

ブラジルナッツ種子油の化学成分とその有効利用

野村 正人^{†1}・邊見 篤史^{†2}・橋添 佑季^{†3}

Chemical Compounds of Brazilian nut (*Bertholletia excelsa*) Seed oil and It's Effective Utilization

Masato NOMURA^{†1}, Atsushi HENMI^{†2}, and Yuki HASHIZOE^{†3}

Abstract

The authors have been researching how to renew the fats and oils of many fruit seeds. As part of these related studies, we clarified the properties and fatty acid composition of Brazilian nut seed oil. Next, as an application development, we examined the deodorizing effect on familiar odor components. As a result, a high deodorization rate (over 80%) was obtained for isovaleric acid, (E)-2-nonenal and dimethyl trisulfide. In addition, as a use of seed husk excluding oil, the pH was adjusted after pulverization. Subsequently, when saccharification reaction by enzyme and fermentation reaction by yeast were performed, bioethanol was obtained, and an interesting result could be obtained.

Keywords: Brazilian nut, fatty acid composition, deodorization, bioethanol

1. 緒言

近年、健康・美容志向の高まりを背景に栄養価の高い食品として、ナッツ類が注目されるようになった。そのナッツ類は、脂質を多く含む多脂性食品のため、少量でもカロリーの高い食品であるが、現代人に不足しがちな栄養素を多く含み、メタボリックシンドロームや高血圧などの予防に効果的であることが報告されている¹⁾。また、ナッツ類は食用部位が硬い殻や果実の他の部位に覆われているため、生育時期に散布される農薬の影響を受けにくいとされている。しかし年々、食物に由来する廃棄物は増加する傾向にあり、その有効利用についての検討として、国内外のバイオマス資源の種類、賦存量などについての報告^{2,3)}がある。本研究で使用したブラジルナッツ (*Bertholletia excelsa*) は「地球の肺」と呼ばれているアマゾン熱帯雨林には生物多様性の宝庫として存在している。その中でも常緑の高木でベネズエラ、およびブラジルのアマゾン川流域に生育するサガリバナ目サガリバナ科ブラジルナッツノキ属であるブラジルナッツの木から得られる種子である。古くから先住民の食糧とされ、油脂分の含有率が高いため燃料としても利用されており、当地の経済面においても重要な樹木資源の一つとなっており^{4,5)}、その果肉には不飽和脂肪酸、およびタンパク質が多く含み、カロリーも豊富で比較的大きなブ

ラジルナッツは卵 1 個分のカロリーに匹敵し、健康食品として世界中に輸出されている⁶⁻⁹⁾。また、多様なポリフェノール、および抗酸化物質が存在することから慢性病などの予防に効果があることが報告¹⁰⁻¹²⁾されている。しかし、果肉にはセレンが多く含まれているのが特徴であり、健康維持に必要な不可欠な成分であるとともに、過剰に摂取すると胃腸障害や神経障害、下痢、疲労感などの症状が出るため、多量の摂取は危険であることが注意勧告として報告¹³⁻¹⁵⁾がなされている。

そこで、本研究では著者らがすでに報告^{16,17)}している各種の果実種子から得られた油脂の新たな利用方法の関連研究の一環として、本研究でもブラジルナッツ種子から得られた油脂の性状を確認し、最近の天然物志向の高い化粧品への利用、日常生活の中で大きな問題になっている悪臭に対する消臭効果などの試験を行い、その利用方法について検討した。また、殻から中身を取り出した表皮の多くは廃棄されるのが現状であることから、そのブラジルナッツ殻の有効利用として、再生エネルギーの一つであるバイオエタノールへの利用についても検討したので、その成果について報告する。

2. 実験

2.1. 試料調製

^{†1} 近畿大学名誉教授

^{†2} リリース科学工業(株)・研究開発部

^{†3}(現)島根大学大学院医学系研究科医科学専攻(修士課程)

Professor Emeritus of Kindai University

Rilis Co., Ltd.

Graduate School of Medical University, Research, Shimane Master's Course in Medical Research

表皮から取り出したブラジルナッツ種子 232g を粉碎 (WARING 社製 7011HS 型) し、*n*-ヘキサン 500mL で 3 週間浸漬抽出した。ついで、濾過後、減圧下で溶媒を留去し粗抽出部 85.2g を得た。また、ブラジルナッツ殻表皮 99.9g についても同様な操作により粉碎し、大粒径粉末 (2~5mm 粒度) 64.4g と小粒径粉末 (0.5~1mm 粒度) 35.5g を得た。

2.2. 種子油中の香気成分について¹⁸⁾

2.1.) の項で得た *n*-ヘキサン粗抽出部をセプタム付きのバイアル瓶に入れ、アルミブロック恒温槽 (IWAKI 製、ZAMG-2000 型) にて 40°C で 30 分間加熱し、SPME ファイバー (Carboxen/PDMS Stable Flex、Film Thickness : 85 μ m、Maximum Temperature : 320°C) に香気成分を吸着させた。ついで、GC-MS 注入口に SPME ファイバーを挿入し、ファイバーに吸着させた香気成分を 250°C で 30 分間加熱脱着を行ない、GC-MS (GC : Alilent 7890A、MSD : Aglient 5975C) を用いて分析した。分析条件は Column : J&W DB-WAX (0.25mm I.D. \times 60 m)、Column temperature : 40°C (5min hold) \sim 5°C/min \sim 220°C (39min hold)、Injection temperature : 250°C、Carrier gas : He で行なった。

2.3. 脂肪酸メチルエステルの分析¹⁹⁾

2.1.) の項で得た油脂 0.5g に 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 0.5g を加えた後、順次メタノール 10g と THF 10g を加え溶解した。約 1 時間程度室温で攪拌した後、酢酸 0.1mL を加えて、さらに 3 分間攪拌しメチルエステル化を行った。反応終了後、ジエチルエーテルで反応物を抽出し常法に準じて操作し、0.35g の油分を得た。ついで、GC-MS 分析 (株島津製作所: QP-5000、Column : TC-1 (0.25mm I.D. \times 30m)、Column temperature : 150°C (10min hold) \sim 3°C/min \sim 270°C (45min hold)、Injection temperature : 240°C、Interface temperature : 230°C、Carrier gas (1.3mL/min) : He) を行なった。

2.4. 化学的特性の測定

2.4.1. ヨウ素価

2.1.) の項で得た油脂 0.06g を秤量し、四塩化炭素溶液 2mL を加えて溶解した混合溶液に *Wijs* 液 5mL を加え、時々振り混ぜながら常温暗所に約 1 時間放置した。その後、10% ヨウ化カリウム溶液 4mL、および蒸留水 20mL を加え、0.1M チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。混液が微黄色になったとき、1% デンプン溶液を数滴加えよく振り混ぜながら滴定を行う既報²⁰⁾の方法に準じて測定した。

2.5.2. ケン化価

2.1.) の項で得た油脂 0.15g を秤量し、0.5M 水酸化カリウム・エタノール (2:1) 溶液 2.5mL を加え、80 \pm 5°C で約

30 分間加熱還流した。その後、室温まで放冷した後、フェノールフタレイン指示薬 2~3 滴を加え、0.5M 塩酸で滴定する既報²⁰⁾の方法に準じて測定した。

2.5.3. 酸価

2.1.) の項で得た油脂 0.5g を秤量した後、ジエチルエーテル : エタノール混合溶液 (2 : 1) 10mL を加えて溶解した。これにフェノールフタレイン指示薬 2~3 滴を加え、0.1M 水酸化カリウム・エタノール混合溶液で滴定する既報²⁰⁾の方法に準じて測定した。

2.5.4. エステル価

エステル価は 2.5.2.) の項で求めたケン化価と 2.5.3.) の項で求めた酸価の差として算出する既報²⁰⁾の方法に準じて行った。

2.5.5. 中性脂肪の含有率

中性脂肪とはグリセリンと脂肪酸がエステル結合した脂肪酸エステル (トリアシルグリセロール) であることから、2.5.4.) の項で求めたエステル価を 2-5-2) の項で求めたケン化価を除いて 100 を乗じ算出する既報²⁰⁾の方法に準じて行った。

2.6. 消臭効果試験

2.6.1. ガス検知管による消臭効果の測定²¹⁾

悪臭物質としてアンモニア、トリメチルアミン、酢酸、イソ吉草酸、アセトアルデヒド、硫化水素、およびメチルメルカプタンを準備し、消臭効果を測定した。すなわち、三角フラスコに 2.1.) の項で得たヘキサン粗抽出部 100mg を秤量し、悪臭溶液を所定量加え、パラフィルムで封をして約 1 時間静置した。その後、100mL のヘッドスペースガス中の悪臭濃度をガス検知管 (光明理化学社製: 北川式ガス検知管) で測定した。また、ブランク試験としてヘキサン抽出部を入れずに約 1 時間静置後、測定した。アンモニアの測定にはアンモニア 105SC、トリメチルアミンの測定にはジエチルアミン 222S、酢酸とイソ吉草酸の測定には酢酸 216S、アセトアルデヒドの測定にはアセトアルデヒド 133SB、硫化水素の測定には硫化水素 120SE、メチルメルカプタンの測定にはメルカプタン類 130U のガス検知管を使用した。

2.6.2. ガスクロマトグラフ (GC-FID) による消臭効果の測定

悪臭物質として (*E*)-2-ノネナールを準備し、消臭効果を測定した。すなわち、三角フラスコに 2.1.) の項で得たヘキサン粗抽出部 100mg を秤量し、悪臭溶液を所定量加え、パラフィルムで封をして約 1 時間静置した。その後、ガスタイトシリンジで 2mL のヘッドスペースガス中の悪臭濃度を GC (島津製作所製 : GC-2014AF、Column : Unisole F-200 30/60 (3.2mm I.D. \times 2.1m)、Column

Temperature : 120°C、Carrier Gas : N₂ (50mL/min)) で測定する既報²¹⁾の方法に準じて測定した。

2.6.3. ガスクロマトグラフ (GC-FPD) による消臭効果の測定

悪臭物質としてアリルメルカプタン、アリルメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、およびジメチルトリスルフィドを用意し、消臭効果を測定した。三角フラスコに 2.1.) の項で得たヘキサン粗抽出部 100mg を秤量し、悪臭溶液を所定量加え、パラフィルムで封をして約 1 時間静置した。その後、ガスタイトシリンジで 2mL のヘッドスペースガス中の悪臭濃度を GC (島津製作所製: GC-2014AF、Column : Unisole F-200 30/60 (3.2mm I.D. ×2.1m)、Column Temperature : 50°C、Carrier Gas : N₂ (40mL/min) で測定する既報²¹⁾の方法で行なった。

2.7. DPPH ラジカル消去効果試験

それぞれの試料濃度をエタノール溶液で調製し、既報²²⁾に準じて操作し 517nm に設定した分光光度計で測定した。

2.8. ブラジルナッツ殻皮の単糖化反応

2.8.1. 単糖化反応条件

粒径が異なる 2 種類のブラジルナッツ殻皮 0.5g に蒸留水 50mL に入れ、既報の方法²³⁾に準じて pH を調整し、3 種類の酵素 (Cellulase from *Aspergillus niger* (CA)、Cellulase ONOZUKA RS (C)、およびセロシン GM5 (H) をそれぞれ添加した。その後、バイオシェーカー (タイテック株式会社製、BR-43FH) で 120rpm、内温 55°C の条件で 96 時間反応した。生成したグルコースの定量は HPLC (株島津製作所社製: LC-10AT、Column : Shodex Asahipak NH2P-50 4E (4.6mm I.D. ×250mm)、Column Temperature : 40°C、Detector : Refractive index (RI)、Mobile phase : Acetonitrile : Distilled water (75 : 25)、Flow rate : 1.0mL/min) でグルコースを測定し、それぞれの生成率 (%) を算出した。

2.8.2. バイオエタノールの生成

アルコール発酵は単糖化後、濾液にパン酵母 (白神こだま酵母ドライ) 0.04g (表皮の重量に対して 8% 添加) を加え、内温 35 ± 2°C で 48 時間振盪し反応を行った。ついで、アルコール発酵後の酒精度分析については酒類用振動式密度計 (京都電子工業株式会社 : DA-155) を用いて測定した。

3. 結果および考察

入手したブラジルナッツ種子中の油脂を採取する際に分離した果肉と殻中に存在する香气成分については、SPME 法を用いる GC-MS 分析を行った結果を Table 1 に示す。その結果、果肉部分の香气成分としては 39 種類の

成分を、また殻中では 38 種類の成分が存在することを確認した。果肉部分の香气成分の主成分としては、4-メトキシ桂皮酸 2-エチルヘキシルが 13.30% を占め、その他に低沸点部にノナナール (6.61%)、酢酸 (6.58%)、およびデカナール (3.44%) を、また、高沸点部においてはノナン酸 (3.43%) と n-デカン酸 (3.42%) を確認することができた。また、殻の香气成分についてはナフタレンが 15.20% を占める他に高沸点部に存在するオクタデカン (7.70%)、2,6,11-トリメチルドデカン (5.65%)、N-[4-プロム-n-ブチル]-2-ピペリジノン (4.62%)、および 5,9,13-トリメチル-4,8,12-テトラデカトリエナール (3.15%) が存在していることを確認した。このことからブラジルナッツの長期保管などが効く要因の一つとして、殻表中のナフタリンの存在が防虫・忌避 (イガ、コガイ、およびカツオブシムシ類の幼虫忌避) 効果に関与していることを明らかにすることができた。

つぎに、粉碎した種子から n-ヘキサン抽出し得られた油分の物性を基準油脂分析試験法に従って行った結果を Table 2 に示す。その結果、得られた化学物性 (ヨウ素価、ケン化価、酸価、およびエステル価など) の数値から Rape seed oil、Peanut oil、および Camellia oil の性状に近似した油脂であることを確認した。また、GPC 分析によりトリグリセリド 96.9% とジグリセリド 2.4% が主として含まれていることも明らかにした。一方、逆相 HPLC 分析からトリグリセリド分析からトリオレインとトリリノレインの確認を行ったところ、トリオレインはほとんど含まれずトリリノレインが 12.8% 含まれていることを明らかにした。その他の微量成分としてはアラキドン酸 (C20:4)、Cis-8-エイコセン酸 (C20:1)、およびヘンエイコセン酸 (C21:0) が含まれていることを確認することができた。一方、脂肪酸組成分析をメタノール分解する方法を導入し、グリセリトをすべて脂肪酸メチルエステルに変換して GC 分析を行った結果を Table 3 に示す。主成分として、リノール酸 (37.8%) とオレイン酸 (35.88%) を、その他の油脂成分としてパルミチン酸 (14.82%)、およびステアリン酸 (9.45%) を含んでいる油脂であることを明らかにした。

つぎに、この油脂の活用法について、著者らはすでに多くの果実種子由来の油脂を使った消臭剤の開発^{16, 24)}を試みている。そこで、これらの研究の一環としてブラジルナッツ種子油を用いて身近な悪臭成分と言われている 12 種類の化学成分 (アンモニア、トリメチルアミン、酢酸、イソ吉草酸、アセトアルデヒド、硫化水素、メチルメルカプタン、(E)-2-ノネナール、アリルメルカプタン、アリルメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、およびジメチルトリスルフィド) に対する消臭試験を行った。試験方法としては、すでに公知 (マンゴー種子油の消臭効果試験) となっている試験に準じて行った結果を Fig.1 に示す。ブラジルナッツ種子油は脂肪酸系の悪臭成分であるアンモニア、およびトリメチルアミンに対しては消臭

Table 1 Analysis of Aeoma components of Brazilian nut by GC-MS.

Peak No.	R.T. (min)	Compound	Peak Area(%)		Peak No.	R.T. (min)	Compound	Peak Area(%)	
			Pulp	Shell				Pulp	Shell
1	5.04	Dimethyl sulfide	0.52	-	34	33.49	Tetratriacontane	-	0.96
2	6.86	Tetrahydrofuran	0.27	-	35	33.57	Tritetracontane	-	0.60
3	7.44	Ethyl acetate	2.70	-	36	33.99	2-Methyl heptadecane	-	1.96
4	8.96	Benzene	0.45	-	37	34.42	Naphtalene	2.31	15.2
5	11.61	Trichloromethane	0.68	0.18	38	34.77	2,6,11-Trimethyl dodecane	-	5.65
6	12.31	Toluene	0.56	0.14	39	35.06	Octadecane	0.27	7.70
7	13.84	Hexanal	1.32	-	40	35.17	Methyl salicylate	0.93	-
8	15.93	1-Methyl-1H-pyrrole	2.08	-	41	35.60	3-Methyl octadecane	-	1.82
9	20.55	1-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	0.23	-	42	36.38	Diethylene glycol monobutyl ether acetate	0.71	-
10	21.14	Octanal	0.36	-	43	36.68	(E)-6,10-Dimethyl-5,9-Undecadien-2-one,	2.09	-
11	22.33	(E)-2-Heptenal	0.60	-	44	36.69	N-[4-Bromo-n-butyl]-2-piperidinone	-	4.62
12	23.13	1-Hexanol	0.42	-	45	37.29	Benzyl alcohol	1.17	-
13	24.44	Nonanal	6.61	0.6	46	38.09	1-Nonadecene	-	1.60
14	25.93	Acetic acid	6.58	1.69	47	39.07	2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamate	17.03	-
15	26.10	1,4-Dichloro-benzene,	-	0.75	48	39.10	(E)-3-Eicosene	-	1.25
16	27.17	2-Ethyl-1-hexanol,	0.42	-	49	40.89	4-Methoxy benzaldehyde	0.44	-
17	27.29	Pentadecane	0.41	0.46	50	43.35	Nonanoic acid	3.43	0.21
18	27.54	Decanal	3.44	0.76	51	43.55	1-Pentadecene	-	1.17
19	28.43	Benzaldehyde	1.34	0.66	52	45.95	n-Decanoic acid	3.42	-
20	28.64	(E)-2-Nonenal	0.63	-	53	46.59	5,9,13-Trimethyl-4,8,12-tetradecatrienal	-	3.15
21	29.07	Cyclooctane	0.43	-	54	47.56	S,S-Dioxide-3-n-hexylthiane	-	0.29
22	30.03	Hexadecane	0.53	1.34	55	47.62	4-Methyl-5-thiazoleethanol	1.87	-
23	30.30	Eicosane	-	0.16	56	48.02	Methyl dehydroabietate	-	3.51
24	30.51	1-Hexadecene	-	0.36	57	49.09	Methyl 6,8-dodecadienyl ether	1.15	-
25	30.92	2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol	0.69	-	58	49.10	Cyclohexadecane	-	0.69
27	30.98	7-Methyl hexadecane	-	0.37	59	51.61	Benzenecarboxylic acid	0.92	-
28	31.04	2-(Dodecyloxy) ethanol	-	0.23	60	52.84	Dodecanoic acid	1.88	0.48
29	31.46	2-Methyl hexadecane	-	0.66	61	57.51	Cyclopentadecane	-	0.36
30	31.79	3-Methyl hexadecane	-	3.01	62	64.02	Tetradecanoic acid	2.90	0.62
31	32.10	Octacosane	-	0.21	63	64.64	Butyl isobutyl phthalate	4.52	0.42
32	32.33	10-Methylnonadecane	-	0.61	-	-	Unknown	23.25	33.35
33	32.62	Heptadecane	0.44	2.20	-	-	Total	100	100

Table 2 Chemical Properties of Brazilian nut seed oil and other oil.

Chemical Properties	Brazilian nut seed oil	Rape seed oil	Peanut oil	Camellia oil
Iodine value (I ₂ g/100g)	91.5	94.0~107.0	82.0~109.2	37.0~78.0
Saponification value (KOH mg/g)	191.6	167.0~180.0	188.0~197.0	188.0~197.0
Acid value (KOH mg/g)	5.52	-	-	-
Ester value (KOH mg/g)	186.1	-	-	-
Hydroxyl value (KOH mg/g)	5.42	-	-	-

効果が低く、アセトアルデヒド、硫化水素、およびメチルメルカプタンに対しては、ほとんど消臭活性がないことを認めた。

しかし、イソ吉草酸(80.0%:多くの植物、および精油に存在する天然物の脂肪酸でチーズ、もしくは汗、足、加齢による口臭の原因物質で不快感をともなう刺激臭である)(E)-2-ノネナール(86.0%:加齢臭の原因物質で油臭く青臭いにおいであり、品質劣化したビールなどに存在する)イオウ系化合物であるアリルメルカプタン、アリルメチルスルフィド、およびジメチルジスルフィドに対しては、僅かながら消臭活性効果(約21~47%)が認められ

たが、ジメチルトリスルフィド(82.3%:天然にはホップ、キャベツなどに存在し、新鮮なタマネギ様の臭気である)に対しては著書らが期待した高い消臭活性値を発現することが認められた。このことから、ブラジルナッツ種子油特有の効果の一つとして、特有な悪臭成分に対する消臭活性を発現することを見出すことができた。つぎに、抽出した油脂成分の脂肪酸組成を明らかにすることができたことから、工業的利用について検討した。その一つとして化粧品基材である油脂としての抗酸化能試験(DPPHラジカル消去効果)²²⁾を行った。その結果、比較物質として市販品である α -トコフェロールの値

Table 3 Fatty acid composition of Brazilian nut seed oil.

Fatty acid	Carbon number	GC analysis composition rate (%)
Myristic acid	C14:0	0.03
Palmitoleic acid	C16:1	0.41
Plamitic acid	C16:0	14.82
cis-10-heptadecenoic acid	C17:1	0.03
Heptadecanoic acid	C17:0	0.07
Linoleic acid	C18:2	37.8
Oleic acid	C18:1	35.88
Stearic acid	C18:0	9.45
cis-11-Eicosenoic acid	C20:1	0.10
Arachidic acid	C20:0	0.38
Behenic acid	C22:0	0.04
Tricosanic acid	C23:0	0.01
Lignoceric acid	C24:0	0.03

(Scavenging rate ; 96.0%) よりも小さい値 (14.8% ; Final concentration ; 4.0mg/ml) を示した。一般に高度不飽和脂肪酸を含有する油脂の皮膚への効果には、細胞膜の強化、組織の再生促進による老化防止機能がある。また別途、注目されている月見草油、ローズヒップ油、クワイナッツ油、およびボラージ油などがあり、これらの油脂を使用するにあたっては酸化に対する安定性を考慮する必要がある。しかし、高度不飽和脂肪酸を含有する油脂の皮膚への効果は、細胞膜の強化、組織の再生促進による廊下防止機能があり、また必須脂肪酸の欠乏は皮膚の病害の原因となり、リノール酸の補給により回復すると言われ、これらの油脂の活用に注目されている。

今回、ブラジルナッツ種子油のヨウ素価はツバキオイルのヨウ素価が高く、菜種油よりも低い値であることから酸化が起こりにくい不乾性油であることを確認した。また、主成分組成がゴマ油、あるいはコーン油の組成に近いことから、十分に化粧品素材としての利用が可能であるものと思われる。

つぎに、廃棄される殻皮の有効利用の一つとして、バイオエタノール生成への単糖化反応の条件を検討した。粒径が異なる 2 種類のブラジルナッツ殻皮に 3 種類の酵素 (*Cellulase* from *Aspergillus niger* (CA)、*Cellulase* ONOZUKA RS (C)、およびセロシン GM5 (H) をそれぞれの 0.5g 添加し反応を行なった。その結果、殻皮粉末度が小粒径の場合の結果を Fig.2 に大粒径の場合の結果を Fig.3 に示す。酵素 CA、および H を添加した場合、いずれの粒径の殻皮粉末も 24 時間を過ぎるとグルコースの生成率が減少する傾向にあることを認めた。セルラーゼである酵素 CA はグルコースのみを、ヘミセルラーゼである酵素 H ではグルコースと僅かにキシロースが生成することを確認した。また、酵素 C は本反応の条件では、酵素活性が死活することが分かった。そこで、最適条件

を検討したところ、殻皮粉末の粒径に関わらず酵素 CA を添加した場合、高いグルコース生成率 (72.28~74.67%) を見出すことができた。

つぎに、著者らはより高いグルコース生成率を求めて、反応性の良い酵素 CA に酵素 H を 1:1 の割合で混合し 24 時間後のグルコースの生成反応を行った。その結果、殻皮粉末が小粒径では 67.86% (Fig.4) で、大粒径では 69.54% (Fig.5) の値でグルコース生成率が得られた。これらの結果から、グルコース生成に最適な酵素としては CA であることを明らかにするとともに、添加量を増やすことにより、グルコースの生成率は上昇する傾向になることを確認できた。つぎに、グルコース生成率の向上の条件として、反応系内の pH を検討した。著者らは以前、柑橘類の果皮を用いたバイオエタノールの生成において、反応系内の pH 濃度を 4.0 に調整した場合に最も高い生成率でグルコースが得られることを報告²³⁾している。今回の反応も同様に酸性条件下で最適な生成率で反応が進行するものと考え、殻皮粉末が小粒径 (0.5g) に CA (0.5g) を添加し、pH3.8 に調整した条件下で反応を

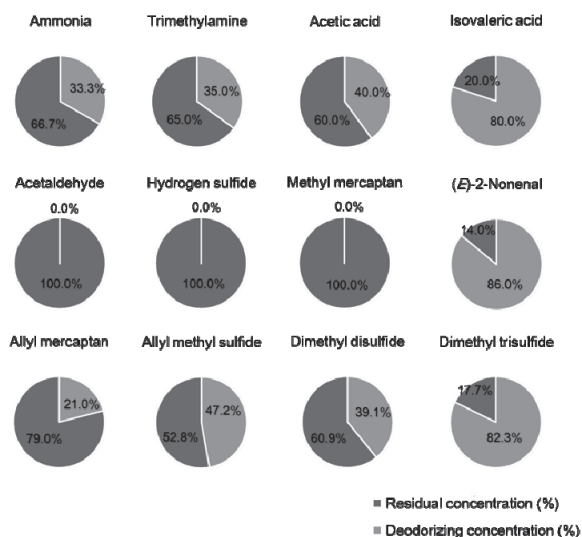


Fig. 1 Deodorizing Effect of Brazilian nut Seed oil.

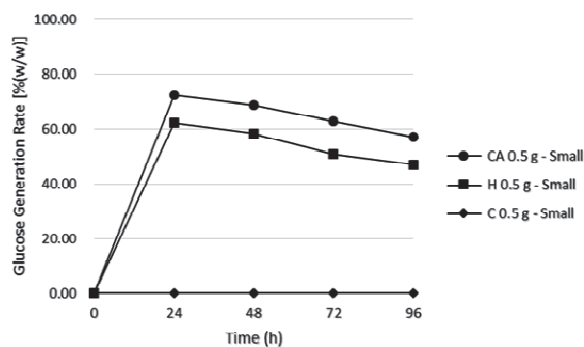


Fig. 2 Change in the Glucose Generation Rate of Three Kinds of Enzymes in Small Particle Size.

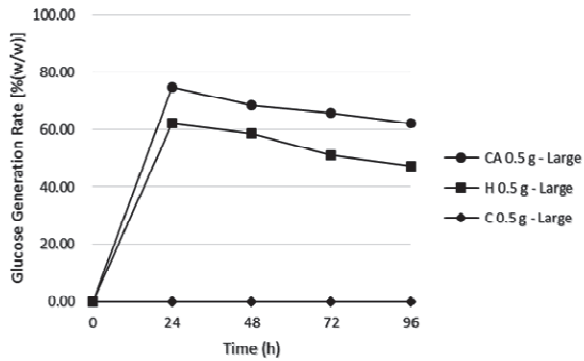


Fig. 3 Change in the Glucose Generation Rate of Three Kinds of Enzymes in Large Particle Size.

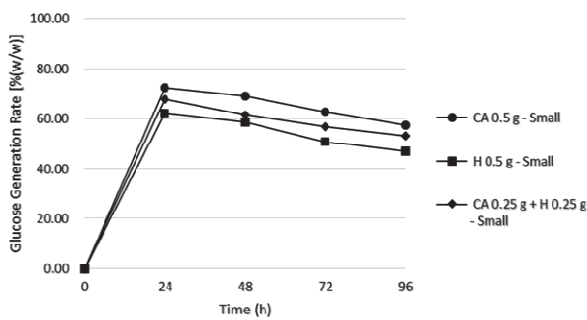


Fig. 4 Glucose Generation Rates of CA and H in the Same Amount in Small Particle Size.

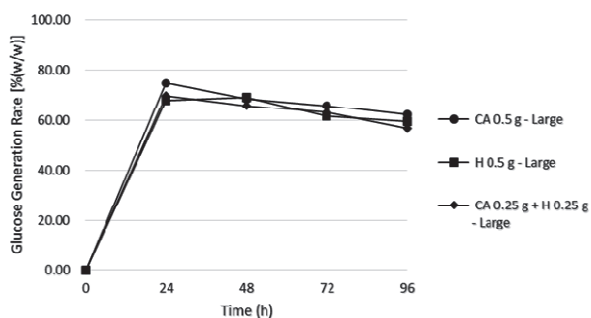


Fig. 5 Glucose Generatio Rates of CA and H in the Same Amount in Large Particle Size.

行った。その結果、グルコース生成率が 80.88%に向上した (Fig.6)。さらに、同様の条件下で殻皮粉末が大粒径の物に対しては、最も高い生成率として 82.66%の値でグルコースが生成した (Fig.7)。

このように、未調整 (pH 6.8) の条件に比べ、殻皮粉末が小粒径、および大粒径に関わらず、著者らは生成率の向上が認められる条件を見出すことができた。

また、反応条件の一つである攪拌時間に関わる時間を検

討したところ、最適な反応時間は、殻皮粉末が大粒径 (0.5g)に酵素 CA (0.5g)を添加し、pH3.8 に調整した後、3 時間ごとに糖の生成量を測定した結果、12 時間後に最も高いグルコース生成率(85.50%)が得られた。(Fig.8)最後に、グルコースからバイオエタノールへの転化条件を検討した。すなわち、最適なグルコース生成率の条件下で得られた反応溶液 40mL にパン酵母 0.04g を入れ、内温 35°C で 48 時間攪拌し発酵を行った結果、酒精度

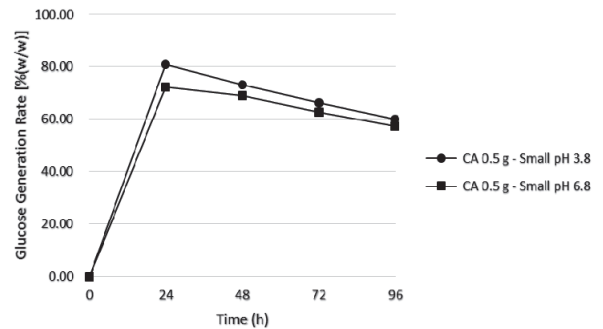


Fig. 6 Glucose Generation Rate at Small Particle Size at pH 3.8 and pH 6.8

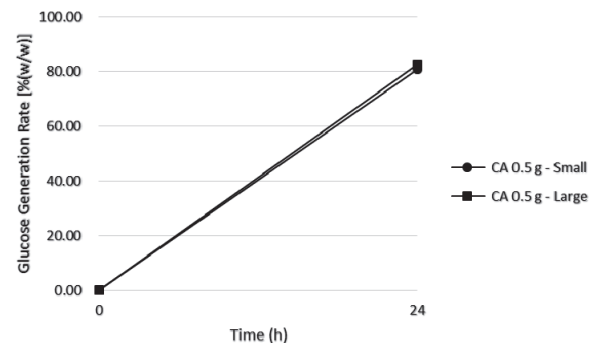


Fig. 7 Glucose Generation Rate at Small and Large Particle Size at pH 3.8

3.89%に転化されたアルコールを得ることができた。なお、糖化後の溶液中に存在する脂肪酸について、メチルエステル化を行った後の油分を GC-MS 分析を行ったところ、主にミリスチン酸メチル (1)、ノナデシル酸メチル (2)、パルミトレイン酸メチル (3)、パルミチン酸メチル (4)、リノール酸メチル (5)、オレイン酸メチル (6)、およびステアリン酸メチル (7)を確認することができた。このことから、バイオエタノール生成時に、これらの前駆体である脂肪酸が残存していることを確認 (Fig.9) することができた。

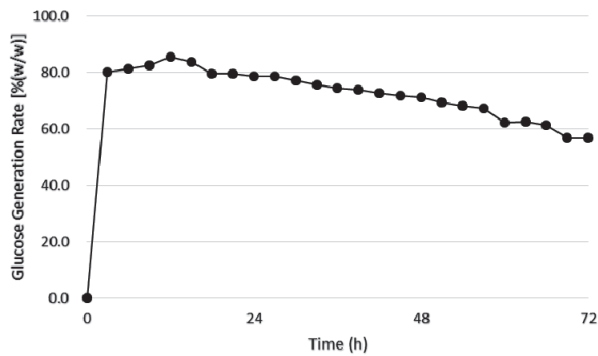


Fig. 8 Glucose Generation Rate Every 3h Variations.

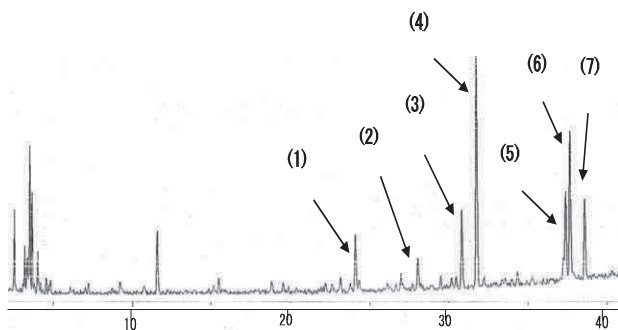


Fig. 9 GC-MS Chromatogram of Methyl-esterified Fatty Acids in Monosaccharide Solution.

以上、ブラジルナッツ種子油中の脂肪酸組成を明らかにするとともに、油脂の活用として、特定の悪臭成分に対する消臭剤と高付加価値のある化粧品素材として利用できることが明らかになった。また、殻皮のバイオエタノール原料としての利用を検討したところ、酵素 *Cellulase* from *Aspergillus niger* でグルコース化を行い、ついで、パン酵母により発酵を行ったところ、目的のアルコールを得ることができ、興味深い結果を得ることができた。

4. 参考文献

- 1) Carol O'Neil, Debra R. Keast, Victor L. Fulgoni, and Theresa A. Nicklas, *Asia Pacific J. Clinical Nutrition*, 19(1), pp.142-150 (2010).
- 2) (独立行政法人)産業技術総合研究所, (株)テクノリサーチ研究所, "バイオマス資源の活用とバイオマスマテリアルの開発状況に関する実態調査"報告書(平成22年2月), pp.1~268.
- 3) (株)IHI 環境エンジニアリング, "パームヤシ廃材をサステナブルなバイオマス燃料へ", *IHI 技報*, Vol. 57, No.1, pp.16-19(2017).
- 4) Freitas Silva O., and Venancio A., *Food research interna-*

- tional*, 44(5), pp.1434-1440 (2011).
- 5) Glaucia EO. Midorikawa, Maria de Lourdes M. de Sousa, Otaniel Freitas Silva, Jurema do Socorro A. Dias, Luis IB. Kanzaki, Rogerio E. Hanada, Renata MLC Mesquita, Rivadalve C. Goncalves, Virginia S. Alvares, Daniela MC Bittencourt, and Robert NG Miller, *BMC microbiology*, 14, Article number:138 (2014).
- 6) Sasi S. Kannamkumarath, Rodolfo G. Wuilloud, and Joseph A. Caruso, *J. Agric. Food Chem.*, 52(19), pp.5773-5780 (2004).
- 7) Ariane M. Pacheco, and Vildes M. Scussel, *J. Agri. Food Chem.*, 55 (26), pp.11087-11092 (2007).
- 8) Girdhari M. Sharma, Claudius Mundoma, Margaret Seavy, Kenneth H. Roux, and Shridhar K. Sathe, *J. Agric. Food Chem.*, 58(9), pp.5714-5723 (2010).
- 9) 木村修一, 小林修平, "専門領域の最新情報 最新栄養学 第9版", 建帛社, pp. 478-496 (2002).
- 10) Thavarith Chunhieng, Konstantinos P'etritis, Claire Elfakir, Jose' Brochier, Thierry Goli, and Didier Montet, *J. Agri. Food Chem.*, 52(13), pp.4318-4322(2004).
- 11) Thavarith Chunhieng, Konstantinos P'etritis, Claire Elfakir, Jose' Brochier, Thierry Goli, and Didier Montet, *J. Agri. Food Chem.*, 52(19), pp.5773-5780(2004).
- 12) Elisangela Colpo, Carlos Dalton de Avila Vila, Luiz Gustavo Brenner Reetz, Marta Maria Medeiros Frescura Duarte, Iria Luiza Gomes Farias, Edson Irineu Muller, Aline Lima Hermes Muller, Erico Marlon Moraes Flores, Roger Wagner, and Joao Batista Teixeira da Rocha, *J. Nutri. Metabo.*, 2013, pp.1-7(2013).
- 13) Anne P. Vonderheide, Kazimierz Wrobel, Sasi S. Kannamkumarath, Clayton B'Hymer, Maria Montes-Bayo'n, Claudia Ponce de leo'n, and Joseph A. Caruso, *J. Agric. Food Chem.*, 50(20), pp. 5722-95728 (2002).
- 14) Maja Welna, and Anna Szymczycha-Madeja, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31, pp.658-665 (2014).
- 15) Alan Ca'ndido da Silva, Helder Jolair Sarturi, Evandro L. Dall'Oglio, Marcos Antonio Soares, Paulo T. de Sousa, Leonardo Gomes de Vasconcelos, and Carlos Alberto Kuhnen, *Food Control*, 70, pp.119-129(2016).
- 16) 邊見篤史, 野村正人, 第12章天然素材による消臭効果と応用展開「臭いの測定法と消臭・脱臭技術事例集」(株)技術情報協会, pp.355-365(2018).
- 17) 呉 妹嫻, 邊見篤史, 立花伸哉, 野村正人, 近畿大学工学部「近畿大学工学部研究報告」, No.49, pp.1-6(2015).
- 18) 邊見篤史, 小路美紀, 沖田明日香, 横野一步, 岡田芳治, 野村正人, 近畿大学工学部「近畿大学工学部研究報告」, No.50, pp.7-13(2016).

- 19) 橋本俊二郎, 渡平元辰, 山藤圭子, 新版 食品化学実験, pp.67-75, (株)講談社(2001).
- 20) 日本工業規格, 化学製品一般試験方法専門委員会編, p.1-13, JIS0070, 化学製品の酸価, けん化価, エステル価, よう素価, 水酸基及び不けん化価の試験方法(1992).
- 21) Wu S, Tokuda M, Kashiwagi A, Henmi A, Okada Y, Tachibana S, and Nomura M, *J, Oleo Sci.*, Vol.64, No.5, pp.479-484(2015).
- 22) Tominaga H, Kobayashi K, Goto T, Kasemura K, and Nomura M, *YAKUGAKU ZASSHI*,125(4),pp.371-375 (2005).
- 23) 野村正人, 柑橘果皮のバイオ由来燃料化に関する研究(課題番号 KD05), 近畿大学 21 世紀研究開発奨励金研究報告書(2011).
- 24) 邊見篤史, 杉野 努, 小路美紀, 野村正人, 日本防菌防黴学会誌, Vol.46(8), pp.349-352(2018).