

臭気成分に対するマンゴー種子由来の脂肪酸類の消臭効果

吳 姝嫻¹⁾・邊見 篤史²⁾・立花 伸哉³⁾・野村 正人¹⁾

Deodorizing effect of mango seed kernel oil for 10 odorous substances

Shuhsien WU¹⁾, Atsushi HENMI²⁾, Shinya TACHIBANA³⁾
and Masato NOMURA¹⁾

SUMMARY

Many chemicals with offensive odors for example ammonia, acetic acid, acetaldehyde, trimethylamine, isovaleric acid, hydrogen disulfide and formaldehyde are regulated because they are considered to be environmental pollutants. In this study, we investigated the main types of fatty acids present in the mango seed and mixed them in various proportions to evaluate their deodorizing effect on odorous substances. The result shows that deodorizing efficiency of all fatty acids was above 99% for ammonia. The deodorizing effect on trimethylamine was also good (98%) when oleic acid and stearic acid are mixed in a ratio 1:2 or 2:3. In addition, linoleic acid or linolenic acid had a strong deodorizing effect on isovaleric acid (96~98%). These results demonstrate that fatty acids from the mango seeds have strong deodorizing ability.

Key words : Deodorizing effect, Mango seed, Fatty acid

1) 近畿大学大学院システム工学研究科

Graduate School of Systems Engineering, Kinki University.

2) リリース科学工業株式会社研究開発部

Rilis Co., Ltd

3) 甲南化工株式会社

Konan Chemical Industry Co., Ltd.

緒言

我々が営んでいる日常生活の中で、問題の一つになっている臭気は、化学的には窒素やイオウを含む化合物の他に、低級脂肪酸などがあり、約40万種類以上あるといわれている^{1,2)}。身近なものとして、し尿臭、食材の腐敗臭(タマネギ、魚など)、事業場(ガソリン、シンナーなど)、から発生するものがあり、悪臭防止法(昭和46年6月1日、法律第91号)により、その対策が行われており、生活環境の保全と国民の健康の保護が目的とされている。

一般に消臭法^{3,4)}としては、化学反応で消す方法(化学的消臭法)、抑え込んで消す方法(物理的消臭法)、微生物で消す方法(生物的消臭法)及び芳香成分で消す方法(感覚的な方法)の4つの方法があり、それぞれの応じた使用方法が行われている。

一方、日常生活の中で大きな問題となっている汗くさいにおい(n-酪酸)、むれた靴下のおい(イソ吉草酸)あるいは加齢臭(2-ノネナール)に対する低減効果を目指した製品開発^{5,7)}などが行われている。その一部として、臭気の原因は物質が酸化などの化学反応により引き起こされ発生することから、食品の機能である原因物質を減らし、酸化反応を抑制するなどの効果を活かしたものが商品化されている。

そこで今回、著者らはマンゴー種子中に含まれている油脂成分がシアバターに近い組成からなり、しかも、消臭効果があると明らかにしたことをすでに報告している⁸⁾。本研究では、こ

れらの関連研究の一環として、マンゴー種子中に含まれている5種類の脂肪酸(ステアリン酸(A)、オレイン酸(B)、パルミチン酸(C)、リノール酸(D)、リノレン酸(E))とそれらを任意の割合で調合した混合物に対する消臭効果を検討した。その結果、消臭効果に関わる化合物の特定ができたので報告する。

実験

試料の調製

すでに確認されているマンゴー種子中に含まれている脂肪酸(A)~(E)の市販品(和光純薬工業株式会社製)をそのまま用いた。また、各脂肪酸を用いて、Table 1に示した混合割合のものを使用した。

消臭実験

1. 対象臭気の種類と調製

市販品(キシダ化学株式会社製)であるアンモニア、トリメチルアミン、硫化水素、メチルメルカプタン、酢酸、イソ吉草酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、2-ノレナール及びアリルメルカプタンを対象臭気として使用した。2-ノレナール及びアリルメルカプタン以外の初期濃度については、アンモニア150ppm、トリメチルアミン20ppm、硫化水素20ppm、メチルメルカプタン5ppm、酢酸50ppm、イソ吉草酸50ppm、ホルムアルデヒド30ppm及びアセトアルデヒド100ppmになるように300 mLのフラスコに入れて、濃度調製を行なったも

Table 1 The mixture ratio of fatty acid.

Fatty acid Sample No.	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
(1)	1.00 ^{a)}	-	-	-	-
(2)	-	1.00	-	-	-
(3)	-	-	1.00	-	-
(4)	-	-	-	1.00	-
(5)	-	-	-	-	1.00
(6)	-	0.70	0.10	0.10	0.10
(7)	0.70	-	0.10	0.10	0.10
(8)	0.60	0.30	0.05	0.05	-
(9)	0.30	0.60	0.05	0.05	-
(10)	0.35	0.45	0.05	0.10	0.05
(11)	0.40	0.40	0.10	0.05	0.05
(12)	0.40	0.40	0.10	-	0.10

* A : Stearic acid; B : Oleic acid; C : Palmitic acid; D : Linoleic acid; E : Linolenic acid

a) Unit : g

臭気成分に対するマンゴー種子由来の脂肪酸類の消臭効果

のを使用した。

2. 消臭方法

A. ガス検知管を使用する場合^{9,10)}

各脂肪酸 (A)~(E) を任意の割合で混合した試料No. 1~12 0.1 g を所定容器に取り、調製した8種類の臭気を加えたものを (a) とした。また、試料を加えないものを空試験 (b) とした。これらを室温 (20±2 °C) で30分間静置した。ついで、ガス検知管で(北川式ガス採取器 AP-20, 北川式ガス検知管(アモニア 105SC および 105SD, トリメチルアミンはジエチルアミン 222S, 硫化水素 120SE 及び 120U, メチルメルカプタンはメチルカプタン類 130U, 酢酸及びイソ吉草酸、酢酸 216S, ホルムアルデヒドは 171SB, アセトアルデヒドは 133SB を使用)) ヘッドスペースガス 100 mL あたりの臭気ガス濃度を測定した。以下の数式を用いて、測定値から消臭率 (%) を算出した。

$$\text{消臭率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{a の濃度}}{\text{b の濃度}}\right) \times 100$$

B. ガスクロマトグラフィー (GC-FID) を使用する場合^{11,12)}

対象臭気として、2-ノネナール (trans-2-ノネナール (Sigma-Aldrich 社製)) をエタノールで0.2%溶液に調製したものを使用した。使用した検出器は FID で GC (島津製作所社製; GC-2014AF) の測定条件は、カラム: Unisole F-200 30/60 column (φ 3.2 mm×2.1 m), カラム温度 120 °C, キャリアーガス: N₂, 流量 50 mL/min で行なった。測定方法は容器にそれぞれの試料No. 1~12 1g 取り、調製した2-ノネナール 5 ppm を加えたものを (a) とし、30分間室温 (20±2 °C) で静置した。ついで、シリンジでヘッドスペースガスとして2 mL を採取し、上記の GC 条件で分析した。また、試料を加えないものを空試験 (b) とした。得られたピーク面積を以下の数式を用いて消臭率 (%) を求めた。

$$\text{消臭率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{a のピーク面積}}{\text{b のピーク面積}}\right) \times 100$$

C. ガスクロマトグラフィー (GC-FPD) を使用する場合^{13,14)}

対象臭気として、アリルメルカプタン (キシダ化学株式会社

製) をエタノールで0.001%溶液に調製したものを使用した。使用した検出器は FPD で B の項で使用した GC 装置を用いて、カラム: TCEP column (1,2,3-Tris (2-cyanoethoxy) propane, φ 3.2 mm×2.1 m), カラム温度 50 °C, キャリアーガス: N₂, 流量 40 mL/min で行なった。測定方法は容器にそれぞれを調製した試料No. (1)~(12) 1g を取り、調製したアリルメルカプタン 10 μL を加え (a), 30分間室温で静置した。ついで、シリンジでヘッドスペースガスとして 2 mL を採取し、上記の GC 条件で分析した。また、試料を加えないものを空試験 (b) とした。得られたピーク面積を以下の数式を用いて消臭率 (%) を算出した。

$$\text{消臭率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{a のピーク面積}}{\text{b のピーク面積}}\right) \times 100$$

結果および考察

宮崎産マンゴー種子油脂中に含まれる脂肪酸類について、すでに著者らはその成分の存在を明らかにしている。そこで今回は (A)~(E) の脂肪酸の中で、10種類の臭気である化合物に対する消臭効果に最も関与している脂肪酸の特定を目的に実験を行なった。まず、(A)~(E) の脂肪酸 (代替品使用) を Table 1 に示したような組み合わせによる試料の調製を行なった。それぞれの任意の脂肪酸混合から、どの脂肪酸が臭気化合物に効果よく作用するかについて検討した。その結果を Table 2 及び Fig. 1 に示す。

畜産農業や鶏糞乾燥場などが主な発生源であるアンモニアに対しては (A)~(E) の脂肪酸は、いずれも 99.7% の比率で消臭効果を発揮することが認められた。観賞用の植物や海魚、甲殻類の腐敗によって発生するなど広く自然界に分布しているトリメチルアミンでは、(1) 及び (3) を除いては (2), (4) 及び (5) は 90% 以上の高い比率で消臭効果を発揮することが認められた。日本の四季を通して、日常生活の中でも人体に臭気として、また、畜産事業や化学工業などで発生する嫌われているイソ吉草酸では (4) 及び (5) は 96~98% 以上の比率で消臭効果を発揮することが認められた。

また、その他の臭気成分として2-ノネナール (熟成したビールやソバなどの重要な芳香成分であるが加齢臭の原因物質とされている) 及びホルムアルデヒド (殺菌、防腐剤あるいは合

成樹脂の原料として使用されており、刺激臭の強い気体) に対しても、(4) 及び (5) は 82%~88%の比率で消臭する効果があることがわかった。

これら以外の臭気成分に対しては、いずれも著者らが期待したほどの消臭効果は発揮せず消臭することはなかった。そこで、マンゴー種子中に存在する脂肪酸との組み合わせによる相乗効果を期待し、消臭効果発現に関与している脂肪酸の特定を行った。その結果、アンモニアに対しては、(1) を除く 4 種類の脂肪酸 (2) ~ (5) と同様、いずれの組み合わせにおいても、ほぼ 100%に近い比率で消臭することが認められた。トリメチルアミンでは、特に (B) を主成分として調製を行なった (9) 及び (10) において、98%以上の比率で消臭効果を発揮することがわかった。また、イソ吉草酸に対しては、(6) 及び (10) に著しい消臭効果が認められたが、特に、リノール酸を 10%程度配合した (10) では 98%以上の比率で消臭効果が発現することがわかった。2-ノネナールに対しては、リノール酸の混合割合を増やし、リノレン酸も添加した (10) においては、90%以上の比率で消臭効果が発現することがわかった。

一方、ホルムアルデヒドに対する消臭では、リノール酸の混合割合の相違が消臭効果に影響を及ぼすことがわかり、(10) において、良好な消臭効果が認められた。このことから、(A)

(B) 及び (C) の脂肪酸の中でも (A) 及び (C) はホルムアルデヒドの消臭効果にはあまり関与していないことが示唆された。アリルメルカプタンでは、(C)、(D) 及び (E) の脂肪酸の中でも (C) 及び (D) を添加することにより、消臭効果がわずかながら発揮する傾向が認められた。その他の臭気である硫化水素、酢酸、アセトアルデヒド及びメチルメルカプタンに対しては、著者らが明らかにした脂肪酸類は期待したほどの消臭効果の発揮は認められなかった。

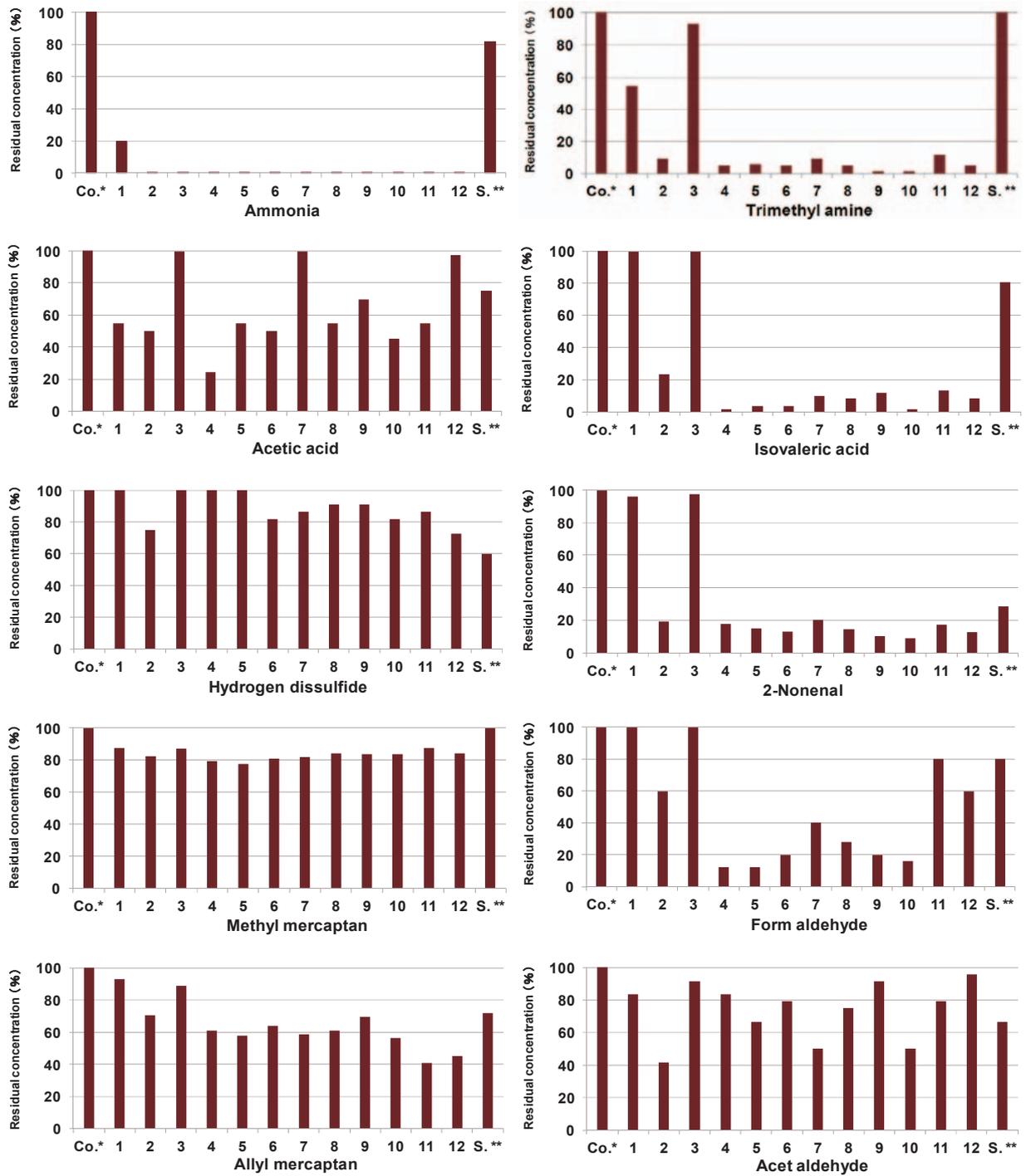
今回の臭気に対する消臭の方法として、マスキングあるいは中和による適正な薬剤を選定することは有効であると考えている。そこで、著者らも中和剤としてマンゴー種子中の脂肪酸と反応させることにより、臭いのない物質 (今のところ無臭になる組み合わせは発見されていない) あるいは嗅覚閾値が高い物質に変化したものと考えている。また、臭気物質よりも蒸気圧の高いマンゴー種子由来の脂肪酸を混合することにより臭気物質の蒸気分圧 (蒸気濃度) が小さくなり、臭気物質の濃度が閾値以下となり臭いが感じなくなったものと考えている。一方、マンゴー種子の含まれる脂肪酸組成中の脂肪酸には-C=C-あるいは-CO-の原子団を含んでいることから、これらの原子団に臭気成分から形成されるラジカルが付加する化学反応によって無臭化されたものと考察した。

Table 2 Deodorization effect of main fatty acids in Mango seed oil.

Sample No.	N		S			Short chain fatty acid		Aldehyde		
	Ammonia	Trimethyl amine	Allyl mercaptan	Methyl mercaptan	Hydrogen disulfide	Acetic acid	Isovaleric acid	Acet aldehyde	Form aldehyde	2-Nonenal
(1)	80.0	45.5	6.9	12.8	0.0	45.0	0.2	16.7	0.0	4.1
(2)	99.7	90.9	29.3	18.0	25.0	50.0	76.7	58.3	40.0	80.7
(3)	99.7	6.8	11.0	13.2	0.0	0.2	0.2	8.3	0.0	2.4
(4)	99.7	95.5	38.8	20.8	0.0	75.5	98.3	16.7	88.0	82.1
(5)	99.7	94.5	42.3	22.4	0.0	45.0	96.7	33.3	88.0	84.8
(6)	99.7	95.5	36.3	19.2	18.2	50.0	96.7	20.8	88.0	86.9
(7)	99.7	90.9	41.1	18.4	13.6	0.2	90.0	50.0	60.0	80.0
(8)	99.7	95.5	39.2	16.0	9.1	45.0	91.7	25.0	72.0	85.2
(9)	99.7	98.5	30.4	16.4	9.1	30.0	88.3	8.3	80.0	89.9
(10)	99.7	98.5	43.7	16.4	18.2	55.0	98.3	50.0	84.0	91.0
(11)	99.7	88.6	59.1	12.4	13.6	45.0	86.7	20.8	20.0	82.4
(12)	99.7	95.5	55.1	16.0	27.3	2.5	91.7	4.2	40.0	87.5
Shea butter	18.2	0.0	28.1	0.0	40.0	25.0	19.2	33.3	20.0	71.2

*Above 70% have good deodorizing effect

臭気成分に対するマンゴー種子由来の脂肪酸類の消臭効果



*Control, **Shea butter

Fig. 1 Deodorizing effect for 10 odorous substances of main fatty acid and its mixture in mango seed oil.

参考文献

- 1) S. Tanada, K. Boki, Adsorption of various kinds of offensive odor substances on activated carbon and zeolite, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **23** (1), 524-530, 1979.
- 2) S. Rappert, R. Müller, Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries, *Waste Management*, **25**, 887-907, 2005.
- 3) B. Gutarowska, K. Matusiak, S. Borowski, A. Rajkowska, B. Brycki, Removal of odorous compounds from poultry manure by microorganisms on perlite e bentonite carrier, *J. environ. Manage*, **141** (1), 70-76, 2014.
- 4) O. Negishi, Y. Negishi, T. Ozawa, Effects of food materials on removal of Allium-specific volatile sulfur compounds. *J. Agric Food Chem.*, **50** (13), 3856-3861, 2002.
- 5) W.S. Song, S.Y. Lee, Y.J. Cha, Y.T. Min, N.S. Kang, Cosmetic compositions comprising essential oils and polyphenol compounds, *Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo*, 2013, pp 17.
- 6) H. Watanabe, M. Hayashi, A. Okano, Deodorant compositions containing basic amino acids, and deodorization method, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 2011, pp14.
- 7) G. Xin, M. Ling, H. Li, Y. Yan, Q. Chen, C. Ao, Deodorizing effect on five odor compounds and extraction of tannin from persimmon fruit juice, *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*; **13**, 230-236, 2013.
- 8) S.H. Wu, M. Tokuda, A. Kashieaki, A. Henmi, Y. Okada, S. Tachibana, M. Nomura, Evaluation of the fatty acid composition of the seeds of *Mangifera indica* L. and their application, *J. Oleo Sci.*, **64** (5), 479-484, 2015.
- 9) Hong Phuc Ninh, Y. Tanaka, T. Nakamoto, K. Hamada, A bad-smell sensing network using gas detector tubes and mobile phone cameras, *Sens. actuators. B Chem.*, **125**, 138-143, 2007.
- 10) H.W. Dietert, A.L. Graham, R.M. Praski, Gas evolution in foundry materials - Its source and measurement. *Trans Am Foundrymen Soc.*, **84**, 221-228, 1976.
- 11) Haizarul Aida Sapahin, Ahmad Makahleh, Bahruddin Saad, Determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables using solid phase microextraction coupled with gas chromatography-flame photometric detector, *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.
- 12) E.E. Stashenko, M.C. Ferreira, L.G. Sequeda, J.R. Martinez, J.W. Wong, Comparison of extraction methods and detection systems in the gas chromatographic analysis of volatile carbonyl compounds. *J. Chromatogr. A*, **779** (1), 360-369, 1997.
- 13) F. Andrawes, T. Chang, Scharrer R., Analysis of volatiles in tall oil gas chromatography, flame-photometric detection, flame-ionization detection and mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **468** (12), 145-155, 1989.
- 14) Y. Moliner-Martínez, R. Herráez-Hernández, C. Molins-Legua, J. Verdú-Andrés, M. Avella-Oliver, P. Campíns-Falcó, More about sampling and estimation of mercaptans in air samples, *Talanta*, **106** , 127-132, 2013.