

ニタリクジラ油の水素添加反応と脂肪酸組成分析

岩田在博*, 小川友樹*, 吉田幸治*², 吉田治重*², 中司武敏*³, 岸本充弘*⁴

Hydrogenation of Bryde's Whale Oil and Fatty Acid Composition Analysis Arihiro Iwata, Tomoki Ogawa, Kouji Yoshida, Harushige Yoshida, Taketoshi Nakatsukasa, and Mitsuhiro Kishimoto

In 2019, the commercial whaling of large cetaceans recommenced, since its suspension in 1987, and Shimonoseki City was selected for the offshore operation of a whaling base. Bryde's whale is a core product of the offshore operation. Hydrogenated Bryde's whale oil was prepared by the reaction of whale oil with hydrogen in the presence of palladium catalysis. Analysis of fatty acid composition of Bryde's whale oil was carried out by using hydrogenated oils and mackerel oil for assignment of gas chromatogram.

1. 緒言

令和元年に大型鯨類の商業捕鯨が再開され、山口県下関市が母船式捕鯨の拠点となった。これまで流通していた南極海調査捕鯨の副産物であるクロミンククジラや輸入品であるナガスクジラとは異なり、商業捕鯨の主力製品はニタリクジラとなった。ニタリクジラは以前、調査捕鯨で捕獲された実績があるものの、近年では捕獲されておらず、これまでに山口県内でサンプルを入手することができなかった。商業捕鯨再開を機会に山口県でもニタリクジラのサンプルを入手することが可能となったことから、本研究ではニタリクジラ油の脂肪酸組成を分析した。

水産油脂の水素添加反応は、油脂の生臭さを抑え、安定性を改善する手法として以前によく用いられてきた。近年では、水素添加反応の副反応として生成するトランス脂肪酸の健康被害の懸念から、食用油脂における水素添加反応は敬遠されるのが現状である。著者らは、これまでにクロミンククジラから得られた鯨油を化粧品原料として用いるために、酢酸パラジウム(II)触媒による水素添加反応を報告した¹⁾。本研究では、よりろ過性の良い活性炭担持パラジウム触媒を用いて水素添加反応を行い、脂肪酸の同定に利用した。また特徴的な高度不飽和脂肪酸組成をもつサバ油を分析し、鯨油の脂肪酸組成の同定に利用した。また、鯨油を使つたろうそくの原料の試作を行った。

2. 実験方法

2・1 実験に利用した装置

ガスクロマトグラフは、島津製作所製 GC-2010 Plus を用い、カラムはアジレント製 DB-23 (60 m × 250 μm × 0.15 μm) を使用した。IR スペクトルは日本分光(株)製 FT/IR-6300 で測定を行った。油脂の融点は、セイコーイン

は、PerkinElmer 製 Clarus 600 C GC/MS を用いた。

2・2 実験に利用した原料

ニタリクジラ油は、市場で購入したニタリクジラの鯨皮(2019年捕獲)を大気中、150℃以下で搾油し(図1参照)、吸着処理によって精製したものを用いた。パラジウム触媒は、市販のものをそのまま用いた。



図1 ニタリクジラ(皮)からの搾油工程

3. 実験結果

3・1 ニタリクジラ油の水素添加反応

活性炭担持パラジウムを触媒とし、ニタリクジラ油(融点 -0.6°C)と水素を反応させ水素添加鯨油を試作した。磁気攪拌子を備えた1Lフラスコに545gのニタリクジラ油、2.8gの活性炭担持パラジウムを入れて、真空ポンプにより脱気して反応系内を減圧にした水素に置換し、 60°C で1週間反応させたあと、吸引ろ過によって触媒をろ別して1段階目の水素添加鯨油(以下1H油と略称する)を510g得た。1H油は室温では半固体状(融点 19.8°C)であった。次に500gの1H油を同様の手法で 60°C で1週間反応させることで2段階目の水素添加鯨油(以下2H油と略称する)を472g得た。2H油は固体状(融点 40.9°C)であった。さらに、1gの2H油と0.3gの活性炭担持パラジウムを入れて加熱して溶解させ、減圧後、水素で置換し、ヘキサン10mLをシリンジで反応系内に加え、室温で40時間反応させることで、3段階目の水素添加鯨油(以下3H油と略称する)を0.70g得た。3H油は固体(融点 52.9°C)であった。

* 企業支援部環境技術グループ

*² 株式会社吉田総合テクノ

*³ 有限会社司ガーデン

*⁴ 下関市立大学都市みらい創造戦略機構

スツルメンツ製 DSC6200 を用いて測定した。質量分析装置

3・2 鯨油の脂肪酸組成分析

ニタリクジラ油およびその水素添加油を水酸化カリウム存在下でメタノールと反応させて脂肪酸メチルエステルに誘導し、ガスクロマトグラフで脂肪酸組成を分析した。ニタリクジラ油のガスクロマトグラフを図2に示す。

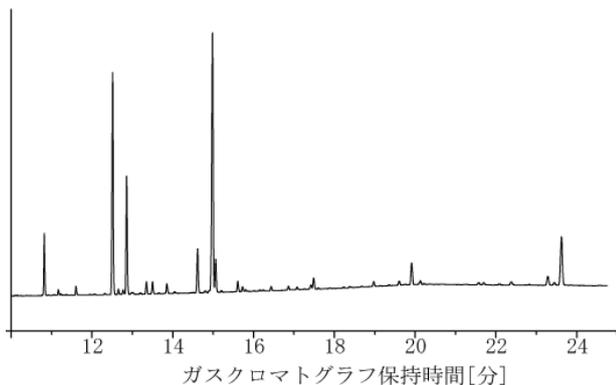


図2 ニタリクジラ油のガスクロマトグラフ

表1 ニタリクジラ油および水素添加鯨油の脂肪酸組成

脂肪酸 (炭素数：不飽和結合数)	ニタリクジラ油		水素添加鯨油		
	実測値	文献値	1H油	2H油	3H油
C14:0	4.8%	5.1%	4.3%	4.4%	5.5%
C14:1	0.5%	0.3%	0.7%	0.7%	0.4%
C15:0	0.8%	0.8%	0.7%	0.7%	0.8%
C16:0	19.5%	22.8%	17.8%	20.8%	30.0%
C16:1	10.3%	11.8%	9.9%	7.9%	1.9%
C17:0	2.2%	2.3%	2.2%	2.4%	2.2%
C17:1	1.0%	1.6%	1.1%	0.8%	0.3%
C18:0	4.3%	6.4%	4.7%	10.5%	34.0%
C18:1, trans	0.2%	35.1%	8.5%	16.6%	0.3%
C18:1, cis	30.7%		18.8%	7.0%	0.2%
C18:2, trans	0.2%		0.7%	1.3%	
C18:2, cis	1.5%	1.2%	0.9%	0.0%	
C18:3 n6	0.1%	0.6%	0.1%		
C18:3 n3	0.5%		0.1%	0.0%	0.1%
C18:4	0.4%		0.0%	0.0%	
C19:0	0.2%		0.2%	0.3%	0.5%
C19:1	0.1%		0.1%		
C20:0	0.3%		0.3%	1.9%	5.4%
C20:1 n9	0.6%	2.5%	0.9%	0.4%	0.2%
C20:1 n-11	1.2%		0.9%	0.3%	
C20:2	0.3%		1.9%	0.4%	0.1%
C20:3 n6	0.3%	0.5%	0.8%	0.6%	0.4%
C20:3 n3	0.2%		0.5%	0.7%	0.2%
C20:4 n6	0.8%		0.9%	0.3%	0.2%
C20:5	2.8%	1.0%	1.7%	0.6%	0.3%
C21:0	0.0%			0.3%	0.3%
C21:5	0.3%				
C22:0	0.4%		1.7%	3.2%	10.1%
C22:1	0.8%	1.5%	5.1%	6.9%	1.5%
C22:4	0.0%				
C22:5 n6	0.5%		0.1%		
C22:5 n3	1.3%		0.1%	0.0%	0.0%
C22:6	7.0%	6.0%	0.2%	0.4%	0.0%
C23:0	0.3%		0.4%	0.4%	0.3%
C24:0	0.1%		0.1%	0.3%	0.6%
C24:1	0.4%		0.2%	0.3%	0.1%
unknown	5.1%	0.5%	13.2%	9.8%	4.0%
合計	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

図2における縦軸は強度、横軸はガスクロマトグラフ保持時間でピークの面積比がその脂肪酸の含有率となる。本

研究における分析条件では、炭素数が多いほど、同じ炭素数の場合は不飽和結合が多いほどガスクロマトグラフの保持時間が長くなる。

それぞれの油脂について脂肪酸を同定した結果を表1に示す。ニタリクジラの脂肪酸組成分析は、これまでに報告されているが²⁾、著者らが使用したサンプルによる分析結果は異なっていた³⁾。鯨の食性か鯨種の違いか、詳細なところはわかっていない。本研究で使用したニタリクジラ油は予想よりもDHAやEPAなどの高度不飽和脂肪酸が多く含まれていたため、サプリメントなどの健康食品への用途が考えられる⁴⁾。

水素添加反応によって得られた油脂のガスクロマトグラフを図3に示す。1H油は、室温で半固体であり、高度不飽和脂肪酸をほとんど含んでいなかった。トランス脂肪酸の生成が確認された。また、帰属できない脂肪酸の割合が増えた。これは、標準試料が無いC20:1やC22:1などのトランス脂肪酸の生成によるものと考えられる。水産油脂特有の生臭さが無かった。石けんやハンドクリームなどの化粧品原料としての用途が考えられる。

2H油は、飽和脂肪酸の含有率が増えた。このことによりC18:4とC20:0の判別が可能となった。標準試料を使用しても、この2つの脂肪酸はガスクロマトグラフの保持時間が近接しており、判定できなかったが、2H油で増加したピークとC20:0、減少したピークC18:4と判定することができた。同様の理由で、C21:5とC23:0の判定もできた。またトランス脂肪酸の割合も増加し、C18:1の脂肪酸に着目すると、トランス体の含有率がシス体の含有率を上回った。

3H油では、さらに水素添加反応が進行し、主なピークは飽和脂肪酸によるものである。C19:0, C20:0, C22:0, C23:0, C24:0などの飽和脂肪酸については、以前の研究では確認されなかったが、本研究で使用したニタリクジラ油には含まれていることが分かった。

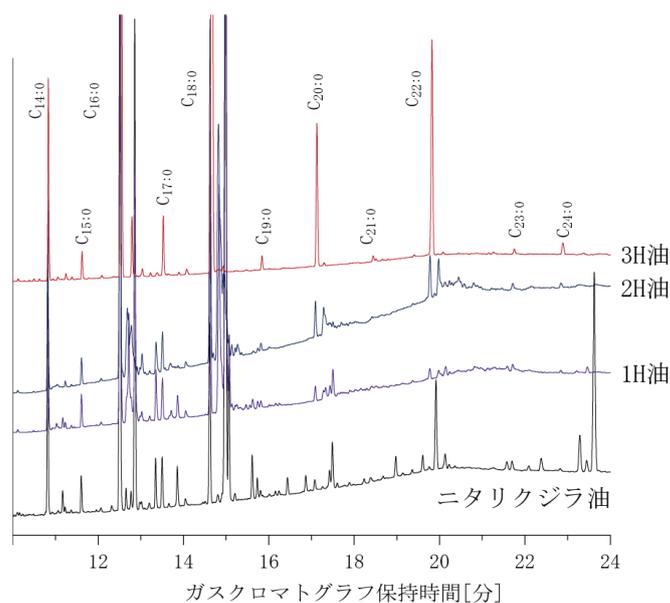


図3 水素添加反応による飽和脂肪酸のピーク同定

3・3 サバ油の脂肪酸組成分析

サバ油は、C18:4 や C21:5 などの特徴的な脂肪酸をそれぞれ 4.7%、0.6% 含むことが知られているため⁵⁾、ニタリクジラ油の脂肪酸同定のための補足として、サバ油の分析を行った。サバ油はサバの頭部を真空乾燥し、ヘキサン抽出することで得た。このサバ油の C18:4 や C21:5 は、それぞれ 3.4%、0.5% であり、文献値とほぼ同等の脂肪酸組成であることを確認した。ニタリクジラ油の脂肪酸分析のため、ガスクロマトグラフで近接するピークのうち、C18:4 をサバ油、C20:0 を 3H 油で同定した例を図 4 に示す。同様に、C21:5 をサバ油、C23:0 を 3H 油で同定した例を図 5 に示す。このように、特徴的な脂肪酸組成をもつサバ油を利用することで、ニタリクジラ油の脂肪酸の一部を同定することができた。

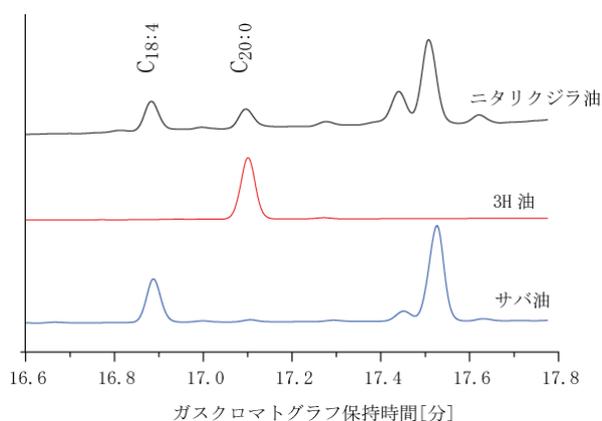


図 4 サバ油による C18:4 の同定

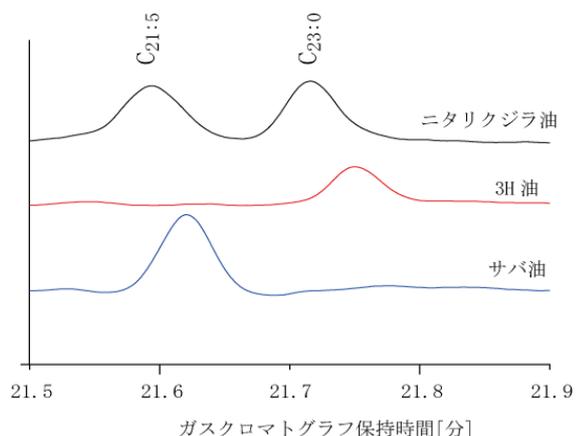


図 5 サバ油による C21:5 の同定

水素添加反応鯨油やサバ油を用いて脂肪酸を同定したが、帰属できないピークが 5% 程度ある。水素添加反応によって減少するピークは不飽和脂肪酸、水素添加反応によっても減少しないピークは分岐鎖飽和脂肪酸であることが考えられる。実際に 3, 7, 11, 15-テトラメチルペンタデカン酸が

質量分析で検出された。この物質はナガスクジラの皮油や骨油にも微量含まれる分岐鎖飽和脂肪酸である。

3・4 水素添加鯨油を利用した商品開発

ニタリクジラ油は、DHA などの高度不飽和脂肪酸を含む室温では液体の油脂であるため、ろうそくなどの固形燃料として商品化する際には、水素添加反応が適している。水素添加反応によって融点は高くなり、DHA などの高度不飽和脂肪酸は優先的に水素と反応することで独特の生臭さが消え油脂原料として扱いやすくなる。有限会社司ガーデンでは、水素添加したニタリクジラ油に着目し、2H 油をベースにろうそくへ応用する取り組みを行っている(図 6 参照)。新たな地域資源を活用した商品化が期待される。

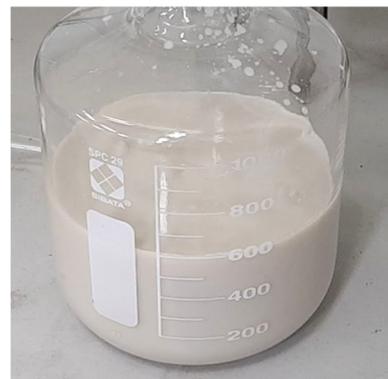


図 6 鯨油ろうそくの原料油脂

4. 結 言

大型鯨類の商業捕鯨がおよそ 30 年ぶりに再開され、その主力製品となるニタリクジラの脂肪酸組成を分析した。分析には、水素添加鯨油やサバ油も用いて脂肪酸を同定した。その結果、文献値とは違い、高度不飽和脂肪酸を多く含んでいることが分かった。また鯨油を利用したろうそくの商品開発のため、水素添加鯨油を試作した。

本研究の一部は、令和 3 年度下関市地域資源活用促進事業により行われた。

参考文献

- 1) 岩田在博, 小川友樹, 細谷夏樹, 吉田幸治, 藤永篤史: 鯨油の水素添加反応, 山口県産業技術センター研究報告, **27**, p.14-16 (2015).
- 2) 油脂及び油脂製品試験法部会・ガスクロデータ小委員会編: ミンク鯨油及びニタリ鯨油の脂肪酸組成, 油化学, **28**, p652(1979).
- 3) A. Iwata, T. Ogawa, M. Kishimoto, K. Yoshida, and H. Yoshida: Fatty Acid Composition of Bryde's Whale Oil, *Japan Cetology*, in press.
- 4) 岩田在博, 小川友樹, 吉田幸治, 吉田治重: 食用鯨油組成物の製造方法, 特許 6799834 号 (2020).
- 5) 日本食品標準成分表(七訂)脂肪酸成分表編, 文部科学省 (2015).