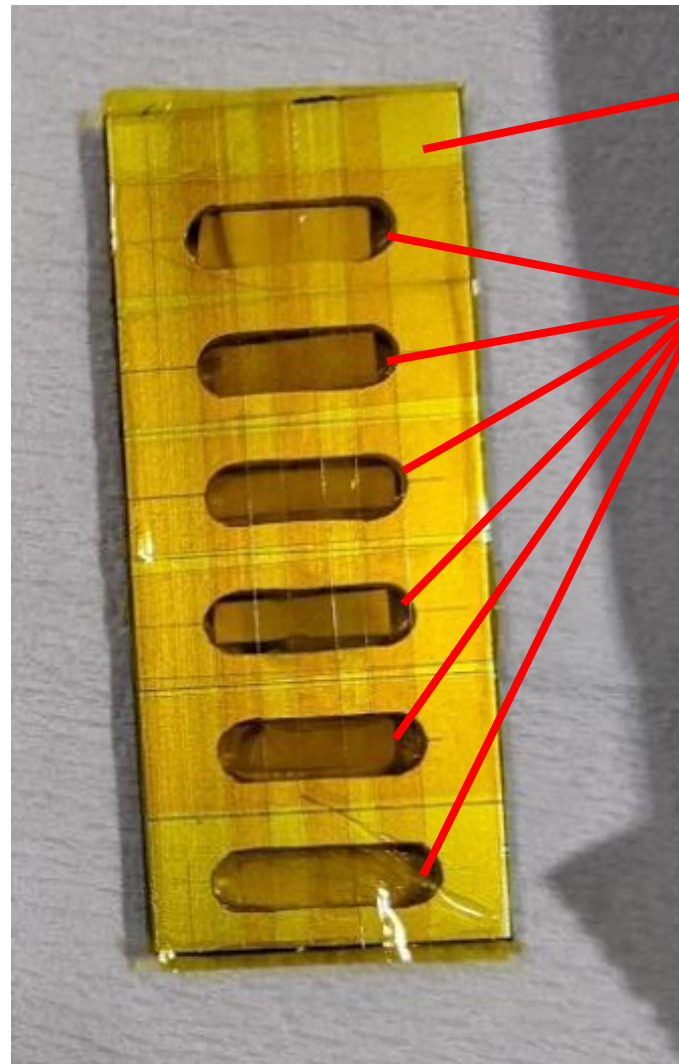
チューブニンニク

③

チューブワサビ

④

タマネギスライス



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。

穴をあけた金属板

# 測定結果③ 食品の測定

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)

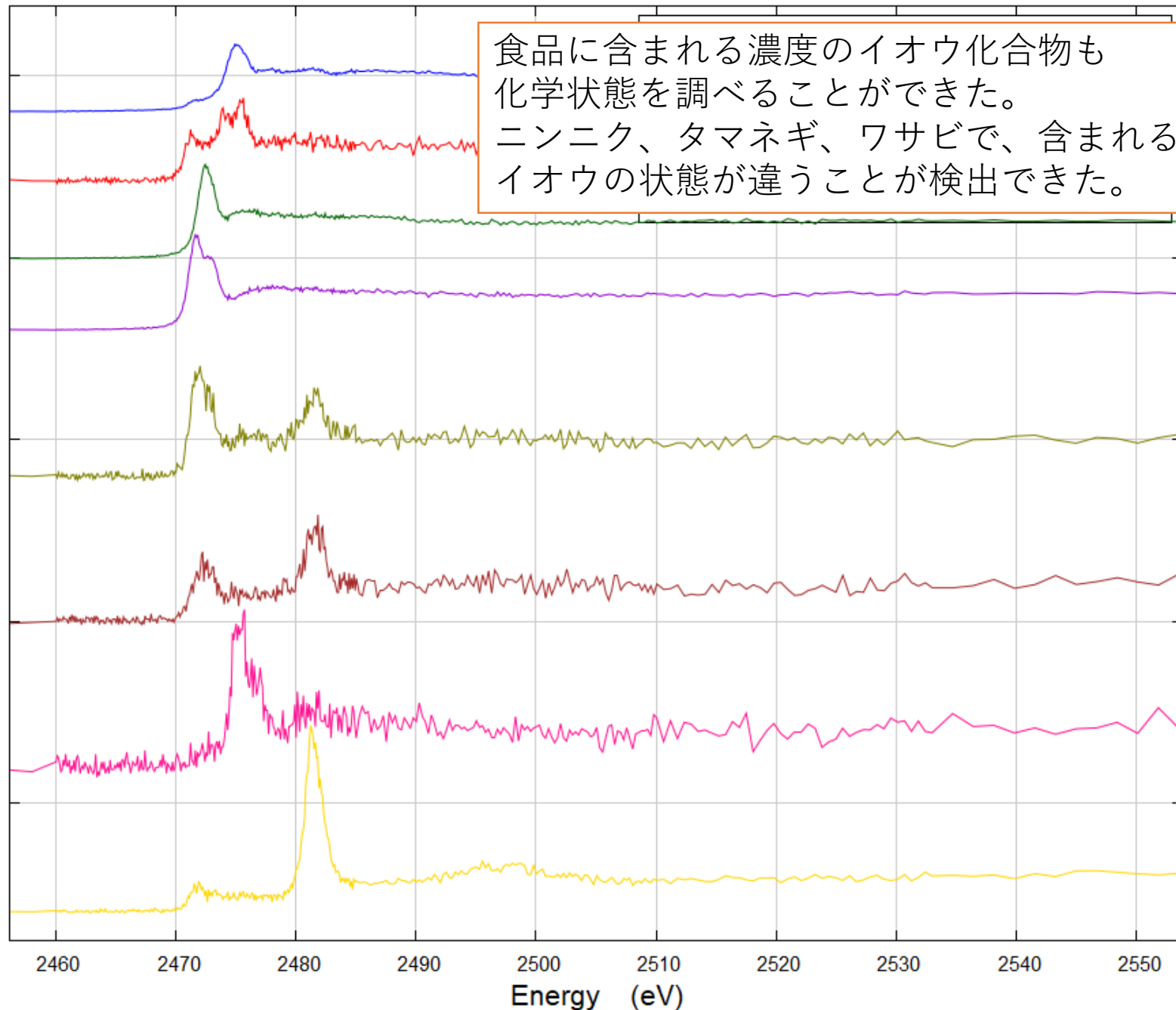
アリルメチルジスルフィド (ニンニク臭)

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



# 本事業の成果

- 放射光のX線蛍光分析で、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。

# 謝 辞

## 九州シンクロトロン光研究センター

廣沢 一郎 先生

瀬戸山 寛之 先生

## 東北大学農学研究科/放射光生命農学センター

原田 昌彦 先生

仲川 清隆 先生

戸部 隆太 先生

日高 將文 先生