

## 鯨油の脂肪酸組成と臭気の分析

岩田在博\*・小川友樹\*<sup>2</sup>・吉田幸治\*<sup>3</sup>・藤永篤史\*<sup>3</sup>Analysis of Fatty Acid and Odorous of Whale Oils  
Arihiro Iwata, Tomoki Ogawa, Kouji Yoshida and Atsushi Fujinaga

Polyunsaturated fatty acids, such as DHA, EPA and DPA are well known as body function activating substances. Whale oil obtained from factories of marine products is not utilized expect for cosmetic materials, which is disposed as waste due to their unpleasant odorous. DHA, EPA, and DPA contents of whale oil derisive were analyzed by GC/MS. Odorous compounds of crude whale oil were separated by thin-film distillation as volatile compounds under reduce pressure for food application. GC/MS analysis showed that the volatile compounds contained some aliphatic aldehydes, ketones, carboxylic acids, and hydrocarbons. It was found that whale oil has odor both of fishy and gamy.

## 1. 緒言

著者らはこれまでに水産加工会社から排出される鯨油を活用し、化粧品や塗料の原料、養魚用飼料など工業利用を行ってきた<sup>1,2)</sup>。鯨油には DHA (ドコサヘキサエン酸) や EPA (エイコサペンタエン酸) などの高度不飽和脂肪酸が含まれており、健康食品分野への利用が期待される。これら高度不飽和脂肪酸の含有率は健康食品へ応用する場合に重要である。本研究では鯨種による高度不飽和脂肪酸の違いを調査した。また食用に利用するために鯨油独特の臭気分析を行った。

## 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および質量分析装置は、島津製作所製 GC-2010Plus および PerkinElmer 製 Clarus 600 C GC/MS を用いた。熱分析は、リガク製 Thermo plus EV02 で測定した。

## 2・2 実験に利用した試薬等

原料の鯨油は、各水産加工会社から排出される油分を油水分離装置で回収し脱水したものをを用いた。使用した試薬は市販のものをそのまま用いた。

## 3. 実験結果

## 3・1 鯨油の脂肪酸組成

鯨油の脂肪酸組成は、基準油脂分析試験法(2.4.1.4-2013)に従い、水酸化カリウム存在下でメタノールと反応させ脂肪酸メチルエステルに誘導後、ガスクロマトグラフにより求めた。ヒゲクジラ類であるナガスクジラ(アイスランド産)の皮油を分析したガスクロマトグラフを図1に示す。

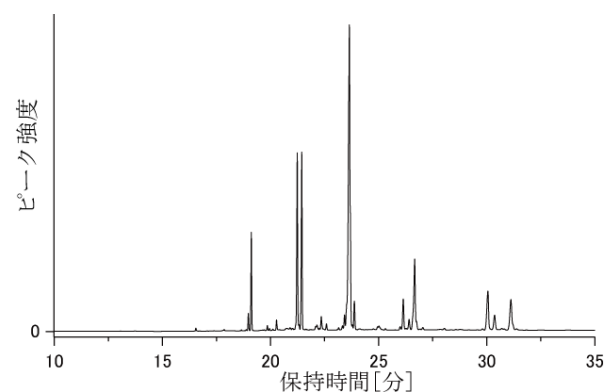


図1 脂肪酸メチルエステルの GC チャート

脂肪酸組成を文献値(昭和38年南極海産)<sup>3)</sup>と比較し、実測値は概ね文献値と一致していることを確認した(表1)。

表1 ナガスクジラ油の脂肪酸組成

炭素数:二重結合数	脂肪酸	実測値	文献値
C12:0	ラウリン酸	0.2%	0.2%
C13:0	トリデカン酸	0.1%	0.1%
C14:2	テトラデカジエン酸	0.1%	0.1%
C14:1	ミリストレイン酸	1.0%	1.8%
C14:0	ミリスチン酸	5.5%	7.4%
C15:1	ペンタデセン酸	0.3%	t r
C15:0	ペンタデシル酸	0.7%	0.5%
C16:2	ヘキサデカジエン酸	0.5%	0.2%
C16:1	パルミトレイン酸	12.1%	12.6%
C16:0	パルミチン酸	11.5%	13.0%
C17:1	ヘプタデセン酸	1.2%	2.2%
C17:0	マルガリン酸	0.4%	1.1%
C18:3	リノレン酸	0.2%	1.0%
C18:2	リノール酸	0.4%	4.0%
C18:1	オレイン酸	39.1%	30.1%
C18:0	ステアリン酸	1.8%	2.5%
C19:1	ノナデセン酸	0.3%	0.1%
C19:0	ノナデカン酸	0.5%	0.2%
C20:5	エイコサペンタエン酸	2.8%	5.6%
C20:4	アラキドン酸	0.2%	1.0%
C20:3	エイコサトリエン酸	1.0%	0.5%
C20:1	ガドレイン酸	8.8%	3.1%
C22:6	ドコサヘキサエン酸	5.0%	5.2%
C22:5	ドコサペンタエン酸	1.8%	3.7%
C22:1	エルカ酸	4.7%	1.0%

\* 企業支援部材料技術グループ

\*2 企業支援部環境技術グループ

\*3 株式会社吉田総合テクノ

調査捕鯨副産物であるイワシクジラ(北西太平洋産)、クロミンククジラ(南極海産)の皮油の脂肪酸組成を求め、

それぞれ文献値（ともに南極海産）<sup>3)</sup>と比較した。

表2 イワシクジラ油，クロミンククジラ油の脂肪酸組成

炭素数：二重結合数	脂肪酸	イワシクジラ		クロミンククジラ	
		実測値	文献値	実測値	文献値
C12:0	ラウリン酸	0.1%	0.1%	0.1%	—
C13:0	トリデカン酸	0.1%	tr	0.0%	—
C14:2	テトラデカジエン酸	0.2%	0.4%	0.2%	—
C14:1	ミリストレイン酸	0.2%	0.5%	0.3%	1.2%
C14:0	ミリスチン酸	6.3%	6.7%	6.8%	8.1%
C15:1	ペンタデセン酸	0.3%	tr	0.2%	—
C15:0	ペンタデシル酸	0.7%	0.7%	0.5%	0.1%
C16:2	ヘキサデカジエン酸	0.3%	0.1%	0.2%	—
C16:1	パルミトレイン酸	5.6%	5.7%	6.7%	12.9%
C16:0	パルミチン酸	13.2%	9.3%	13.4%	11.9%
C17:1	ヘプタデセン酸	1.2%	1.3%	1.0%	0.8%
C17:0	マルガリン酸	0.8%	1.6%	0.6%	0.9%
C18:3	リノレン酸	0.1%	1.3%	0.1%	0.9%
C18:2	リノール酸	0.6%	2.2%	0.5%	2.5%
C18:1	オレイン酸	22.9%	16.8%	31.8%	29.5%
C18:0	ステアリン酸	4.0%	3.0%	3.5%	1.8%
C19:1	ノナデセン酸	0.2%	0.4%	0.1%	—
C19:0	ノナデカン酸	0.4%	0.6%	0.3%	—
C20:5	エイコサペンタエン酸	4.1%	4.6%	3.8%	10.7%
C20:4	アラキドン酸	0.3%	2.8%	0.3%	—
C20:3	エイコサトリエン酸	1.6%	1.1%	1.2%	0.8%
C20:1	ガドレイン酸	12.3%	20.2%	11.1%	3.1%
C22:6	ドコサヘキサエン酸	10.7%	6.9%	7.1%	8.8%
C22:5	ドコサペンタエン酸	2.8%	2.1%	2.3%	4.3%
C22:1	エルカ酸	11.3%	8.8%	8.1%	1.7%

イワシクジラ油の脂肪酸組成は、DHA や EPA の含有量に差があるものの、ほぼ文献値と同じ傾向が見られた。クロミンククジラの皮油については、文献値では EPA が約 11% と高いのに対し、実測では 3.5%程度であった。

ハクジラ類であるツチクジラ（北海道産）の皮を搾油した。脂肪酸組成を分析し、文献値（日本近海）<sup>3)</sup>と比較した。

表3 ツチクジラ油の脂肪酸組成

炭素数：二重結合数	脂肪酸	実測値		文献値	
		実測値	文献値	実測値	文献値
C10:1	デセン酸	—	0.3%	—	0.3%
C10:0	デカン酸	—	0.1%	—	0.1%
C11:0	ウンデカン酸	—	0.2%	—	0.2%
C12:2	ドデカジエン酸	—	0.7%	—	0.7%
C12:1	ドデセン酸	0.4%	1.0%	—	1.0%
C12:0	ラウリン酸	1.0%	0.4%	—	0.4%
C13:1	トリデセン酸	—	0.3%	—	0.3%
C14:2	テトラデカジエン酸	1.1%	1.8%	—	1.8%
C14:1	ミリストレイン酸	1.8%	0.3%	—	0.3%
C14:0	ミリスチン酸	4.6%	4.2%	—	4.2%
C15:1	ペンタデセン酸	0.3%	0.4%	—	0.4%
C15:0	ペンタデシル酸	0.2%	0.2%	—	0.2%
C16:2	ヘキサデカジエン酸	4.8%	1.2%	—	1.2%
C16:1	パルミトレイン酸	24.2%	11.9%	—	11.9%
C16:0	パルミチン酸	2.8%	4.3%	—	4.3%
C17:1	ヘプタデセン酸	—	0.3%	—	0.3%
C18:3	リノレン酸	0.3%	—	—	—
C18:2	リノール酸	22.3%	2.0%	—	2.0%
C18:1	オレイン酸	20.4%	28.1%	—	28.1%
C18:0	ステアリン酸	0.5%	0.9%	—	0.9%
C20:5	エイコサペンタエン酸	1.6%	—	—	—
C20:3	エイコサトリエン酸	0.1%	—	—	—
C20:1	ガドレイン酸	10.1%	30.1%	—	30.1%
C22:1	エルカ酸	3.1%	11.3%	—	11.3%

搾油した部位から高級アルコール類やエステル類は検出されなかった。文献値と比較して、リノール酸、パルミトレイン酸が多く検出され、ガドレイン酸やエルカ酸が少な

かった。ゴンドウクジラ（和歌山県産）およびアカボウクジラ（捕獲地不明）の脂肪酸組成を示す。なおこれら2種の組成は報告例が無い。

表4 ゴンドウクジラ油，アカボウクジラ油の脂肪酸組成

炭素数：二重結合数	脂肪酸	ゴンドウ		アカボウ	
		実測値	文献値	実測値	文献値
C12:0	ラウリン酸	0.1%	0.2%	0.1%	0.2%
C14:2	テトラデカジエン酸	0.1%	0.7%	0.1%	0.7%
C14:1	ミリストレイン酸	0.4%	0.7%	0.4%	0.7%
C14:0	ミリスチン酸	4.5%	2.2%	4.5%	2.2%
C15:1	ペンタデセン酸	0.4%	0.1%	0.4%	0.1%
C15:0	ペンタデシル酸	0.9%	0.1%	0.9%	0.1%
C16:2	ヘキサデカジエン酸	0.4%	2.0%	0.4%	2.0%
C16:1	パルミトレイン酸	9.4%	13.8%	9.4%	13.8%
C16:0	パルミチン酸	14.0%	3.0%	14.0%	3.0%
C17:1	ヘプタデセン酸	1.4%	0.7%	1.4%	0.7%
C17:0	マルガリン酸	0.9%	0.2%	0.9%	0.2%
C18:2	リノール酸	0.6%	17.5%	0.6%	17.5%
C18:1	オレイン酸	31.1%	18.3%	31.1%	18.3%
C18:0	ステアリン酸	3.5%	0.6%	3.5%	0.6%
C19:1	ノナデセン酸	0.3%	0.1%	0.3%	0.1%
C19:0	ノナデカン酸	0.5%	0.1%	0.5%	0.1%
C20:5	エイコサペンタエン酸	3.1%	2.7%	3.1%	2.7%
C20:4	アラキドン酸	0.5%	0.8%	0.5%	0.8%
C20:3	エイコサトリエン酸	1.1%	0.2%	1.1%	0.2%
C20:1	ガドレイン酸	9.4%	17.8%	9.4%	17.8%
C22:6	ドコサヘキサエン酸	10.6%	0.4%	10.6%	0.4%
C22:5	ドコサペンタエン酸	2.8%	0.1%	2.8%	0.1%
C22:1	エルカ酸	3.9%	17.5%	3.9%	17.5%

ゴンドウクジラ油についてはヘキササン溶媒を用いたカラムクロマトグラフィー分画による脂質組成分析を行い、99%以上がトリグリセリドであることを確認した。アカボウクジラ油については、高級アルコールと炭化水素が検出された。これら2種は小型のハクジラ類であるが、DHA 含有量について着目するとゴンドウクジラ油に含まれるのに対し、アカボウクジラ油にはほとんど含まれないなど全く違う傾向を示した。

各種鯨油の脂肪酸組成を分析したところ、ヒゲクジラ類ではイワシクジラ、ハクジラ類ではゴンドウクジラが高度不飽和脂肪酸（DHA, EPA, DPA）を多く含んでいることが分かった。これらの鯨油は健康食品や養魚用飼料への応用が期待される。

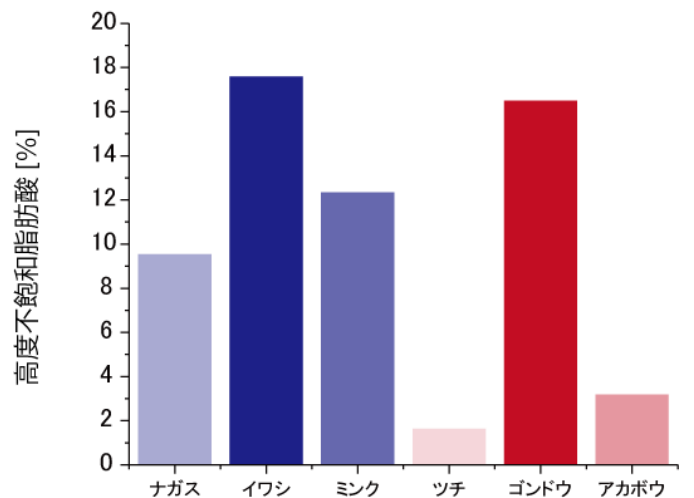


図2 鯨種による高度不飽和脂肪酸の比較

### 3・2 鯨油の臭気成分の同定

鯨油を産業利用する際に、その臭気が問題となることが

多い。薄膜蒸留を用い(図3)、臭気成分を鯨油から分離することを検討した。

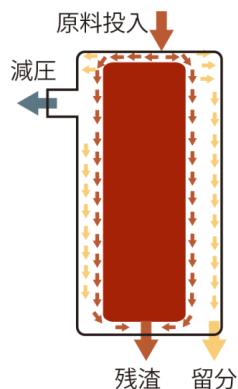


図3 薄膜蒸留の仕組み

南極海産クロミンクジラの油脂を真空ポンプで減圧中、熱源として沸騰デカン(沸点 174℃)を用いて薄膜蒸留を行ったところ、臭気成分が半固体状の留分として得られた。

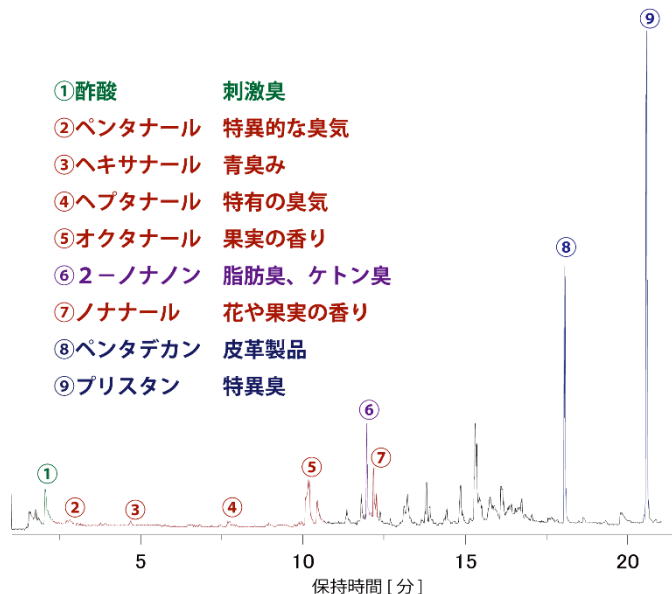


図4 臭気成分のGCチャートと各成分

クロミンクジラの臭気成分をGC/MSで分析したところ、図4に示すとおり脂肪族アルデヒドの他、酢酸、ケトン、炭化水素であり、魚臭と獣臭が混在していることが分かった。これらの成分を効果的に除去することで食用鯨油の製造が可能となった。

### 3・3 鯨油の食品への応用<sup>4)</sup>

大気中、クロミンクジラ油の熱分析を行った。160～180℃で酸化に伴う重量減少が始まっていることから、加熱用ではなく生食に適していることが分かった(図5)。平成28年に株式会社東冷から鯨油を利用したドレッシングが商品化された(図6)。

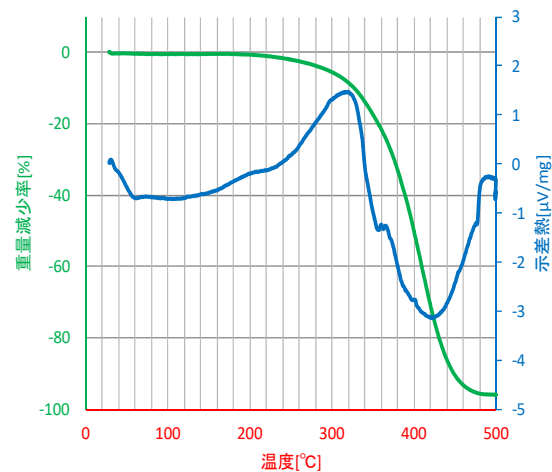


図5 クロミンクジラ油のTG-DTA曲線



図6 商品化されたドレッシング

## 4. 結 言

各種鯨油の脂肪酸組成を分析し、ヒゲクジラ類ではイワシクジラ、ハクジラ類ではゴンドウクジラが高度不飽和脂肪酸(DHA, EPA, DPA)を多く含んでいることが分かった。鯨油の臭気成分を薄膜蒸留によって分離し、GC/MSで分析したところ、脂肪族アルデヒドの他、酢酸、ケトン、炭化水素が検出され、魚臭と獣臭が混在していることが分かった。

本研究の一部は、平成27年度下関市地域資源事業、平成27年度やまぎん地域企業助成金(研究開発部門)によるものである。

### 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) 岩田在博, 小川友樹, 吉田幸治, 藤永篤史: 無水マレイン酸との反応による鯨油の高粘度化, 山口県産業技術センター研究報告, **28**, p.27-29 (2016).
- 3) 藤井 久: 鯨の化学, 幸書房 (1989).
- 4) 特願 2017-205577.