油脂加工技術の開発動向

Recent Development of Fat Modification Process

根津 亨

旭電化工業株式会社 食品開発研究所
〒116-8553 東京都荒川区東尾久 7-2-35

Toru NEZU

Food Development Laboratory Asahi
Denka Co., Ltd.

7-2-35, Higashi-ogu, Arakawa-ku, Tokyo
116-8553 JAPAN

荒川 浩

旭電化工業株式会社 食品開発研究所
〒116-8553 東京都荒川区東尾久 7-2-35

Hiroshi ARAKAWA

Food Development Laboratory Asahi
Denka Co., Ltd.

7-2-35, Higashi-ogu, Arakawa-ku, Tokyo
116-8553 JAPAN

論文要旨：近年のトランス酸の栄養問題や環境保全への関心の高まり，そしてパーム油生産量の拡大は，油脂加工技術の研究開発動向に大きな影響を及ぼしていると思われる。本総説では新たな展開として注目される低トランス水素添加，ドライ分別，酵素法エステル交換の最近の開発動向を中心に解説する。

Abstract: Recent concerns for trans fatty acid and environmental preservation, and the growth of palm oil production impress on the technological development of fat modification process. This review focuses on recent development of hydrogenation with reduced trans fatty acid, dry fractionation and enzymatic interesterification.

Key words: Hydrogenation, Fat Modification Technology, trans Fatty Acid, Dry Fractionation, Enzymatic Interesterification

1 はじめに

マーガリンやショートニングには，用途によってさまざまな物性が要求されるが，牛脂やラード，パーム油等の天然固形脂で得られる物性は限られているため，油脂を加工することが行われている。現在，工業的に実施されている油脂の加工方法として，水素添加（硬化），エステル交換，分別がある。いずれも古くから知られている方法であり，水素添加は1903年のNormanの英国特許，エステル交換は1924年のVan Loonの英国特許，分別に至っては1886年のマーガリンの発明で有名なMega-Mouriesのフランス特許までさかのぼれるという¹⁾。

わが国においては，1913年に工業規模での魚油の硬化が開始されている²⁾。Fig. 1に示す国内生産数量³⁾から分かるように，日本の油脂加工は水素添加が中心であった。しかし，1990年代以降の（1）魚油生産量の減少，（2）天然固形脂であるパーム油生産量の拡大，（3）トランス酸の栄養問題への関心，（4）環境への関心の高まり

は，水素添加を中心としたこれまでの油脂加工技術に大きな影響を及ぼすと思われる。

水素添加，エステル交換，分別それぞれに関する総合的な解説は，本誌上で高橋と依田⁶⁾，松本⁷⁾，阿部島⁸⁾が取り上げているため，ここでは最近の技術開発動向を中

Fig. 1 Annual Production of Modified Fat in Japan.³⁾
◆: Hydrogenated, ●: Interesterified, △: Fractionated

連絡者：根津 亨
E-mail: t-nezu@adk.co.jp

心に解説する。

2 水素添加 (硬化)

油脂の水素添加は、ニッケル (Ni) 等の触媒存在下、油脂と水素を接触させて行われ、脂肪酸の二重結合への水素添加と二重結合の異性化によるトランス酸生成が起こる。硬化油の物性は水素添加の程度とトランス酸生成量、脂肪酸選択性によって決定され、酸化安定性が高く口溶けの良い固形脂を得るにはトリエン、ジエンが選択的に水素添加され、融点の高いステアリン酸生成が少なく中間的な融点を持つトランス酸が生成することが望ましい。またトランス酸を含有する油脂は、クリーム性に優れ、結晶形が β プライム型で安定化しやすい等、マーガリン、ショートニング用の固形脂として優れた性質を持っていることから広く利用されてきた⁷⁾。

一方で、近年トランス酸の健康への影響が注目されており、1990年代後半からは、欧米を中心に加工油脂製品に含有されるトランス酸を低減する動きが活発化し⁷⁾、パーム油やエステル交換油を用いた低トランス製品が開発されてきている⁸⁾。ここでは水素添加に関する最近の技術開発動向として、低トランス水素添加の研究動向を取り上げる。

2.1 ニッケル触媒による低トランス水素添加

トランス酸は、触媒表面で半水素化された反応中間体が脱水素される際に生じると考えられている。従って、低トランス化には、触媒表面の水素濃度を高めることが有効であるが、この条件は脂肪酸選択性を低下させる条件でもあり⁴⁾、低トランス化と高い脂肪酸選択性を両立させることが課題の一つである。

通常、ニッケル (Ni) 触媒は、130~230℃、水素圧力 0.5 MPa 以下で用いられ、触媒の種類によるトランス酸生成量の差はないと言われている。Eller ら¹⁰⁾ は Ni 触媒を用いて大豆油を 140~170℃、1.4 MPa で IV (ヨウ素価) 70 まで反応した結果、一般的な条件にくらべてトランス酸生成量が半減し、ステアリン酸生成量が約 2 倍になったことを報告している。なお、一般的な硬化条件における大豆硬化油のトランス酸生成量とステアリン酸生成量の関係は Fig. 2 を参照していただきたい。

Hans ら¹¹⁾ は、Ni 触媒を水素気流下、200℃で 90 分間活性化処理すると、30~40℃程度の低温で反応が可能になり、この活性化触媒を用いて大豆油を 50℃、0.65 MPa で IV 102 まで反応した結果、ステアリン酸生成量が増加することなく、トランス酸生成量が 3 分の 1 に低下したことを報告した。本方法は実用的な条件での水素添加であり、詳細な報告が待たれる。

Fig. 2 Stearic Acid and trans Fatty Acid Content of Hydrogenated Soyabean Oil.^{13), 14)}

2.2 貴金属触媒による低トランス硬化

貴金属触媒は Ni 触媒に比べて活性が高く室温、常圧で水素添加反応が進行するという特徴を持つ。貴金属触媒では主にパラジウム (Pd) 触媒とプラチナ (Pt) 触媒で検討が行われており、Pd 触媒は Ni 触媒と同等な脂肪酸選択性とトランス酸生成量を示すこと、Pt 触媒はトランス酸生成量が少ないが脂肪酸選択性が低いこと等が知られていた (Fig. 2)^{12), 13), 14)}。

低トランス化と脂肪酸選択性の両立を目的として貴金属触媒の改良検討が行われており、Pd 触媒をアミンで修飾またはアミン存在下で反応する方法^{15), 16), 17)}、鉛やコバルトとの合金触媒とする方法等^{16), 17), 18)}で脂肪酸選択性が向上し、トランス酸生成量が低下したという。また最近、Engelhard 社は Pt 触媒で、表面改質剤や特殊なゼオライト担体を使用することで脂肪酸選択性が高められること¹⁹⁾、Ni 触媒や Pd 触媒と同程度の選択性を持つ Pt 触媒を開発したことを公表している¹⁴⁾。

貴金属触媒を使用する上での最大の障害は触媒コストである。パイロットプラントにおいて Pd 触媒を繰り返し使用した結果、触媒量の 545,000 倍の油脂が処理できたという報告¹²⁾もあるが、Boger ら²⁰⁾ および Veldsink²¹⁾ は、繰返しまたは連続使用による Pd 触媒の活性低下を報告している。触媒の活性低下は、従来から知られていた原料油中の硫黄化合物等に加え、硬化反応で副生する一酸化炭素や有機溶剤不溶性の有機物 (coke) の蓄積によって起こるとの報告²²⁾もあることから、触媒の失活は避けたい面があり、実用化に向けて、触媒を回収し再生する方法とその仕組みが課題となろう。

2.3 新しい反応方法による低トランス水素添加

1990 年代から研究がはじめられた新しい水素添加方法について概要を紹介したい。

2.3.1 超臨界流体中での水素添加

Harrod²³⁾ は、超臨界状態にあるプロパンまたは二酸

化炭素を溶媒として、油脂と水素を均一に溶解してパラジウムを触媒として反応すると、反応速度が極めて速く、かつトランス酸生成量が低下することを報告した。最近、Ramirez ら²⁴⁾ は、ひまわり油の反応条件を詳細に検討し、IV 95~110 でトランス酸生成量 2~5%、ステアリン酸生成量 1~3.3% の硬化油が得られたことを報告している。

2.3.2 電気化学的水素添加

Yusem と Pintauro²⁵⁾ は油脂と電解質水溶液を溶剤に溶解し、触媒を陽極として電気分解することで、触媒表面で水素を発生させ水素添加する方法を報告した。一方、Smidnovik ら²⁶⁾ は水素供与体としてギ酸などを用いて水素添加する方法を報告した。いずれも低温で反応でき、トランス酸生成量が抑制可能であった。最近、Mondal と Lalvani²⁷⁾ はこれらを組合せ、触媒表面で水素供与体を発生させる方法を開発し、IV 100 の大豆硬化油がトランス酸 5%、ステアリン酸 8% 程度であったことを報告した。

3 分別

分別とは溶解した油脂を冷却して油脂中の高融点部分を選択的に結晶化し、結晶部と液状部に分離する方法であり、現在実用化されている分別方法には、ドライ分別、界面活性剤分別、溶剤分別がある。中でもドライ分別は、工程がシンプルで低コスト、環境に優しい“Green”なプロセスとして注目されており、パーム油および乳脂では特に重要な加工方法となっている²⁸⁾。

従来、ドライ分別では、純度の高い結晶を得ることが難しかったが、最近ではパーム油等でスラリーの結晶量が 20~30%、結晶部の収率が 40% 以上にもなる分別が一般的に行われている。また従来、溶剤分別でしか得られなかった高純度なパーム中融点部をドライ分別で分画することもそれほど特殊なことではなくなっているように思われる。

ドライ分別技術におけるキーポイントは結晶化であり、結晶析出量が多いほど過性が良く純度の高い結晶を得ることが難しく、分別操作は困難になる。以下にドライ分別に関わる最近の結晶化条件の研究および結晶化装置の開発動向を述べる。

3.1 結晶化条件の研究

ドライ分別において十分な結晶化時間が与えられている場合、析出する結晶量は分別温度で決まるが、問題は結晶をろ過に適した状態に調節することであり、ろ過に至るまでの、冷却速度（過飽和度）、攪拌条件、伝熱面温度の影響等の影響が調べられている。

3.1.1 冷却速度の影響

乳脂のドライ分別において Diffence²⁹⁾ は、冷却速度が遅い方が小さくて均一な結晶が生成し、純度の高い結晶部が得られたことを報告したが、Herrera と Hartel³⁰⁾ は Deffence と反対の結果を得ている。冷却速度には最適値があると思われ、最適値を中心とした広い範囲での検討が望まれるが、冷却速度の調節が結晶状態をコントロールするための有効な方法であることは明らかである。

3.1.2 攪拌速度の影響

Herrera と Hartel³⁰⁾ は高速で攪拌すると結晶核の発生が促進され細かな結晶が生じ、低速で攪拌すると結晶同士の凝集が進み不定形で大きな結晶が生じることを観察した。Patience ら³¹⁾ も同様な現象を観察しており、比較的均一で球状の結晶が生成する条件でろ過抵抗が最小となり、結晶部の純度が最大になったことを報告した。しかし、この報告では、同一条件でもろ過抵抗に 10 倍程度の差があり、ドライ分別研究の難しさが判る。

3.1.3 伝熱面と油脂の温度差

大規模な晶析槽では伝熱面と油脂相に温度差が生じる。Hartel ら³²⁾ は、乳脂を一定の過飽和度で前処理後（この段階では結晶核は発生していない）、25℃および 27.5℃に温度を上げ、結晶核の発生速度を調べた結果、結晶核発生速度は前処理の過飽和度が大きいほど速いことを報告した。この結果は晶析槽伝熱面での局所的な過冷却が油脂全体の結晶核発生速度を高める可能性を示唆している。

3.1.4 ドライ分別における結晶化現象の実験

Breitschuh と Folter³³⁾ は、乳脂の分別において、最初の結晶核が発生してから、ある程度まで結晶成長が進行した後、新たな結晶核が発生し、さらに結晶化が進行することを観察した。析出する結晶量が多い場合、多段階で結晶化が進行する現象が生じやすく、各段について適切な結晶化条件を設定すべきであるとした。Hartel ら³⁴⁾ は結晶核発生段階と結晶成長段階を別々に制御する方法を開示している。

筆者らは³⁵⁾ パームオレインのドライ分別において、最初に β プライム型の結晶が析出し、その後、新たに β 型の結晶が析出することを観察した (Fig. 3)。結晶化温度によって β 型結晶の発生タイミングとその状態が異なり、 β 型の結晶状態をコントロールすることが重要なポイントであろうと考えている。

3.2 結晶化装置の開発動向

3.2.1 攪拌槽型晶析槽

油脂の工業的分別装置として Tirtiaux 社、DeSmet 社の分別装置が広く利用されている。Tirtiaux 社が大型の

Fig. 3 Change of Solid Fat Content and Polymorphism during Palm Olein Dry Fractionation³⁵⁾.
 $\triangle$: β -prime, $\blacklozenge$: β -prime+ β .

タンクに伝熱面をコイル状またはフィン状に配置し、油脂と一定の温度差を保つように冷却水をコントロールしているのに対して、DeSmet社は同心円状に伝熱面を配置し、体積あたりの伝熱面積を大きく、攪拌羽根と伝熱面のクリアランスを狭くすることによって伝熱効率を高めていることが特徴である³⁶⁾。

最近、Krupp社は垂直に配列した冷却コイル自体を回転させることで攪拌を行う晶析槽 (STAR Crystallizer) を開発した³⁷⁾。この方式は伝熱コイルの全面を等しく利用できるため、総括伝熱係数が上記2社の2倍程度あり、また、冷却コイルの回転半径が小さいため結晶への機械的ストレスが小さく、パーム油分別において、従来法に比べて結晶化時間が半減できることが報告されている。

3・2・2 静置晶析装置

静置晶析は攪拌による二次核の発生や結晶の凝集が生じず、必ずしもスラリーが流動性を保っている必要がないことから、微細結晶が発生しやすい油脂や多量に結晶を発生させる分別に適している。しかし、結晶化したブロックをろ過機に導入する作業に人手を要することや、伝熱効率が悪いと結晶化が遅く部位により結晶状態がバラつくなどの欠点があった。

桑原³⁸⁾は、静置下で結晶化したブロックを機械的に解砕し、流動性のあるペーストにしてメンブレンフィルターに導入する方法を、米田³⁹⁾は、これを改良して、分別原料油脂にあらかじめ分別して得られた低融点部を一定量混合後、予備冷却し、トレイに分注して静置下で結晶化させる方法を開示した。この方法では分別原料油脂が流動性を保ったまま結晶化されるため、伝熱効率が高く、自動化が可能とのことである。

また、M. Hendrixら⁴⁰⁾は、予備冷却し結晶が一部析出したスラリーを、冷却面を持つチャンバー (フィルタープレス様の構造をもつ) にフィードし、静置状態で結晶化後、開栓して結晶化したブロックを落下させ、解砕、流動化してフィルタープレスに導入する方法を開発した¹¹⁾。本装置はDeSmet社よりSTATFRACとして実用化されている。

3・2・3 Solid Phase 法

これまで説明してきた結晶化方法が、結晶が液状部に分散したサスペンションを形成しているのに対して、冷却面に結晶を層状に形成させる方法をSolid Phase法という。この方法の特徴は結晶化潜熱を、結晶層を通して除去すること、および結晶化後の分離が結晶層を形成した後、液状部を抜き出すことで行われることであり、乳脂を中心にラードや牛脂での応用例が報告されている^{41), 42)}。

Solid Phase法は結晶の表面積が狭いが、線成長速度が速いため、総括的な結晶化速度はサスペンション法と同等になる⁴²⁾。さらに液状部を排出後、結晶層を温めた気流で表面を溶解、発汗させて結晶部の純度を向上させる方法⁴²⁾、あらかじめ伝熱面に少量の結晶を付着させ結晶化を促進する方法⁴³⁾も報告されている。Solid Phase法は、晶癖にとらわれにくいフレキシビリティを持っており、今後、多段化等との組合せに等により有効な方法となる可能性がある。

4 エステル交換

油脂のエステル交換は、①油脂の物理的性質の改質を目的とした油脂同士または油脂と脂肪酸 (エステル) のエステル交換反応と、②脂肪酸エステルの調製を目的とした油脂とアルコールのアルコリス反応に大別される⁵⁾。

エステル交換油は、水素添加に比べて油脂のロスが大きくコストがかかる方法であったため、その用途は限定されたものであったが、近年のトランス酸の栄養問題等により、硬化油に変わる油脂としてエステル交換油の重要性が高まっている^{5), 7), 8)}。一方、脂肪酸エステルは、バイオディーゼルとして注目されており、エステル交換は食品、オレオケミカル両分野で活発な研究が行われている。ここでは、エステル交換油の製造プロセスとバイオディーゼルの目的としたアルコリスについて最近の技術動向を概観する。

4・1 エステル交換による油脂の改質プロセス

油脂間のエステル交換は、トリグリセリド中の脂肪酸結合位置を再配列することにより、油脂の物理的性質を改質する技術であり、ナトリウムメチラート等の化学触媒を用いる化学法とリパーゼを触媒とする酵素法がある。化学法ではトリグリセリド中の位置や脂肪酸種に関

わらないランダムなエステル交換反応が生じるのに対して、酵素法は用いる酵素や反応条件によってランダムだけでなく、1,3位特異的な反応や脂肪酸特異的なエステル交換反応が可能である。

近年利用が拡大しているパーム油は2-オレオイル-ジパルミチン (POP) を多く含むため結晶化速度が遅く SFC (Solid Fat Content) プロフィールが縦型で使いにくい等の問題があるが、ランダムエステル交換は、このような欠点を改質することができ、パーム油を利用する上で極めて有効な加工方法である。

4.1.1 化学法

化学法では主にナトリウムメチラートが触媒として用いられてきたが、脂肪酸メチルエステルと石けんが副生しロスとなるだけでなく、反応後に石けん成分を水洗除去する工程が必要となり、環境負荷が高かった。化学法では脱触媒プロセスを簡略化し排水負荷を軽減することを目的として、反応後に少量のクエン酸水溶液を添加、中和後 (石鹸が脂肪酸になる)、活性白土を添加・脱水する⁴⁴⁾等の改良が行われている。

4.1.2 酵素法

1976年に Herder ら⁴⁵⁾は、微生物リパーゼを珪藻土等の担体に固定化し、微量の水分存在下で油脂のエステル交換を行う方法を開示した。その後、固定化リパーゼを用いた酵素法は、化学法では不可能な位置特異的な反応や脂肪酸特異的な反応ができることに加え、より穏やかな条件で反応でき、副生物が少ない等の利点があることから多くの研究がなされてきた。固定化リパーゼに関しては Malcata⁴⁶⁾らの総説があるので参照していただきたい。

固定化リパーゼはナトリウムメチラートに比べて高価なため、酵素法エステル交換の利用は、高付加価値でリパーゼ特有の特異性を生かした分野でスタートした。実用化された例としては、① POP を主成分とするパーム中融点部やトリオレイン (OOO) を主成分とするハイオレイック油脂をステアリン酸 (S) またはステアリン酸エステルを1,3位特異的にエステル交換して2-オレオイル-パルミトステアリン (POS) や2-オレオイル-ジステアリン (SOS) を含むカカオ代用脂を得る⁴⁵⁾ことや② トリパルミチン (PPP) とオレイン酸を1,3位特異的にエステル交換して、OPOを含む消化吸収性に優れた乳幼児用油脂を得ること⁴⁷⁾等がある。このような研究は現在でも進められており、EPA や DHA を高濃度に含む油脂の調製⁴⁸⁾、共役リノール酸を高濃度に含む油脂の調製⁴⁹⁾等、多くの報告がある。

一方、近年、活性が高く経済性に優れたリパーゼが開発されており、酵素法はロスが少なくシンプルな方法と

[Chemical process] [Enzymatic process]

Fig. 4 Processing Flow Chart of Chemical and Enzymatic Interesterification.

して、従来化学法で行っていたマーガリン、ショートニング用油脂への酵素法の利用が進展している。酵素法と化学法のプロセスを Fig. 4 に示す。

Pedersen らは⁵⁰⁾、安価な粒状シリカゲルを担体とした *Thermomyces lanuginosa* の固定化リパーゼ (Lipozyme TL-IM) を開発した。Zhang ら⁵¹⁾は Lipozyme TL-IM をパームステアリンとヤシ油のエステル交換に用いた場合、300 kg のパイロットスケールで9 バッチ反応しても安定であったことを、DeGreyt ら⁵²⁾は上記固定化酵素をカラム反応に用いた場合のトータルコストは 40.8 \$/t であり、化学法 (同 38.0 \$/t) とほぼ同等であることを報告している。この Lipozyme TL-IM を用いたエステル交換プロセスは 2002 年に ADM によって実用化されている⁵³⁾。

一方、国生らは、固定化しなくても微水系でエステル交換活性が高く、熱安定性の良い *Alcaligenes* のリパーゼを開発した¹²⁾。このリパーゼは固定化が不要なため、固定化に要するコスト (担体など) と固定化時の活性ロスが削減でき経済的である。この酵素を用いた工業生産も行われるようになってきている⁵⁴⁾。

4.2 アルコリスによるバイオディーゼルの製造

脂肪酸メチルエステルをバイオディーゼル燃料として利用する検討が欧米を中心に行われている。一般的に行われているアルカリ触媒法では、油脂中の遊離脂肪酸を除去する前工程や反応後にグリセリンや石けん成分を水洗除去する後工程が必要であった。

触媒量の低減や反応後処理の簡略化を目的とした研究が行われており、Na/NaOH を γ - Al_2O_3 に担持した触媒⁵⁶⁾、金属酸化物をイオン交換樹脂に担持した触媒⁵⁸⁾、多孔性陰イオン交換樹脂 (Diaion PA 306 s)^{60), 61)}等の固

体触媒に関する報告, *Pseudomonas cepacia* のリパーゼ⁵⁹⁾を用いる報告等がある。

さらに, 触媒を使用しない方法として, Han ら⁶²⁾は, 大豆油に対して 24 倍量のメタノールと 2.4 倍量の二酸化炭素を, 280℃, 14.3 MPa の超臨界状態にした場合, 10 分でアルコリスが完了したことを報告している。また, Lawson ら⁶³⁾は, 油脂とアルコールを連続的に直流で 1,800 V 以上, 交流で 2,000~8,000 V の高電圧で滞留時間 100~300 msec, 温度 85℃, 常圧で処理することでメタノリシスを行ったことを報告し, このとき副生するエーテル化グリセリンはモノアルキルエステルと混和するため, そのままバイオディーゼル燃料として使用可能であるとしている。

5 おわりに

トランス酸の栄養問題やパーム油生産量の拡大, 環境負荷への配慮など, 油脂産業を取り巻く状況の変化に対応した油脂加工技術の開発動向を概説した。

水素添加は低トランス化と高選択性を両立できる方法が開発されつつある。また, ここでは述べなかったがエステル交換原料としての極度硬化油製造も今後の重要な役割となるであろう。

パーム油の利用拡大に伴い, 分別の重要性は高まっている。高純度と高収率を両立する効率の良いドライ分別方法の開発が期待される。

エステル交換は固形脂の機能性を改良する方法として拡大している。今後は酵素を用いたよりシンプルで低コストな方法が主流になる可能性がある。

このような個々の技術の進歩により, 油脂加工技術はこれまでの硬化を中心としたものから, 硬化, ドライ分別, エステル交換を組み合わせたものへと変化していくことが予想され, 今後の研究動向や実用化に向けた技術展開に注目していきたい。

文 献

- 1) R.E. Timms, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **107**, 48-57 (2005).
- 2) 油脂工業史, 日本油脂工業会 (1972).
- 3) 食用加工油脂統計年報, 日本マーガリン工業会 (2005).
- 4) 高橋, 依田, 日本油化学会誌, **48**, 1141-9 (1999).
- 5) 松本, 日本油化学会誌, **48**, 1151-9 (1999).
- 6) 阿部島, 日本油化学会誌, **47**, 553-61 (1998).
- 7) D.A. Allen & A.C. Manning, *Lipids & Nutrition: Current Hot Topics*, PJ Barnes & Associates, p.105-124 (1996).
- 8) G.R. List, *Lipid Technol.*, **18**, 173-7 (2004).
- 9) D.E. Pszczola, *Food Technol.*, **58**, 52-63 (2004).
- 10) F.J. Eller, G.R. List, J.A. Teel, K.R. Steidley & R.O. Adolof, *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 5982-4 (2005).
- 11) V.T. Hans, V. Rossum, J. Gijsbertus & M. Kruidenberg, USP 2005027136 (2005).
- 12) P.N. Rylander, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 482-6 (1970).
- 13) P. Berben, *Lipid Technol. Newsletter*, Dec. 2002, 133-7 (2002).
- 14) A. Beers, G. Mangnus, *inform*, **15**, 404-5 (2004).
- 15) J. Kuiper, EP 0021527 A 1 (1980).
- 16) B. Nohair, C. Especel, P. Marecot, M. Patrice, H. Claude, L.C. Hoang & J. Barbier, *Comptes Rendus Chimie*, **7**, 113-8 (2004).
- 17) B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Marecot, L.C. Hoang, J. Barbier, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **229**, 117-26 (2005).
- 18) M.B. Fernandez, C.M. Piqueras, G.M. Tonetto, G. Crapiste, D.E. Damiani, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **233**, 133-9 (2005).
- 19) D. Meern, AOCs meeting Abstract, www.aocs.org/archives/am 2000 ta.htm
- 20) T. Boger, M. Zieverink, M. Kreutzer, F. Kapteijn, J. Moulijn, W. Addiego, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2337-44 (2004).
- 21) J. Veldsink, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 443-6 (2001).
- 22) J. Edvardsson, P. Rautanen, A. Littorin, M. Larsson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 319 (2001).
- 23) M. Harrod, WO 96/01304 (1996).
- 24) E. Ramirez, F. Recasens, M. Fernandez, M. Larrayoz, *AIChE J.*, **50**, 1545-55 (2004).
- 25) G. Yusen, P.N. Pintauro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 399-405 (1992).
- 26) A. Smidnovik, A. Stimac, J. Kobe, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 405-9 (1992).
- 27) K. Mondal, S. Lalvani, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 2643-56 (2003).
- 28) V. Gibon, A. Tirtiaux, *Lipid Technol.*, March 2002, 33-6 (2002).
- 29) E. Diffence, *Fat Sci. Technol.*, **89**, 502-5-7 (1987).
- 30) M.L. Herrera, R.W. Hartel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 1197-204 (2000).
- 31) D.B. Patience, R.W. Hartel, D. Illingworth, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 585 (1999).
- 32) R.W. Hartel, *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems*, Marcel Dekker, Inc., pp. 381-428 (2001).
- 33) B. Breitschuh & E. Floter, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **104**, 713-9 (2002).
- 34) R.W. Hartel, WO 98/51753 (1998).
- 35) 根津, 廣川, 松本, 第 43 回日本油化学会年会講演要旨集, 134 (2004).
- 36) R. Krishnamurthy, M. Kellens, *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, Vol.4, John Wiley & Sons, Inc., p. 301-37 (1996).
- 37) K. Weber, T. Homann, T. Willner, *Krupp Extraktionstechnik News Letter*, Lz 1890 (1997).
- 38) 桑原, 特開 2003-432274 (2003).
- 39) 米田, 樋口, 谷口, 桑原, WO 99/13034 (1999).
- 40) M. Hendrix, M. Kellens, EP 1282749 A 1 (2003).
- 41) C.I. Onwulata & N. Goldberg, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 679-83 (1997).

- 42) K. Belkacemi, P. Angers, O. Fischer, J. Arul, *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 3115-31 (2003).
- 43) S.P. Erjawetz, J. Ulrich, M. Tiedtke & R.W. Hartel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 579-84 (1999).
- 44) D.G. Wim, *IUPAC-AOCS Workshop on Fats, Oils & Oilseeds Analyses & Production, lecture summary*.
- 45) M. Harder, C. Alasdair & R. Macrae, GB 1577933 (1976).
- 46) F.X. Malcata, H.R. Reyes, H.S. Garcia, C.G. Hill & C.H. Amundson, *J. Am. Oil Chem Soc.*, **67**, 890 (1990).
- 47) L.C. Chandler, P.T. Quinlan & G.P. McNeil, *J. Am. Oil Chem Soc.*, **75**, 1513 (1998).
- 48) T. Yamane, T. Suzuki, T. Hosino, *J. Am. Oil Chem Soc.*, **70**, 1285 (1993).
- 49) Sehanputri, PS, Hill *J. Biotechnol. Bioeng.*, **83**, 608 (2003).
- 50) S. Pedersen, A.M. Larsen, P. Aasmul, WO 95/22606 (1995).
- 51) H. Zhang, X. Xu, J. Nilsson, H. Mu, N.J. Adler & C.E. Hoy, *J. Am. Oil Chem Soc.*, **78**, 57 (2001).
- 52) W. De Greyt, *IUPAC-AOCS Workshop on Fats, Oils & Oilseeds Analyses & Production, lecture summary* (2004).
- 53) *BioTimes* April 2004, novozymes.
- 54) S. Negishi, S. Shirasawa, Y. Arai, J. Suzuki & S. Mukataka, *Enzyme Microbial. Technol.*, **32**, 66 (2003).
- 55) 後藤文郷, 鈴木智之, 佐々木俊夫, 館野辰夫, 住友化学工業(株)研究開発論文, 2001-II, p. 27 (2001).
- 56) H. Kim, *Catalysis Today*, **93-95**, 315 (2004).
- 57) F.R. abreu, M.B. Alves, C.C.S. Macedo, L.F. Zara & P.A.Z. Suarez, *J. Molecular Catalysis*, **227**, 263 (2005).
- 58) F.R. abreu, M.B. Alves, C.C.S. Macedo, L.F. Zara & P.A.Z. Suarez, *J. Molecular Catalysis*, **227**, 263 (2005).
- 59) H. Nouredini, X. Gao & R.S. Philkana, *Bioresource Technol.*, **96**, 769 (2005).
- 60) 米本年邦, 特願 2004-292212 (2004).
- 61) 米本年邦, 特願 2005-198200 (2005).
- 62) H. Han, W. Cao & J. Zhang, *Process Biochem.*, **40**, 3148 (2005).
- 63) A.J. Lawson & A. Baosman, WO 2005046861 (2005).