

## 鯨油の水素添加反応

岩田在博\*, 小川友樹<sup>2</sup>, 細谷夏樹<sup>2</sup>, 吉田幸治<sup>3</sup>, 藤永篤史<sup>3</sup>

### Hydrogenation of Whale Oils

Arihiro Iwata, Tomoki Ogawa, Natsuki Hosoya, Kouji Yoshida and Atsushi Fujinaga

Hydrogenated whale oil, which is applied for some cosmetic materials is prepared by the reaction of whale oil with hydrogen in the presence of a catalytic amount of transition metals. Composition of whale oils were determined by GC/MS of their methyl esters. Structures of whale oils and their hydrogenated compounds were calculated by methods of quantum chemistry using a standard desktop PC. The method of convenience estimation of iodine values of oils by using <sup>1</sup>H NMR spectra was developed. This method is used to analyze of unsaturated bonds of the other oils and fats.

#### 1. 緒言

水素添加は、パラジウムや白金などの触媒存在下で鯨油などの不飽和脂肪酸を含む油脂と水素を反応させ、炭素-炭素不飽和結合の一部を炭素-炭素単結合に変換し、油脂の耐酸化性を向上させるものである(図1)。水素添加により油脂の融点が上昇するため、硬化とも呼ばれる。

水素添加鯨油は、遷移金属触媒存在下で鯨油と水素を反応させた硬化油であり、かつてはマーガリンやショートニング等の食用油脂として利用され<sup>1)</sup>、現在では化粧品の原料等として利用されている<sup>2)</sup>。水素添加鯨油の製造に利用される触媒は、ニッケルが多用されると紹介されているが<sup>1)</sup>、化粧品原料への応用も視野に入れるため、金属アレルギーが懸念されるニッケル触媒の使用を避け、パラジウム触媒を使用し、さらに無溶媒での反応を検討した。

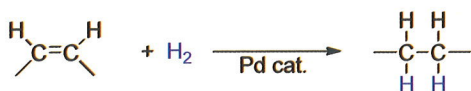


図1 水素添加反応

#### 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質量分析装置は、PerkinElmer 製 Clarus 600C GC/MS を用いた。X線回折は(株)リガク製 RINT-2500HF を用い、粒径解析はリガク製粒径・空孔径解析ソフトウェア NANO-solver により行った。NMR は日本電子(株)製 FT-MY-60 で測定を行った。TG-DTA は、株式会社リガク製 Thermo Plus Evo2 を用いて測定した。融点の測定は、融点測定器(ATM-01)とDSC((株)マック・サイエンス製 DSC3100S)を用いた。分子モデルの構造計算は、Winmostar<sup>3)</sup>、Firefly(810)<sup>4, 5)</sup>、NMR スペクトルの帰属は NWChem<sup>6)</sup>を用いた。

##### 2・2 実験に利用した試薬等

鯨油は、南極海調査捕鯨(JARPAII)で捕獲されたクロミ

- \* 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

ンククジラ(*Balaenoptera bonaerensis*)由来のものを使用した。その他の試薬は市販のものをそのまま用いた。

#### 3. 実験結果および考察

##### 3・1 鯨油の NMR 測定と熱分析

図2に鯨油の<sup>1</sup>H NMR スペクトルを、図3に鯨油の化学構造モデルと NMR スペクトルの帰属を示す。NMR スペクトルの帰属は計算化学による手法も利用した<sup>6)</sup>。グリセリン部分のメチンと同じ化学シフトでδ 5.4 付近にオレフィン炭素に結合した水素が観測された。δ 4.2 付近にグリセリン部分のメチレン、δ 2.8 付近にはカルボニル炭素とオレフィン、あるいはオレフィンとオレフィンに挟まれた活性メチレン部位のピークが観測された。飽和メチレンはδ 1.2 付近に、末端のメチル基はδ 0.86 にトリプレット様で観測された。

δ 4.2 付近のグリセリン部分のメチレンを4Hとすると、δ 5.4 付近のピークからはグリセリン部分のメチンを引いて10.8Hとなり、平均5個程度の不飽和結合を有していることが推測される。このように、NMR 測定により容易にヨウ素価を推算できることを確認し、今回実験に使用した鯨油のヨウ素価の平均は152となり、文献値とほぼ一致した。水素添加鯨油の NMR スペクトルでは、オレフィンの減少と活性メチレン部位の消失が確認された。本手法は、鯨油以外の油脂の迅速な分析に応用が可能である。

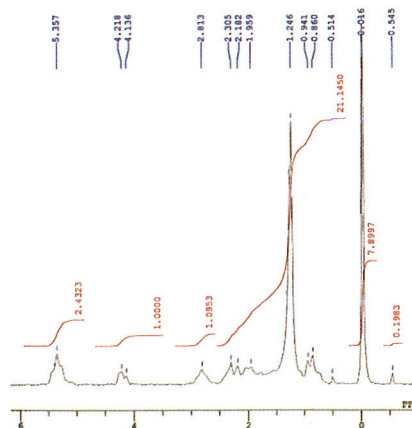


図2 鯨油の<sup>1</sup>H NMR スペクトル

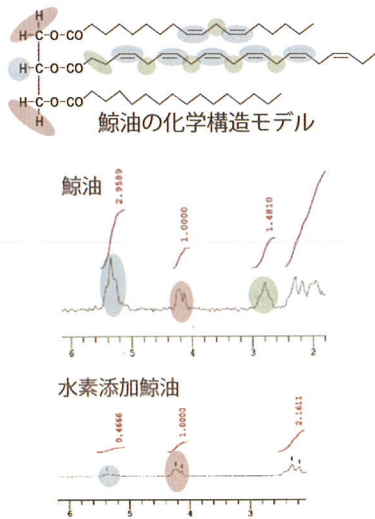


図3 鯨油の化学構造モデルと NMR スペクトルの帰属

次に、鯨油の熱分析を行った(図4)。200℃付近から重量減少と発熱ピークが現れるため、この温度帯で酸化が起こっているものと考えられる。これは不飽和部位が多いため比較的酸化されやすいものと考えられる。500℃での残渣は4%程度であり、黒色であったため炭化した不完全燃焼物と無機塩類によるものであると考えられる。100℃付近の重量減少がほとんどないことから、水分を含んでいないことが示唆される。カルフィッシャー式微量水分測定装置で鯨油の水分を測定したところ、0.24%程度であった。

3・2 鯨油モデル分子の構造計算

鯨油の構造は、グリセリンの2位に高価不飽和脂肪酸が結合し、1位と3位は飽和脂肪酸あるいは1価の不飽和脂肪酸であると報告されている。そこで、2位にEPA、1位と3位にラウリン酸を結合させたトリグセリドの最適構造を計算した。PM3計算で初期構造計算を行い、HF/6-31Gで最適構造を計算した結果を図5に示す。

3・3 水素添加鯨油の合成

図6に示すように500mLのなす型フラスコにクロミンクジラの鯨油99.2g、酢酸パラジウム(II)60mgを加え、真

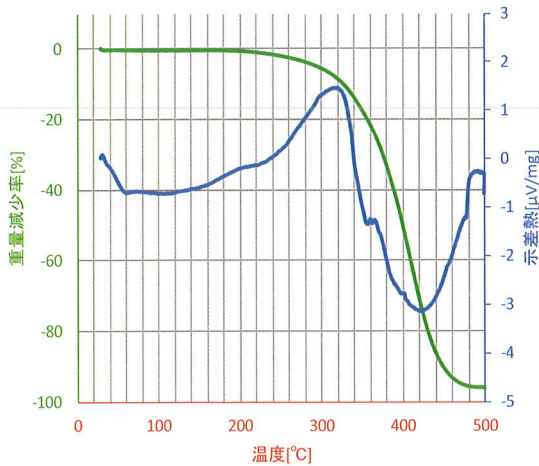


図4 鯨油の熱分析

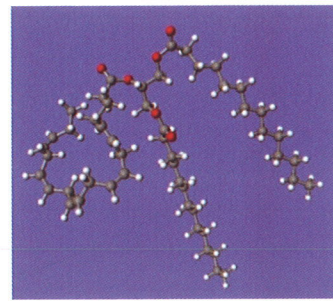


図5 鯨油の最安定化構造 (HF/6-31G 計算)

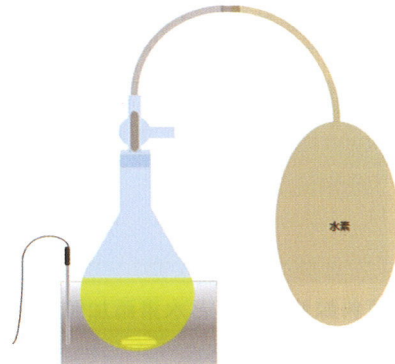


図6 水素添加反応装置

空ポンプでいったん減圧し、水素を反応系内に封入した。反応容器を40℃に加熱し1時間攪拌した。茶色の酢酸パラジウムが還元されて徐々に黒色に変化した。水素添加に用いた酢酸パラジウム(II)は、反応終了後、微細なパラジウム粒子となったため、ろ別ができなかった。X線小角散乱による粒径解析により、平均粒径が10.4nm(±2.8 nm)のパラジウムナノ粒子が生成していることが分かった(図7)。

500 mLのなす型フラスコにクロミンクジラの鯨油106 g、塩化パラジウム(II)100mgを加え、真空ポンプで減圧し、水素を反応系内に封入した。反応容器を60℃に加熱し1時間、120℃に加熱し2時間攪拌したところ、茶色の塩化パラジウム(II)が還元されて徐々に黒色に変化した。サンプリングを行い、1H NMR測定で反応の進行を追跡したところ、ヨウ素価は113となっていた。反応時間とヨウ素価の関係は図8のようになっており、反応終了後は触媒をろ別して水素添加鯨油を得た(図9)。

ヨウ素価と融点を比較するとほぼ直線関係にある(図10)。またナガスクジラの水素添加鯨油<sup>1)</sup>と比較しても同じヨウ素価であれば融点が低いという特徴がある。

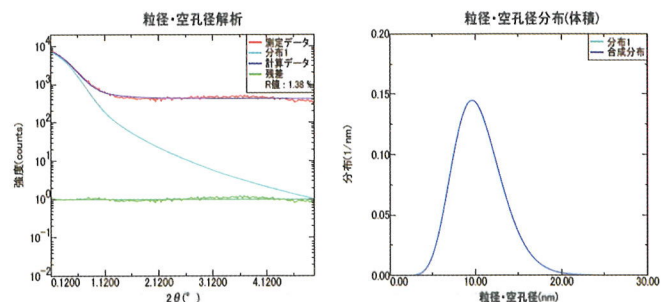


図7 パラジウム触媒の粒径解析



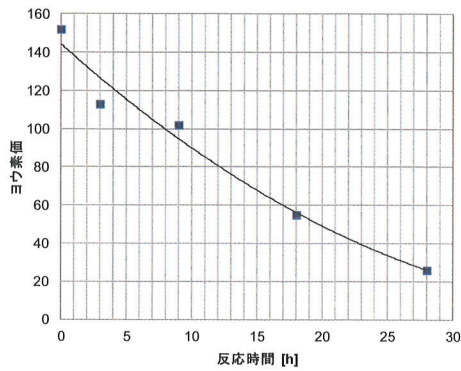


図8 反応時間とヨウ素価の関係



図9 原料鯨油 (左) と水素添加鯨油 (右)

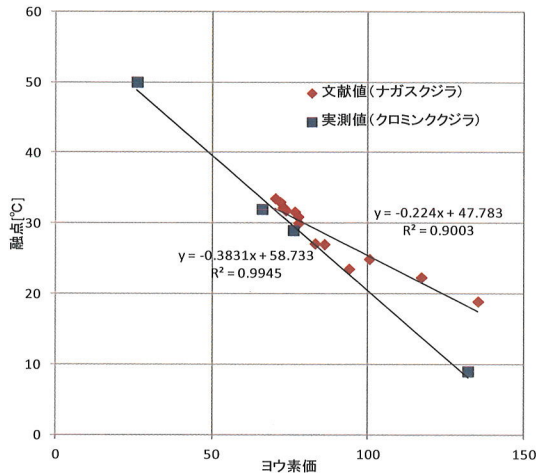


図10 水素添加鯨油のヨウ素価と融点の関係

### 3・4 鯨油および水素添加鯨油の脂肪酸組成

油脂は長鎖脂肪酸とグリセリンのエステルである。鯨油は、他の動植物油脂と比較して、不飽和脂肪酸が多いという特徴がある。脂肪酸組成は、油脂を触媒量の水酸化カリウム存在下でメタノールと反応させてメチルエステルへ誘導した後、ガスクロマトグラフ質量分析装置で分析した。昭和54年に南氷洋で捕獲されたクロミンクジラ油の脂肪酸組成を文献値とし<sup>1)</sup>、実測した原料鯨油と水素添加した鯨油の脂肪酸組成を表1に示す。

文献値と比較して、DHAやEPAの含有量がやや低めの値となっているが、部位や鯨体捕獲後の保存状態の違いなどによるものであると考えられる。水素添加後は、ほとんど飽和脂肪酸まで変換されていることがわかる。

表1 クロミンクジラ油の脂肪酸組成

脂肪酸		文献値	実測値	
炭素数	不飽和		水添前	水添後
14	0	8.1	12.8	16.4
14	1	1.2	1.3	
15	0	0.1	0.4	
16	0	11.9	13.2	27.0
16	1	12.9	15.9	0.7
17	0	0.9	3.0	0.4
18	0	1.8	2.3	31.8
18	1	29.5	25.6	2.6
18	2	2.5	2.6	
18	3	0.9		
20	0			10.9
20	1	3.1	3.6	1.1
20	3	0.8	0.9	
20	5	10.7	7.1	
22	0			8.0
22	1	1.7	3.1	1.1
22	5	4.3	2.4	
22	6	8.8	6.0	

## 4. 結 言

パラジウム触媒存在下、無溶媒で鯨油の水素添加反応を行った。得られた水素添加鯨油は、原料鯨油と比較して耐酸化性が向上しており、化粧品原料としての利用が可能である。

本成果の一部は、財団法人やまぐち産業振興財団研究開発支援事業助成金の支援によるものである。

## 参考文献

- 1) 藤井久：鯨の化学，幸書房（1989）。
- 2) 岩田在博，小川友樹，細谷夏樹，藤永篤史，吉田静一：石けん の製造方法と石けん，特願2012-66585。
- 3) 千田範夫：分子計算支援システムW inmostar の開発，出光技報，**49**(1)，pp.106-111（2006）。
- 4) M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery: *J. Comput. Chem.*, **14**, p.1347 (1993).
- 5) Alex A. Granovsky: Firefly version 8, web site <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- 6) M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong: NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations, *Comput. Phys. Commun.*, **181**, p.1477 (2010).