

低温生物工学会誌 [Cryobiology and Cryotechnology], Vol. 56, No. 2, 127~134, 2010

[原著論文]

低温下における O/W エマルション脂質結晶化に及ぼす植物油脂種の影響

東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科

橋岡祐介、渡辺 学、鈴木 徹

Effects of Kinds of Vegetable Oil on Fat Crystallization of O/W Emulsion at Subzero Temperatures

Yusuke HASHIOKA, Manabu WATANABE, and Toru SUZUKI

Tokyo University of Marine Science and Technology, 4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477, Japan

Food oil-in-water (o/w) emulsions such as mayonnaise, some kind of dressing and milk are often destabilized during storage at low temperatures. The destabilization is considered to be induced by fat crystallization in a process of freeze-thawing. In this work, the relation between fat crystallization below freezing temperatures and oil separation was investigated for two types of o/w emulsions made from canola oil and soybean oil, using differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy. DSC measurements revealed the differences of crystallization temperature (T_c) between canola oil emulsion and soybean oil emulsion; that is, emulsified canola oil crystallized rapidly from -48°C . On the other hand emulsified soybean oil crystallized gradually in a wide range of subzero temperatures. Polarized optical microscopy showed a significant difference in the crystallization behavior in droplets. In the soybean oil droplets, fat crystals were located at oil-water interface while the fat crystals in the canola oil droplets were dispersed in the droplet. Freeze-thawing test showed that soybean oil emulsion exhibited higher stability than the canola oil. These results suggested that the crystals at the interface in the soybean oil droplets played a key role in its freeze-thaw stability.

(Received May. 13, 2010; Accepted May. 27, 2010)

緒 言

マヨネーズ、ソース類に代表される oil-in-water (o/w) 型の食品エマルションは、凍結-解凍によって分散した油滴同士の合一(coalescence)が促進され、ついには油水の分離 (phase separation)を生じることによってエマルション本来の構造が崩壊することが

[Key words: Emulsion, Fat crystallization, Freeze, Egg yolk; エマルション, 油脂結晶化, 凍結, 卵黄]

知られている。この現象は Fig.1 に示すように、凍結時に形成する油脂の結晶が成長し、隣接した油滴間に結晶の架橋を形成することで引き起こされる乳化膜の物理的欠損に起因すると考えられているが¹⁻³⁾、食品製造のプロセスではこの問題を解決するまでに至っていない。その理由として食品エマルション個々の製品による水相と油相の比率の違いや、タンパク質やデンプン粒、気泡、安定剤といった油脂以外の分散質の存在によって界面張力、粘度、粒子径、粒子間相互作用などの物理化学的な特性が大きく異なり、先に述べた油脂の結晶による油滴間の合

(18)

一や油水分離現象を複雑化させているためである⁴⁾。

しかしながら既往の研究では *o/w* エマルション全般において、油脂結晶化が主なダメージファクターであることが既に知られており、水相に対する油相の増加^{2,5)}、冷却に伴う油脂結晶化率の増加⁶⁾、油滴内における結晶の配向性⁷⁾などの要因が、エマルション結晶化・融解に伴う不安定化に大きく影響することが実験的に確認されている。このことから、本研究では食品エマルションであるマヨネーズをモデルとした *o/w* エマルションに関して、凍結-解凍プロセスでの油脂結晶化挙動を解明し、上記のそれぞれの要因に関連付けて食品エマルションの冷凍保存について考察することを目的とした。

材料および方法

1. エマルション試料の調製

使用したエマルション試料は実際の食品エマルションであるマヨネーズをモデルとした。マヨネーズは規格上 65%以上が食用油で構成されており^{8,9)}、水相に対する油相の割合が非常に大きいことから、油滴同士が非常に密な状態で隣接した形態をとっている。そのためマイナス温度下で油脂結晶が形成すると、結晶成長に伴い隣接した油滴への突出、さらにこれによる油滴の合一が容易に起こることが予想される。このことから、凍結-解凍プロセスでの不

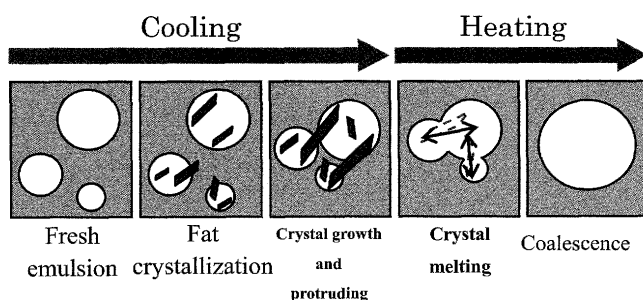


Fig.1 A schematic process of destabilization for *o/w* emulsion during freeze-thawing.

Table.1 Components of *o/w* emulsion samples.

Oil phase	Emulsifier	Water phase
Canola oil	Egg yolk	Vinegar
Soybean oil	Egg yolk	Vinegar
Mix oil	Egg yolk	Vinegar
(canola : soybean = 6 : 4)		
60	20	20 (vol.%)

安定化を容易に観察することができると考えられる。しかし油相が 65%の試料の一部で調製時、室温における結晶化を伴わない不安定化の進行がみられたことから、本研究では構成比を *o/w*=60/40 (vol.%) とした (Table.1 参照)。油相は市販品相当の菜種油または大豆油、さらにこれらを 6 : 4 で混合した油脂 (以下、混合油と表記) のそれぞれに対して乳化剤は卵黄を使用し、水相を食酢とした。試料の調製手順は Tamaki ら¹⁰⁾の方法を参照し、まず連続相に乳化剤をあらかじめ攪拌した後、油をシリンジで滴下しながら再度攪拌した。攪拌には、ホモジナイザー MICCA D-8 (ART Moderne Labortechnik, Germany) を用い、速度 10,500rpm の条件とした。

2. DSC 測定

エマルション試料およびエマルション試料に使用した油のバルク状態、さらにエマルション試料の水相である食酢の結晶化温度および融解温度を明らかにするため Shimadzu DSC-50 (Shimadzu, Japan) を用い、DSC 測定を行った。使用した基準物質は、アルミナ α -Al₂O₃ powder for DTA Standard Material Shimadzu (Shimadzu, Japan) とした。試料約 20mg および試料の約 2 倍の質量の基準物質を実験に供した。試料および基準物質を封入するセルは Shimadzu アルミニウム耐圧セル (Shimadzu, Japan) とした。また、得られたデータは、Shimadzu TA-60 for Windows (Shimadzu, Japan) を用いて解析した。温度プログラムは速度 -3°C /min で、室温から -80°C までの冷却後、+3°C /min で 40°C までの加熱とした。なお、本研究ではバルク、エマルション共に冷却・昇温過程におけるピークに関して、ピーク立ち上がりである onset point を結晶化温度 T_c (°C) および融解温度 T_m (°C) とした。

3. 凍結-解凍における油脂結晶化挙動の観察

油相に菜種油、大豆油、および混合油を使用したエマルション試料の凍結-解凍過程の際に形成する油脂結晶を観察するため、コールドステージ LK-600PMS (Japan High Tech, Japan) を用い、BX51 型システム生物顕微鏡 (Olympus, Japan) による観察を行い、デジタルカメラ DIGITAL SIGHT DS-Fi1 (Nikon, Japan) で撮影した。観察にあたり、試料約 0.1mg をスライドグラスに乗せ、その上から

カバーガラスで薄く引き伸ばすように広げ観察用試料を作成した。コールドステージの温度プログラムは速度 $-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、室温から -80°C まで冷却後、ただちに $+3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 30°C までの加熱とした。顕微鏡観察は偏光による観察を行った。

4. 凍結耐性試験

油相に菜種油、大豆油を使用したエマルジョン試料の凍結耐性を比較するため、 -90°C のストッカーにて保存を行った。エッペンドルフチューブに入れたエマルジョン試料 1.5ml をストッカー内で 4, 5 時間保存後、室温下で約 1 時間静置し、その後に遠心分離を行い、凍結-解凍によって分離した油分をシリンジで抽出した。保存前と分離油抽出後の重量差によってエマルジョン試料全重量に対する分離油の重量割合(%)を求め、これを凍結耐性の指標とした。遠心分離の条件は、室温下、2000rpm, 5 分間とした。 -90°C という温度設定は、通常食品を冷凍保存する温度である -18°C と比べ非常に低い温度である。この温度で試験を行った理由として、油滴内の結晶化を速やかに進行させるためである。冒頭に述べたとおり、*o/w* エマルジョン凍結-解凍による不安定化の主な原因は油脂結晶であることから、油相の結晶化が進行した条件下では油脂種による結晶化挙動の差が顕著にみられると考えたからである。

結果および考察

1. DSC 測定

バルク油脂とエマルジョン試料の冷却過程の結果をFig.2に、また食酢はFig.3に示した。バルク状態の菜種油は冷却に伴い -48°C 付近で発熱側へ一箇所の大きなピークを形成したのに対して、大豆油は -11°C と -58°C 付近の二箇所に緩やかなピークを形成した。したがって菜種油は -48°C 以下まで冷却されると急激に結晶化が進行し、大豆油では -11°C 付近で結晶形成が起こり、さらに冷却の進行に伴い -57°C 付近で再び結晶化が起こり完全に結晶化することがわかる。菜種油、大豆油は共に植物油脂であるが、Table.2に示すようにトリグリセリド分子種の構成が異なる¹⁾。菜種油の場合では、LOOとOOOが大部分を占めているのに対して、大豆油ではLLL, LLO, LLP, LOPがほぼ同等の割合で存在し、これ

ら四種類の脂質が大部分を占めている。さらに大豆油ではパルミチン酸をもつLOPやLLPが菜種油よりも含有量が高い。このことから菜種油ではLOOとOOO、すなわちオレイン酸を多く含む脂質成分が -48°C 付近で急激に結晶化し、大豆油ではオレイン酸よりも融点の高いパルミチン酸をもつ脂質が -11°C 付近で結晶化し、その後の温度降下に伴い、

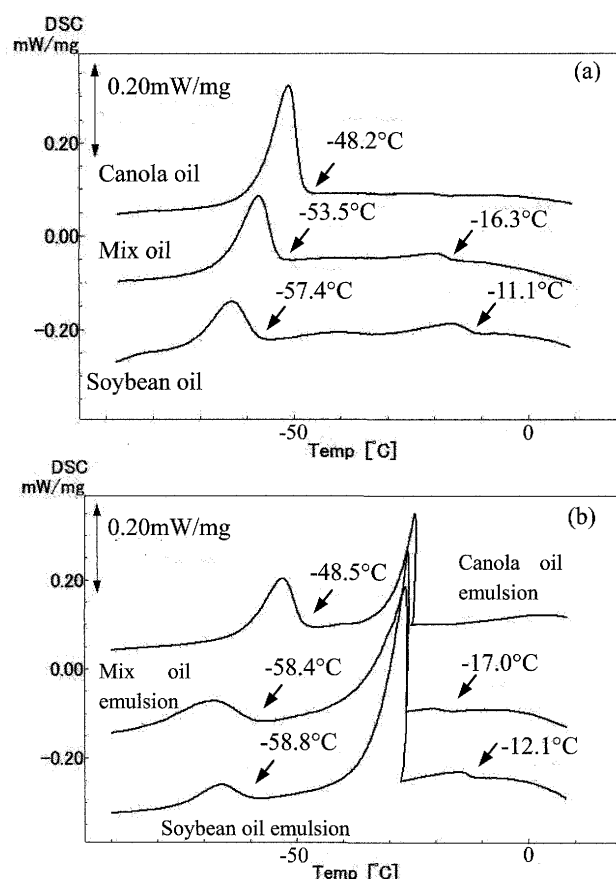


Fig.2 DSC cooling curves for (a) non-emulsion (bulk) and (b) emulsion. Arrows indicate T_c of oil phase. There are no significant differences on T_c between (a) and (b)

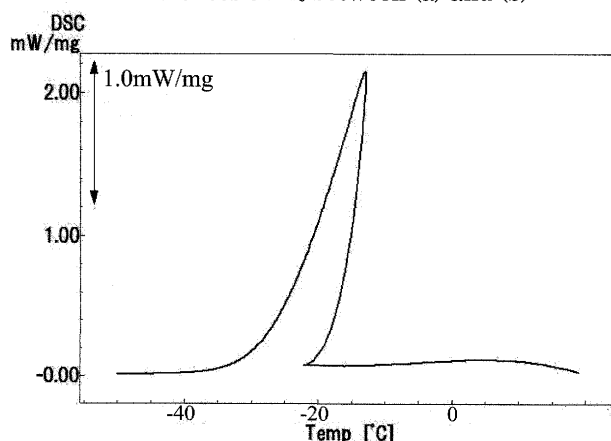


Fig.3 DSC cooling curve for a vinegar (continuous phase).

(20)

Table.2 Composition of molecular species of canola oil and soybean oil¹¹⁾

Molecular Species	Soy bean oil	Canola oil
XLL	6.9	1.2
LLL	17.6	1.1
XLO	5.6	7.9
LLO	16.0	8.6
LLP	7.7	—
LOO	14.4	20.8
LOP	11.9	4.9
OOO	2.9	24.3
OOP	2.3	5.3

X : linolenic acid L : linoleic acid O : oleic acid P : palmitic acid
— : micro amount

オレイン酸よりも融点の低いリノール酸を含む複数の主な脂質成分が -58°C 付近で結晶化することが推察された。菜種油と大豆油の混合油脂の場合、結晶化挙動はこれら二種類の油の結晶化挙動を足し合わせた形で示されることが明らかとなった。

バルク油脂とそれらを油相に使用したエマルジョン試料を比較すると、油脂結晶化温度に大きな差はみられなかった。通常、バルク状態に比べエマルジョン中に微粒子として分散した場合、過冷却の進行が深く T_c が低下することが知られており、そのメカニズムとしてバルク状態における「不均一核生成」が、エマルジョン状態では「均一核生成」に移行することで説明される^{12,13)}。したがって本研究で使用したエマルジョン試料においても、同様の挙動を示すことが予想されたが、実際にはエマルジョン状態における油脂の T_c は、バルク状態と比べて結晶化温度の明確な低下はみられなかった。この結果から、これらのエマルジョン試料では結晶化が必ずしも均一核生成に由来していたと判断し難い。o/w エマルジョンの油滴に関して、既に結晶化した油滴と過冷却状態にある油滴の接触によって過冷却状態の油滴の結晶化を引き起こす「油滴間不均一核生成 (Interdroplet heterogeneous nucleation)」の存在が Sato ら^{14,15)}によって報告されているが、本研究で使用されたエマルジョン試料では油相の割合が非常に高く、油滴同士の接触が既に初期状態から起こっていることから、冷却の際に油滴間不均一核生成が起こり、その結晶化温度は見かけ上バルク状態における不均一核生成の場合と比べて変わらないという可能性が考えられた。

エマルジョン試料における -25°C 付近にみられる結晶化ピークは油脂の種類による相違はみられず、

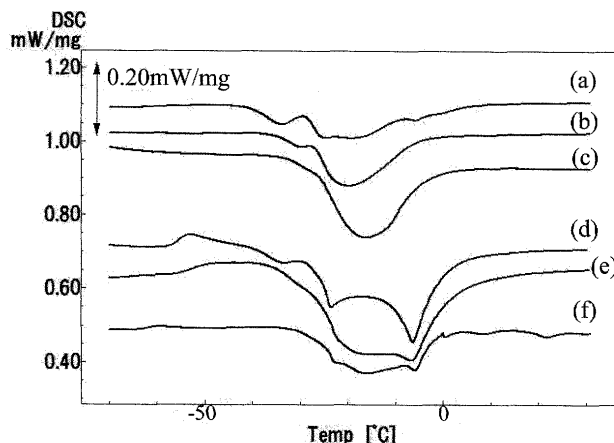


Fig.4 DSC heating curves for (a)Soybean oil, (b)Mix oil, (c)Canola oil, (d)Soybean oil emulsion, (e)Mix oil emulsion, (f)Canola oil emulsion.

Fig. 2(b)と Fig.3 の比較により水相である食酢の結晶化であることが確認された。

融解挙動に関しては、エマルジョン試料、および油脂の各昇温過程の結果をまとめて Fig.4 に示すが、結晶化挙動とは大きく異なり、それぞれにおいて非常に複雑なピークであったために融解温度の決定が困難であった。特に、エマルジョン試料では、 $-40 \sim 10^{\circ}\text{C}$ にわたってみられるブロードなピークの融解温度を決定し難く、複数のピークが重なり合うような形状を示していた。冷却の際には構成成分の結晶化温度に十分な温度差があったためにピークが明確な形で示されたが、融解温度に関してはピークが分割して現れるほどの十分な温度差が無かったということになる。バルクだが、トリグリセリドを混合した試料に関して Knoester らも同様の実験結果を示しており¹⁶⁾、その原因として複数の異なる物性の油脂結晶が別々に融解するため、一つのピークに現れないことを挙げている。また Tamaki らの研究¹⁰⁾によれば、混合脂質の融点、また結晶化温度は、混合油脂の単純な混合モル比に依存し、両純成分の転移温度の間になることがわかっている。このことから、複数種の分子種を含む植物油脂を使用したエマルジョン試料では、熱的物性の異なる脂質成分がそれぞれ別々に融解するとともに、融解温度の近い脂質成分同士のピークが重なり合うことでこのような複雑性を示したと考えられる。いずれにせよ、市販のマヨネーズ・ドレッシングのような実際の食品エマルジョンの凍結保存を考えた場合、通常の冷凍温度域である -18°C 付近はエマルジョン試料の融解ピークのほぼ中央にある。DSC 測定の冷却曲線を見る

と結晶化ピークの大部分は -18°C よりもさらに低温にあるが、試料温度が融点、すなわち平衡凝固点以下であれば結晶化が起こりうることを考慮すれば、一般の冷凍庫内は食品中に結晶化と融解の条件を同時に満たす非常に不安定な温度域であることがわかる。このことは製品としての品質を保持するうえで、食品エマルジョンを凍結状態で保存することの難しさを示す根拠となるであろう。

2. 顕微鏡観察

顕微鏡観察では、菜種油・大豆油のエマルジョン試料それぞれにおいて観察された結晶化挙動は大きく異なることがわかった。偏光観察では結晶部分が光を強く通し、反対に非結晶部分は光を通しにくい。ため観察像の明暗によって結晶と非結晶を区別することができる。エマルジョン試料の結晶化進行の様子を偏光観察により撮影した写真を Fig.5, Fig.6 に示すが、菜種油の場合には -40°C までは全く結晶がみられず -50°C で部分的な棒状・粒状結晶の形成が確認された。さらに -60°C で急激に油滴内全体に棒状・粒状結晶が広がり、それ以降、 -80°C までの冷却で結晶化の進行は認められなかった。これに対して大豆油では、 $-30\sim-60^{\circ}\text{C}$ の間で油滴表面に局在した結晶が形成した。さらに $-70\sim-80^{\circ}\text{C}$ の間で菜種油の

場合と同様の油滴内部の粒状結晶が確認された。

このような結晶化挙動は前節のDSC測定結果と対応させることができる。菜種油の場合でみられた -47°C 付近における結晶化ピークは油滴内部に形成した棒状・粒状の結晶であり、顕微鏡観察から油脂結晶化が -50°C から急激に起こったのは、結晶化ピークが一箇所であったことに対応する。また大豆油の場合でみられた二箇所の結晶化ピークはそれぞれ油滴表面部分の結晶化と内部の結晶化と考えられ、DSC測定で結晶化ピークが二箇所であったことから表面部分と内部の結晶化が不連続的でありこれら脂質成分の物性が異なると考えられる。これら二種類のエマルジョン試料と、混合油を使用したエマルジョン試料の -60°C における状態の比較を Fig.7 に示す。油滴内に形成した結晶は菜種油と大豆油で全く異なるが、混合油の場合には両方の結晶を足し合わせた挙動を示していたことがわかった。油脂の組成や添加物などの影響により、油滴内に形成する結晶に違いを生じるという報告は数多く存在するが、いずれも結晶のサイズや結晶化率、多形現象、成長速度といった側面から議論されており、油滴内部で結晶部位や形状そのものの相違を比較した例は非常に乏しい。特に大豆油を使用した場合に形成する油脂結晶が表面部分と油滴内部の粒状の結晶に分かれ、

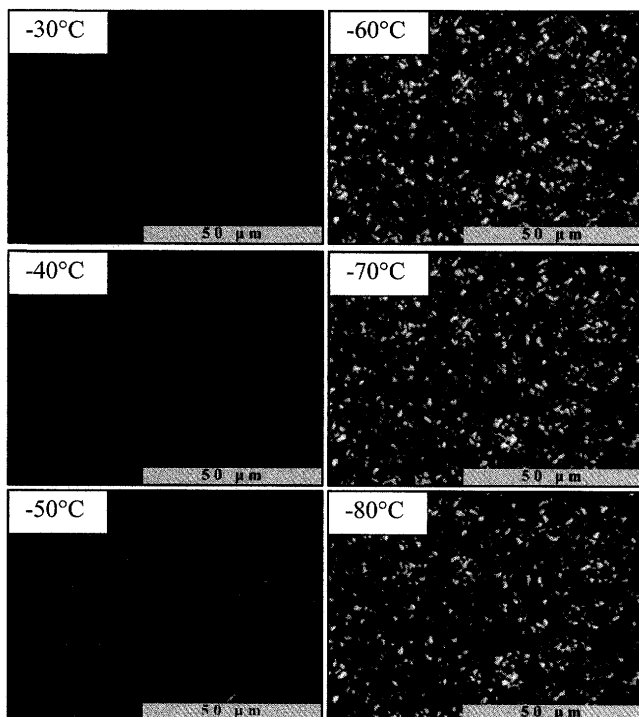


Fig.5 Polarized micrographs for emulsified canola oil during cooling process. Scale bar: 50μm

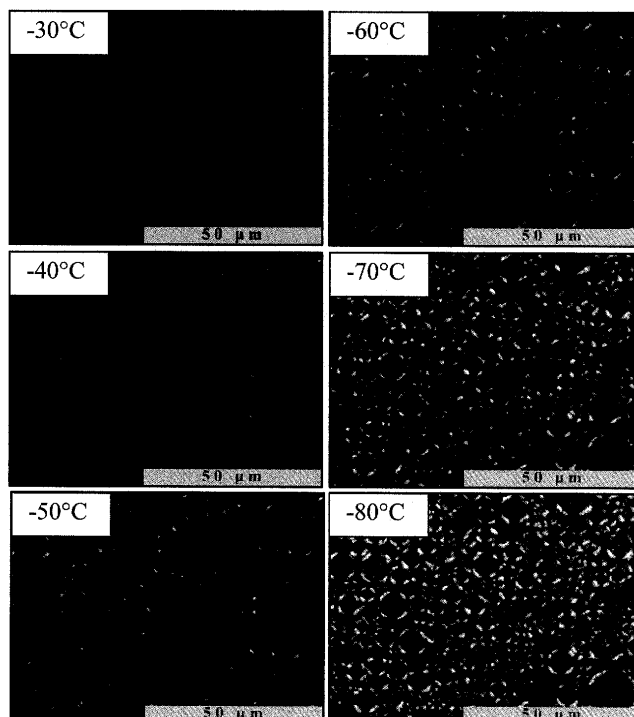


Fig.6 Polarized micrographs for emulsified soy bean oil during cooling process. Scale bar: 50μm

(22)

それぞれ物性の異なる脂質成分による独立した結晶化が起こるといふ知見はこれまでに報告例はない。

大豆油を油相に使用したエマルジョン試料の偏光観察像をFig.8に示すが、油滴表面に形成した結晶の異方性を矢印で示すように、油滴表面全体に均一に光るのではなく上下左右を除く斜め十字方向に強く光る部分が生じている。他の油滴でも同様の方向に強く光る部分があることが確認できる。このような現象は球晶といわれる結晶構造を偏光下で観察したときに通常見られる光学像に類似している。球晶とは、結晶となっている分子の配向が中心部から表面方向に放射上に並んでいる結晶構造をいう。Fig.9に大麦でんぷんの典型的な球晶からの偏光像を示すが、このような球晶の偏光像は明部と暗部が交互に入れ替わり、結晶内に暗部が90度周期で現れ、十字模様を作ることから「偏光十字」と呼ばれる。Fig.8のように観察された油滴表面に生じる結晶は、内部の脂質とは性質が異なるために、内部が非結晶の液体であり、表面部分のみが配向した結晶を形成する状態をとると考えられる。このため偏光下では、油滴の内部は球晶のような光る部分はない。Fig.10に

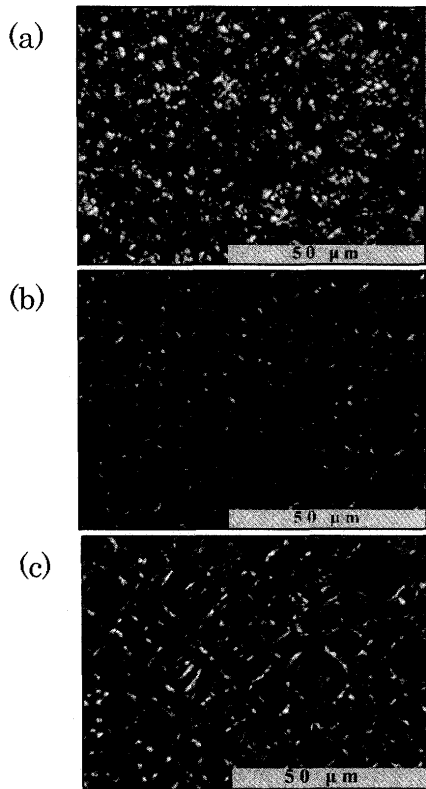


Fig.7 Comparison of crystallization image by polarized optical microscopy for emulsified (a) canola oil, (b) soy bean oil, and (c) canola and soy bean mixed oil at -60°C . Scale bar: 50 μm

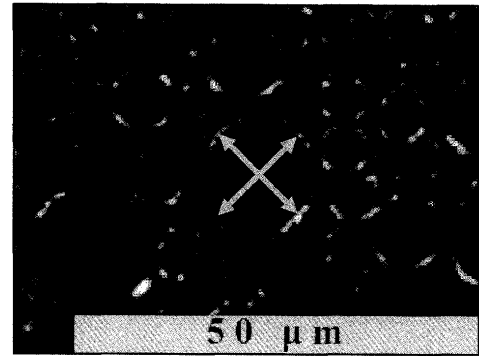


Fig.8 Polarized microphotograph of emulsified soybean oil at -60°C .

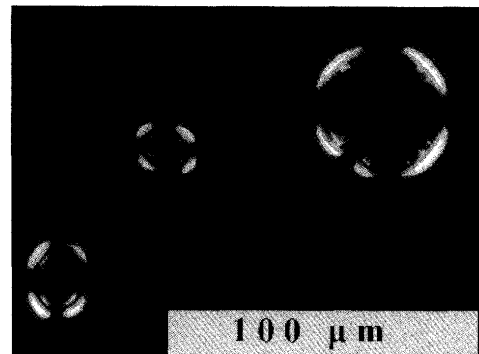


Fig.9 Polarized microphotograph of barley starch at room temperature.

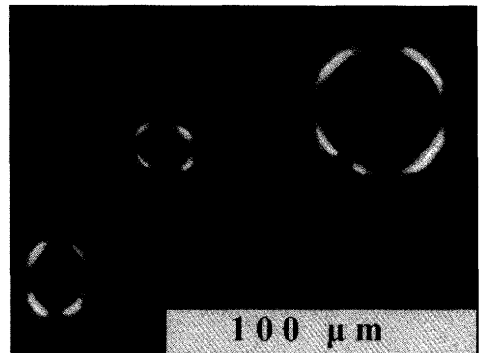


Fig.10 The image in which black circles were imposed on the particles images of Fig.9.

示すように大麦でんぷん内部をやや小さい円で覆い隠すと、マヨネーズ試料における油滴の表面部分の結晶と全く同様の像を作り出すことが出来る。すなわち、本研究で観察されたこの結晶は放射状（エマルジョン界面の法線方向）に結晶が配向していると考えられる。また、この結晶が常温で観察されないことから界面に存在するリン脂質そのものの配向である可能性は否定される。したがって大豆油のエマルジョン試料で観察された油滴表面の結晶は、球晶のように三次元的に油滴の中心方向に向かって配向し、油滴表面を全体的に取り囲んでいる可能性がある。

3. 凍結耐性試験

菜種油と大豆油のエマルジョン試料における凍結耐性試験の結果は Fig.11 に示すように分離した油量に大きな差が認められた。すなわち、菜種油の場合には保存 4 時間で約 7%，5 時間で約 16%の油が分離したのに対して、大豆油の場合では保存 4 時間で約 1%，5 時間で約 1.5%の油が分離した。したがってこれら二種類のエマルジョンを -90°C で保存した場合、その凍結耐性は大豆油を使用したエマルジョンの方が有意に優れているといえる。さらに顕微鏡観察の結果と併せて考えると、Fig.6 のように、凍結耐性に優れる大豆油のエマルジョンの油滴では、表面部分に局在した結晶の形成が特徴的であり、凍結耐性に劣る菜種油のエマルジョン油滴では Fig.5 のように細かな棒状・粒状結晶が油滴内部に多数形成し、表面部分の結晶は確認されなかった。油滴内における油脂結晶の配向性と不安定化の関係性について Van Boekel らの報告⁷⁾によると、油滴などの分散質の界面近傍に形成した結晶の末端が界面に向かって配向した場合、結晶の油滴間突出が起りやすくエマルジョン不安定化を促すといわれている。このことから菜種油を使用した試料では、油滴内に形成した細かな棒状・粒状結晶が不規則な方向に配向することによって油滴間の突出が起りやすいのに対し、大豆油を使用した試料では油滴内部に形成した棒状・粒状結晶のさらに外側の油滴表面に局在した油脂結晶が油滴間の突出を抑制する効果をもつという仮説をたてることができる。この仮説に基づ

き、今後の検証を行う予定である。

ま と め

エマルジョン試料における DSC 測定の結果から、菜種油を油相に使用した場合には -48°C 付近に一つの結晶化ピークをもつことが明らかとなり、偏光を用いた顕微鏡観察からそれと対応するような油滴内部の棒状・粒状結晶の急激な形成の様子が同温度帯で観察された。これに対して大豆油の場合には、DSC 冷却曲線において -11°C と -57°C 付近の二箇所独立した結晶化ピークをもち、顕微鏡観察結果との相関からそれぞれ油滴表面の結晶と内部の不規則な結晶と対応していると判断された。このような油脂種による相違は、それぞれの油脂におけるトリグリセリド分子種の組成によって特徴付けられると推察された。また大豆油を使用した場合に観察された油脂結晶は表面部分と内部でその結晶化挙動は熱力学的にも光学的にも連続的ではなく、物性の異なる脂質成分によって独立で起こる事象であると考えられた。

大豆油の油滴表面における脂質結晶で、デンプンなど高分子で見られる球晶が偏光下で示す「偏光十字」と似た明暗部位が観察された。このことから、表面部分の脂質結晶は油滴の表面から中心方向に向かって放射状に配向している可能性があると考えられた。

菜種油と大豆油のエマルジョン試料における凍結耐性試験の結果、菜種油の試料の方が分離した油が多く、大豆油を使用した方が耐凍性に優れることが明らかとなった。このことから菜種油を使用した試料では、凍結時、油滴内に生成する棒状・粒状結晶が不規則な方向に配向することによって油滴間の突出による不安定化が起りやすく、一方で大豆油を使用した試料では油滴内部に形成した棒状・粒状結晶のさらに外側の油滴表面に局在した油脂結晶が油滴間の突出を抑制するため高い耐凍性をもつと考えられた。

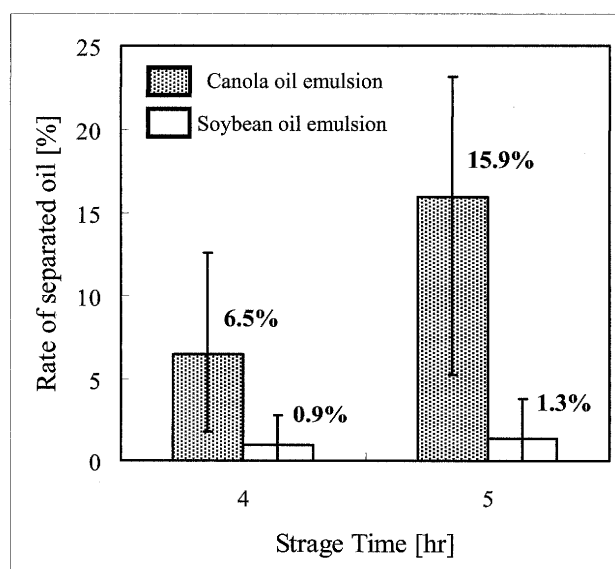


Fig.11 The rate of separated oil after freeze-storage at -90°C

(24)

謝 辞

本研究は財団法人旗影会による研究助成の基に行われました。謹んで御礼申し上げます。

文 献

- 1) 近藤保, 鈴木四郎: 生活の界面科学, 三共出版, 10-13 (1970)
- 2) Vanapalli, S.A. and Coupland, J.N.: Emulsions under Shear - the formation and properties of partially coalesced lipid structures, *Food Hydrocolloids*, **15**, 507-512 (2001)
- 3) Rousseau, D.: Fat Crystals and emulsion stability-a review.", *Food Res. Int.*, **33**, 3-14 (2000)
- 4) Dickinson, E. 訳 藤田哲, 山本由喜子.: An Introduction to Food Colloids 食品コロイド入門, 幸書房, 89-136 (1998)
- 5) Komatsu, H. and Handa, T.: Suppressive Effect of Salts on Droplet Coalescence in a Commercially Available Fat Emulsion During Freezing for Storage, *J. Pharm. Sci.*, **86**, 497-502 (1997)
- 6) Darling, D.F. and Birkett, R.J.: Food colloids in practice, *In* "Food Emulsions and Foams", E. Dickinson eds., Royal Society of Chemistry (1987)
- 7) Van Boekel, M.A.J.S. Welstra, P.: Stability of oil-in-water emulsions with crystals in the dispersed phase, *Colloids Surf.*, **3**, 109-118 (1981)
- 8) キューピー株式会社: マヨネーズの本 (2006)
- 9) 「ドレッシング及びドレッシングタイプ調味料品質表示基準」農林水産省 最終改定, 平成 20 年 10 月 16 日 (2009 年 1 月 27 日閲覧)
- 10) 玉置亮, 川井清司, Chotika, V, 君塚道人, 鈴木徹: 脂質 2 成分混合液体からの結晶析出挙動と平衡凝固点, *日本食品工学会誌*, **56**, 253-258 (2005)
- 11) 小原淳志, 鈴木俊久: 新・油脂の特性と応用, *油脂*, **50**, 50-56 (1997)
- 12) 葛城俊哉, 金子直樹, 佐藤清隆: O/W エマルション中の油相の結晶化機構, *日本結晶成長学会誌*, **26**, 184-191 (1999)
- 13) Coupland JN.: Crystallization in emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 445-450 (2002)
- 14) 上野聡: 油脂の結晶と品質, *食品工学ハンドブック*, 日本食品工学会編, 156-160 (2006)
- 15) 佐藤清隆: エマルションの物性と応用技術, *Foods and Food Ingredients J. Jpn.*, **209**, 938-946 (2004)
- 16) Knoester, M. and Tempel, M.V.D.: The solid-liquid equilibrium of binary mixtures of triglycerides with palmitic and stearic chains, *Chemistry and Physics of Lipids*, **9**, 309-319 (1972)