

融解性ろ過材（氷）を用いたろ過装置の開発[†]

手塚 正博, 若杉 郷臣, 城 昌治*,
代 英杰**, 田中 俊逸**, 西岡 健***

Ice-Filter Equipment for Oil Separation from Natural Materials

Masahiro TEDUKA, Motoomi WAKASUGI, Masaharu JO*,
Yingjie DAI**, Shunitz TANAKA**, Takeshi NISHIOKA***

抄録

ろ過材を融解性物質（氷）とした液液・固液混合物の分離の方法および装置を提案した。従来、天然物等の左記混合物から目的物質を分離するための物理的および化学的分離技術は、以下の課題を抱えている。①被捕捉物の捕捉材からの分離が困難、②被分離物の酸化、変性が進行する、③被分離物中の比重差の小さい成分の分離ができない。本方法は、上記従来技術の課題を解決するために氷結晶をろ過材として用い、被分離混合物をろ過層を通過させる液とろ過層に捕捉する粘度大溶液および固体物として分離する。被分離混合物（液液混合物）を天然物代替物質および天然物とした基礎試験を行った。天然物イカゴロ（油エマルション）を被分離混合物とした試験において、油脂の捕捉（分離）率約87%の結果を得た。本方法の実用のための装置は、フィルタ水生成機、分離機および融解タンクから構成される。

キーワード：天然物、油、水、分離、液液分離、固液分離

Abstract

We propose a new separation method using a filter that has melting property such as ice crystals. Using this method, a liquid/liquid or liquid/solid mixture can be separated. The method separates the mixture, into a liquid that passes through an ice-filter layer and into a viscous immiscible liquid and/or solids that are captured in the ice-filter layer. Preliminary tests of the method with squid viscera (liquid/liquid mixture: oil emulsion) yielded a oil separation (capture) efficiency up to 87%. The practical apparatus comprises a ice-filter generating device, a separating device and a melting tank.

KEY-WORDS : Natural Materials, Oil, Ice, Liquid-Liquid Separation, Solid-Liquid Separation

1. はじめに

天然物からの高付加価値製品の開発競争が加速している。天然物の利用には、油脂と水溶液の分離が必要となる。従来、上記分離の技術としては、物理的（分離板型遠心分離法、ろ過法等）および化学的（エタノール等抽出）方法がある。しかし、それらは以下の課題を抱えている^{1), 2), 3)}。①被捕捉

物の捕捉材からの分離が困難である（珪藻土ろ過材は廃棄の公害問題を抱えている）。②天然物の酸化、変性が進行する。③天然物中において比重差の小さい成分の分離ができない。

本報告では、上記従来技術の課題を解決する融解性のろ過材を用いた方法・装置を提案する。本方法は、氷をろ過材として被分離混合物を、ろ過層を通過させる液とろ過層に捕捉する粘度大溶液（および固体物）として分離する。

† 出典：「氷ろ過装置の開発」、化学工学論文集、VOL36, NO3, pp.181-187 (2010)

* (株)城

** 北海道大学大学院地球環境科学研究院

*** 北海道大学大学院保健科学研究院

事業名：一般試験研究

課題名：氷フィルタによる油成分高分離技術の開発

本報告では、本方法を天然物の液液混合物（油脂と水溶液）の分離に用いた場合の定性的基礎試験の結果および本方法の実用化のための装置の提案について述べる。

2. 氷結晶

水の急速凍結、または水溶液の凍結および急速凍結による氷結晶は、冷却面および液体中において微細結晶、または針・棒状および樹枝状結晶となることが以下により知られている。

結晶核（微細結晶）の発生速度は、冷却速度が速いほど増加する⁴⁾。

単結晶の成長方向の研究として、水の凍結に関して、冷却速度が早いほどデンドライト状となる^{5), 6)}。水溶液の凍結に関して、一方向冷却の場合、結晶は冷却面に対して（垂直に交差した枝を持つ）針状あるいは棒状の形をした結晶に成長する⁴⁾。

また、水溶液は水に比べデンドライト結晶になりやすい⁷⁾。

結晶群の観察の研究として、岡部、酒井⁸⁾は、NaCl, KCl, NaOHおよび砂糖水溶液を用いた凍結時間の短い（急速凍結）実験で氷結晶はデンドライト状、または針状結晶だけであったことを報告している。下山田ら⁹⁾は、エタノール水溶液を用いた実験で、一定冷却温度（-9°C）で冷却した場合、生成した氷結晶が微小な棒状の結晶だけであったことを報告している。

上記の微細結晶、または針・棒状および樹枝状結晶は、粘性溶液および固形物の捕捉のためのろ過材となると考えられる。

3. 天然物油脂とろ過法

本方法を天然物の油脂と水溶液の混合物に用いる場合、油脂の凝固点によりその分離が液液の分離か固液の分離かに分かれれる。混合物温度が油脂の凝固点以上のときは（油脂が液

状であり）液液の分離となり、凝固点以下のときは（油脂が固化し）固液の分離となる。天然物油脂の凝固点を図1に示す^{10), 11), 12)}。凝固点は、およそ陸上動物、植物、水中動物の順に低くなる。

本方法において天然物が上記液液の場合、天然物中の油脂と水溶液は、その粘度差により（水ろ過層を通過するとき）透過流速に差が生じると考えられる⁴⁾。

図2に各種天然物油脂と水溶液の粘度を示した^{3), 11)}。なお、天然物水溶液は、イワシ圧搾水溶液とNaCl水溶液である。

NaCl水溶液は天然物中の水溶液を想定し、そのNaCl濃度を天然物中水溶液の非凍結性からNaCl8.3wt%（凝固点-5.4°C）～21.2wt%（-18.2°C）としている。図2には、上記天然物各種油脂と水溶液の粘度の近似曲線を示した。上記近似曲線は、低温度になるほど天然物油脂と水溶液の粘度差が大きく拡大することを示している。なお、天然物油脂の粘度は、常温（20°C）以下でのデータが存在しない。このため本研究においては、20°C以下で菜種油の粘度を実測している（図2）（粘度計：TOKIMEC（株）製、CVR-20）。また、図2の天然物油脂の粘度 ν_0 [Pa·s]は、温度T[°C]に対して $\nu_0 = 0.119 e^{-0.03T}$ に近似された（決定係数 $R^2 = 0.946$ ）。

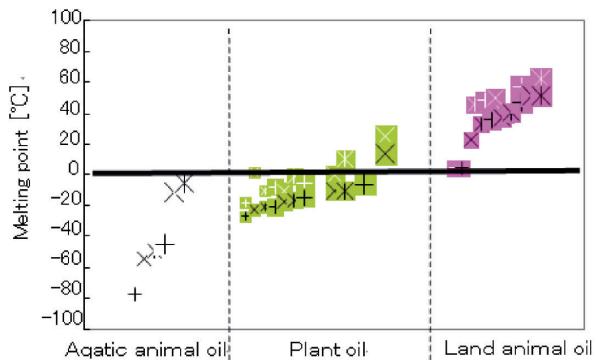


図1 天然物油脂の粘度

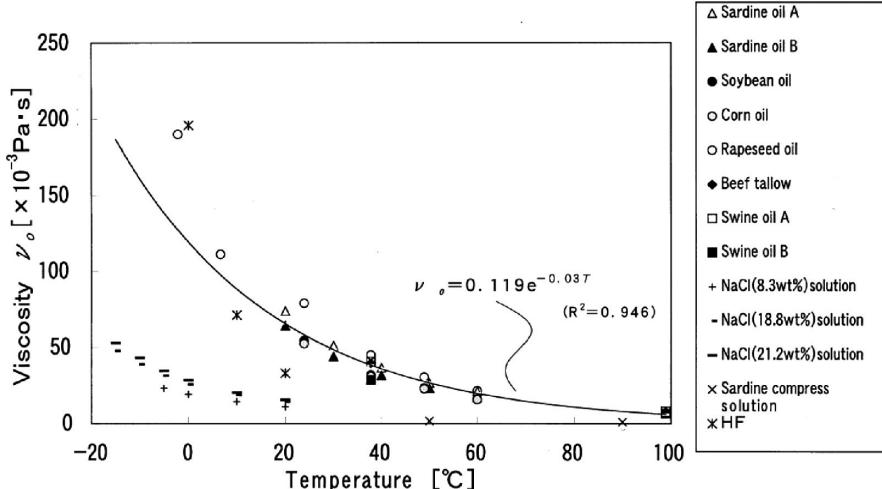


図2 天然物油脂の粘度

天然物中の油脂は、その多くが天然物中に含まれる脂肪酸およびモノグリセリドの界面活性作用によりエマルション化している²⁾。一方、ろ過法は、エマルション等の微細油滴の集合作用（粗大化）を持つ¹³⁾。

4. 試験

氷ろ過層による天然物中油脂の捕捉の基礎試験を行った。供試した天然物（被分離混合物）は、液状油脂と水溶液から構成される液液の混合物である。なお、以下に記述する試験の結果は、実施した試験の中から試験条件の影響の整理できるものを選定して示したものであり、その結果は定性的なものである。

4.1 試験方法

試験の手順は以下とした。

- 1) 小型のバスケット型遠心分離機¹⁴⁾の孔壁バスケットに氷（氷ろ過材）を投入する。
- 2) 上記バスケットを回転させ氷ろ過層を形成する。
- 3) 形成され回転する氷ろ過層へ（供給容器で）冷却され攪拌混合した被分離混合物を供給する。供給された被分離混合物は、氷ろ過層およびバスケットを通過する通過液と氷ろ過層に捕捉される捕捉油に分けられる。
- 4) バスケットの回転を停止し捕捉氷ろ過層（捕捉油を含有した氷ろ過層）を取り出す。
- 5) 取り出された捕捉氷ろ過層を常温（25°Cほど）で融解し、分離捕捉油を分離する。ここで分離捕捉油とは、静置比重差により分離された捕捉油である。

上記試験では、氷ろ過材として冬期の雪を用いた。雪の（地表での）形状および大きさはそのときの雲および雲と地表との間の温度および水蒸気量に影響される。試験に用いた雪と同じ場所（札幌）で観察された雪の形状・大きさを図3および図4に示す。結合状（図3）、またはデンドライト状（図4）の結晶が3次元に絡まっている。

試験に用いたバスケット型遠心分離機（㈱コクサン製、H-110）の仕様と稼働条件は、バスケット内径150mm×高さ80mm、遠心効果320～1000G、分離時間約40sである。

供試した被分離混合物は、次に示す天然物代替物質および天然物である。なお、以下の油の記述は、油脂と同じ意味で用いている。

1) 天然物代替物質

天然物のモデル液体として以下a), b) の混合物を用いた。

- a) 天然物中油脂の代替物質：ハイドロフルオロエーテル（HF液）（3M Co.製）および市販菜種油（日清オイリオグループ㈱製、日清キャノーラ油）
- b) 天然物中水溶液の代替物質：NaCl 20wt%水溶液（凝固点-16.6°C）（以下塩水）

2) 天然物

イカゴロ（イカ内臓：油脂を含む）

なお、上記被分離混合物は、（上記の試験手順3における）攪拌混合後、ろ過層へ供給せずに静置状態に保持した場合、HF液混合物はすぐに、また菜種油混合物はやがて油水の2層に分離する。一方、イカゴロ（原料および4.3で記す原料と塩水との混合物）は、静置状態において油水の分離が見られず攪拌混合直後の状態を保持する。このことから、本試験の被分離混合物は、HF液混合物はほとんどエマルション化せず、市販菜種油混合物はエマルション化が少なく、イカゴロはエマルションを保持すると考えられた。

上記1)～4)における分離機、被分離混合物および被分離混合物の供給容器は、以下の各試験で記す低温度で使用され、またその使用前に左記低温度で16h前後保持されている。

前述したように油は、低温度で高粘性となる。このため供給容器および分離機へは、試験での使用後に油が付着し残存する。このことから供給容器を使用する被分離混合物の供給は、供給前の供給容器中の量と投入量が異なる。また、分離機においては、試験後に試験の低温度から常温へ移動し分離機内に付着した油の粘度を低下させ（搔き取り残しのろ過水の融解液と共に）回収している。なお、本試験では、この分離機内の残存液は以下で記す油の捕捉率 $\eta_{V, W[-]}$ の算出へは関係させていない。



図3 結合状結晶



図4 デンドライト状結晶

4.2 天然物代替物質試験

4.2.1 HF液試験 天然物の代替としてHF液と塩水の混合液を被分離混合物とした試験を行った。HF液は、低温度(0°C付近)で天然物油脂と同程度の粘度(図2参照)となる水溶液に不活性の不凍液である。HF液の粘度は0°Cで0.196 Pa·sであり、菜種油が-2.2°Cで0.190 Pa·sである。

図5は、以下に記すように被分離混合物の供給および分離の条件を変え(A→B→C→D)次第に氷ろ過層への油の捕捉量を増加させた経緯を示したものである。供給容器中の被分離混合物はHF液 $60 \times 10^{-6} \text{m}^3$ に塩水 $140 \times 10^{-6} \text{m}^3$ (表1)を加えた混合液であり、氷ろ過層量が $52.7 \sim 222.5 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、試験温度が-3.8~-2°C、分離機遠心効果が320~1030Gである(表1)。

上記A, B, C, Dの供給および分離条件の変更は、A→Bが被分離混合物の供給を(バスケット回転始動時からの)バスケット中心部へ供給する(A)ことから回転氷ろ過層の表面に供給する(B)ことへの変更であり、B→Cは上記Bから氷ろ過層量を増加させる(C)ことへの変更(氷ろ過層量: $52.7 \times 10^{-6} \text{m}^3 \rightarrow 119.5 \times 10^{-6} \text{m}^3$)、C→Dは上記Cから氷ろ過層量の増加およびバスケット回転数を低速にする(D)ことへの変更である(氷ろ過層量: $119.5 \times 10^{-6} \text{m}^3 \rightarrow 222.5 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、遠心効果:800~1030G→320~660G)。

上記被分離混合物の供給および分離条件の変更により氷ろ過層への油の捕捉量を $2.5 \times 10^{-6} \text{m}^3$ から $50 \times 10^{-6} \text{m}^3$ へ大きく向上させることができた。

なお、上記HF液試験における氷ろ過層量は、試験手順5での捕捉氷ろ過層の融解において2層に分離した分離捕捉油以外の液の容量である。このため以下の試験で記す氷ろ過層

量($V_i [\text{m}^3]$ と異なり V_i に氷ろ過層へ残存した塩水を少量含んだ量となっている。

4.2.2 菜種油試験 天然物の代替として菜種油と塩水の混合液を被分離混合物とした試験を行った。氷ろ過層への油の捕捉率 η_v を求めた試験の1例を図6に示した。なお、この試験の氷ろ過層への油の捕捉率 η_v は次式で算出している。

$$\eta_v = V_{co}/V_{po} \quad (1)$$

ここで $V_{po} [\text{m}^3]$ は氷ろ過層へ投入された被分離混合物中の油容量であり、 $V_{co} [\text{m}^3]$ は氷ろ過層と伴に回収され比重差により分離した油容量である。

図6の試験は、供給容器中の被分離混合物が菜種油 $60 \times 10^{-6} \text{m}^3$ に塩水 $140 \times 10^{-6} \text{m}^3$ を加えた混合液であり、ろ過氷層量 V_i が $97.0 \sim 300.7 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、試験温度が-7.2~-5.5°C、分離機遠心効果が800~1030Gである(表1)。

なお、ろ過氷層量 V_i は、以下により導出されている。

$$V_i = (V_c + V_s) - V_p \quad (2)$$

ここで、 $V_c [\text{m}^3]$ は捕捉氷ろ過層の融解液量、 $V_s [\text{m}^3]$ は通過液量、 $V_p [\text{m}^3]$ は被分離混合物の氷ろ過層への供給量である。

図6では、氷ろ過層への菜種油の捕捉率 η_v の最大値として95%が得られている。この最大値の試験では、氷ろ過層へ供給された被分離混合物(V_p)が菜種油 $V_{po} 34.2 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、塩水 $139 \times 10^{-6} \text{m}^3$ の混合物であり、ろ過氷層量 V_i が $300.7 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、試験温度が-6.8°C、氷ろ過層への菜種油の捕捉量 V_{co} が $32.5 \times 10^{-6} \text{m}^3$ であった。この試験の捕捉率 η_v が最も大きくなかった理由としては、他の試験に比べろ過氷層量 V_i が最も多く、また試験温度が比較的低温度であった(菜種油粘度の増大)ことが考えられる。

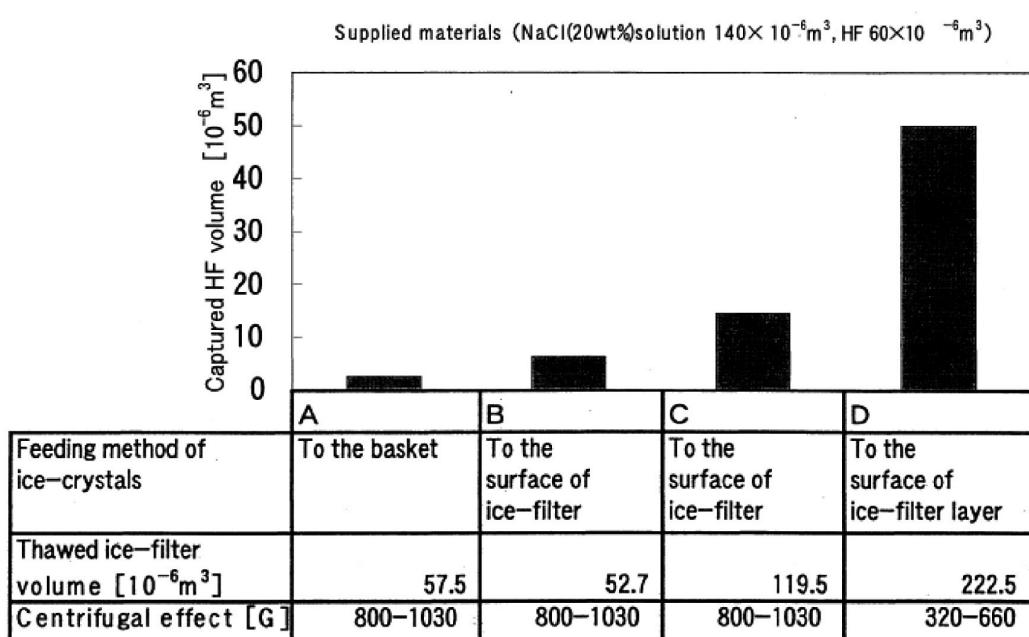


図5 条件試験

表1 試験条件

Mixed material volume in supply vessel [10 ⁻⁶ m ³]	Test material volume in supply vessel [10 ⁻⁶ m ³]	NaCl(20wt%) Solution volume in supply vessel [10 ⁻⁶ m ³]	Thawed ice– filter volume [G]	Centrifugal effect [G]	Test temperature [°C]
HF tests	200 Hydrofluoroether (HF): 60	140	52.7–222.5	320–1030	-3.8–2
Rapeseed oil tests	200 Rapeseed oil: 60	140	97.0–300.7	800–1030	-7.2–5.5
Squid viscera tests	150 Squid viscera: 37.5, 75	75, 112.5	86.0–325.5	340–1030	-7–0.1

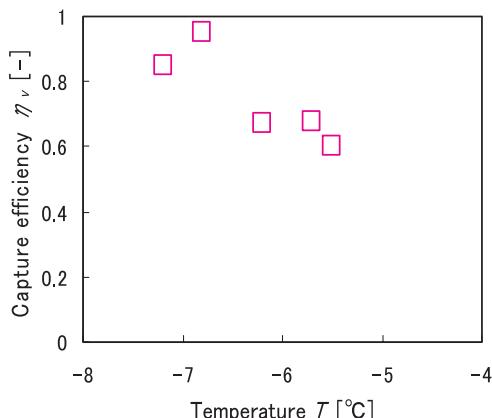


図6 氷ろ過層への菜種油の捕捉率

4.3 天然物質試験

天然物としてイカゴロを被分離混合物とした試験を行った。イカゴロは、イカ油脂がDHA（多量）およびEPA等を含み、また水溶液は医薬および天然食品添加物等へ利用できる物質を含んでいる¹⁵⁾。しかし、現状は、廃棄処理、または固形分（脱脂）が飼料、油脂が燃料への使用の状況にある。

試験では、イカゴロ原料は-10°C保持環境（冷凍室）で流动性を維持し凍結固化は見られなかった。しかし、このイカゴロ原料では、流动性が低く（粘度が大きすぎ）本分離試験（-3.8～-2°C）での油水の分離が不可能であった。このためイカゴロ原料とNaCl 20wt%水溶液の混合液（以下イカゴロ原液）を被分離混合物として試験を続けた。

天然物の特性（前記3項）としてイカゴロ原料およびイカゴロ原液は、原料中の脂肪酸およびモノグリセリドの界面活性作用により油脂がエマルジョン化している（図7）。しかし、試験の捕捉氷ろ過層の融解液は、油が比重差により分離した（図8）。このことから本試験では、イカゴロ原液中の油エマルジョンが氷ろ過層通過中に集合作用（ろ過法の特性（前記3項））を受け（その一部が）氷ろ過層に捕捉されたと考えられた。



図7 イカゴロ原液



図8 比重差により分離したイカ油

試験では、さまざまな条件のもとに上記の油（分離捕捉油）の容量 V_{co} [m³] を計量した。その1例として図9に試験別の分離捕捉油の容量 V_{co} と原料割合 α [-] の関係を示した。なお、原料割合 α とは、供給容器イカゴロ原液中の原料の割合であり次式により算出している。

$$\alpha = V_m / (V_m + V_n) \quad (3)$$

ここで V_m [m³] はイカゴロ原料の容量であり、 V_n [m³] は塩水の容量である。

本方法の実用化においては、原料割合 α が大きいほど原料の処理量が多くなり、また通過液（試験手順3）参照）のその後の処理（濃縮等）が容易となると考えられる。

図9の試験は、 α が0.25および0.5、供給容器中のイカゴロ原液容量が 150×10^{-6} m³、ろ過水層量 V_i が $86.0 \sim 325.5 \times 10^{-6}$ m³、試験温度が-7～0.1°C、分離機遠心効果が340～1030Gである（表1）。分離捕捉油の容量 V_{co} は、原料割合 $\alpha = 0.5$ の試験が $20 \sim 25 \times 10^{-6}$ m³ であり、原料割合 $\alpha = 0.25$ の試験が $13 \sim 22 \times 10^{-6}$ m³ であった。

図10には、図9の試験の氷ろ過層への油捕捉率 η_w と原料割合 α [-] の関係を示した。なお、油捕捉率 η_w は、(η_v とは異なり) 油重量 (W_{po} [kg], W_{co} [kg]) から以下により求めている。この油重量による算出は、油が原液中でエマルジョン化しておりその容量 (V_{co}) が計量できないことによる。

$$\eta_w = W_{co} / W_{po} \quad (4)$$

$$W_{co} = V_{co} \cdot \rho_o \quad (5)$$

ここで W_{po} は氷ろ過層へ投入された原液中の油重量であり、 W_{co} は分離捕捉油の重量、 ρ_o [kg/m³] は油の密度である。 W_{po} の計量には凍結乾燥機（水分重量割合の計量）（東京理化器

機(株)製, FDU-830) およびソックスレー分析法(凍結乾燥後の油分重量割合の計量)¹⁶⁾を用いている。また、 W_{co} の計量には V_{co} と油の比重 ρ_o を用いた。油(イカゴロ油)の比重 ρ_o は、試験により得られたイカゴロ油の重量と容量の計量により求めた。なお、ソックスレー分析は、分析物母体(固体)からの分析試料の採取(約 1×10^{-3} kg)時に母体の平均値からの誤差が生じることが考えられる。

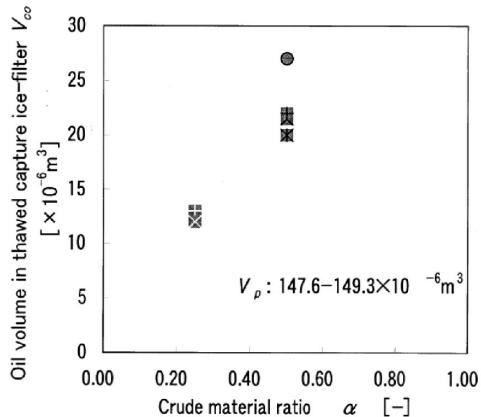


図9 イカゴロからのイカ油の分離(捕捉油量)

図10では、原料割合 α の大きい0.5で η_w の最大値として87% (図10の●印) が得られている。

この最大値の試験では、氷ろ過層へ供給されたイカゴロ原液容量が $148.2 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、ろ過水層量が $183.1 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、試験温度が -2.7°C 、分離機遠心効果が660Gである(表2)。また、イカゴロ原液中の油の重量 W_{po} は $26.1 \times 10^{-3} \text{kg}$ であり、分離捕捉油の重量 W_{co} が $22.7 \times 10^{-3} \text{kg}$ であった。

上記試験(4項)においては、本方法による被分離混合物中の油の捕捉率 η_{vw} の定性的検討を行った。被分離混合物の粘性および分離機遠心効果等と捕捉率 η_{vw} との関係の定量的な検討をまだ行ってはいない。しかし、本方法が液液、または固液の分離の可能な方法であることを示している。

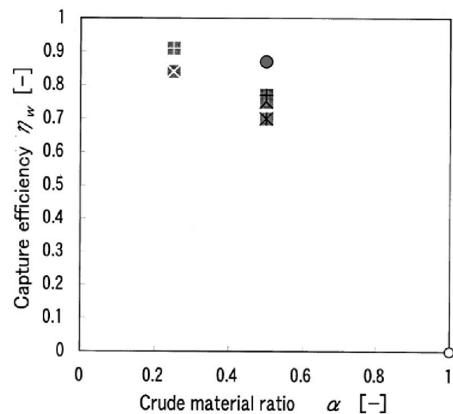


図10 イカゴロからのイカ油の分離(捕捉率)

5. 装置の提案

5.1 装置構成

本方法の実用化のために以下のフィルタ結晶(氷)生成機、分離機および融解タンクから構成される装置を提案する(図11)。

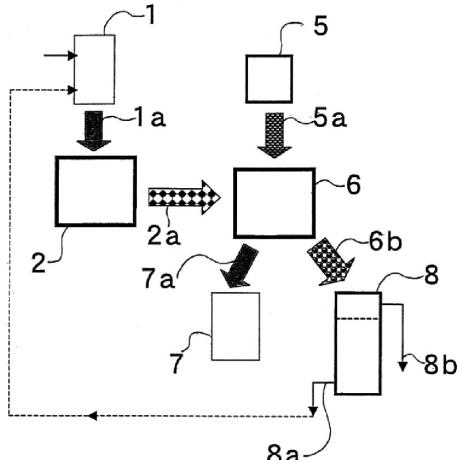


図11 融解性ろ過装置の工程図

表2 イカゴロ試験

	Mixed material supplied to ice-filter	Ice-filter(thawed)	Capture ice-filter(thawed)		Passed solution
			Oil	Solution(under oil)	
Volume [10^{-3}m^3]	148.2(Squid viscera 74.1 + NaCl solution 74.1): V_p *	$183.1: V_i$ *	255: V_c	25	230
Density [10^3kg/m^3]		1.001		0.91	0.999
Weight					1.002
Water	rate**	0.73			0.85
Oil	rate***	0.65			0.32
	Weight [10^{-3}kg]	26.1: W_{po}		22.7: W_{co}	1.6
Water-soluble(solid)	Weight [10^{-3}kg]	14.1			5
					7.5

* $V_i = (V_c + V_s) - V_p$

** weight rate of water in the solution

*** weight rate of oil eliminated water from the solution

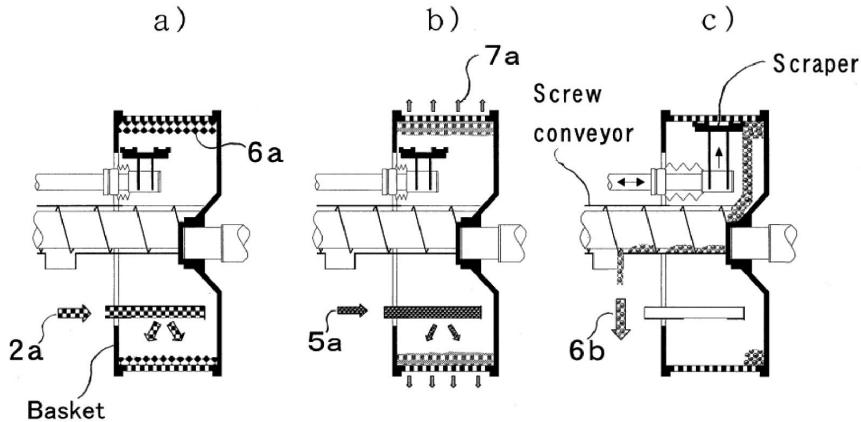


図12 分離機の動作図

1) フィルタ氷生成機 2 : フィルタ氷生成機 2 を用い原液 1 a からフィルタ氷 2 a を生成する。ここで、フィルタ氷とは、以下の大きさ、または形状の単結晶および多結晶の氷である。微細（粒状を含む）氷、または針・棒形状および樹枝形状氷結晶、または薄片・板形状、破碎された氷、または左記の氷が含まれる氷群、または左記氷の混合物が含まれる氷群である。なお、フィルタ氷には、液体が同伴されていてもよい。

2) 分離機 6 : 分離機 6 内で上記フィルタ氷 2 a によるろ過層（以下氷ろ過層 6 a）を形成する。次に、その氷ろ過層の表面に冷却された被分離混合物 5 a を供給し、氷ろ過層を通過する通過液 7 a と氷ろ過層に捕捉される捕捉物（粘度大溶液 8 b および固体物）とに分離する。

3) 融解タンク 8 : 氷ろ過層と氷ろ過層捕捉物を融解タンク 8 に収集する。氷ろ過層は、融解タンク 8 で融解される。なお、分離した融解液 8 a は、フィルタ氷生成機 2 の原液 1 a として用いることができる（再使用）。この融解液 8 a の再使用は、従来のろ過法（珪藻土等）に比べろ過材交換のためのろ過材料費および使用後のろ過材の廃棄による公害問題等を解決する。

5.2 構成機器

上記方法のフィルタ氷生成機 2 としては、円筒内部および外部搔き取り式等の機器がある^{17), 18)}。

また、分離機 6 としては、自動回分型等の機器が考えられる。以下に自動回分型を分離機（図12）として用いた場合の動作を説明する。

(a) フィルタ氷生成機 2 からのフィルタ氷 2 a が、回転する孔壁バスケットに投入され、フィルタ氷 2 a をろ過材とした氷ろ過層 6 a を形成する。

(b) 形成された氷ろ過層 6 a の表面へ被分離混合物 5 a を供給する。供給された被分離混合物 5 a は、粘度小溶液 7 a は氷ろ過層およびバスケット壁孔を通して、粘度大溶液 8 b （および固体物）は氷ろ過層に捕捉される。

(c) 被分離混合物 5 a の供給を停止する。その後、分離機搔き取り刃を駆動・接近させ捕捉氷ろ過層 6 b を搔き取る。搔き取られ（また剥離され）た捕捉氷ろ過層 6 b は、分離機搔き取り刃の下方向に位置する排出ショットまたは排出スクリューコンベア等により分離機外へ排出される。

6. まとめ

融解性物質（氷）をろ過材とした液液および固液混合物の分離の方法および装置を提案した。天然物を対象とした基礎試験を行い以下のことが知られた。

- ・天然物代替物質（HF液および菜種油と塩水の混合液）および天然物質（イカ内蔵）を被分離混合物とした基礎試験を行い本方法が液液および固液混合物の分離の可能な方法であることを示した。
- ・天然物イカ内蔵を被分離混合物とした試験において、本方法が油エマルションと水溶液の分離が可能であることを示した。また、このとき油の氷ろ過層への捕捉（分離）率約87%の結果を得た。
- ・本方法の実用化のためにフィルタ氷生成機、分離機および融解タンクから構成される装置を提案した。

引用文献

- 1) 古川俊夫；液体清浄化におけるコストダウンの方策，化學装置，工業調査会，32-43 (1998)
- 2) 中嶋光敏，丸田恭弘，鍋谷浩志；膜技術を用いた天然油脂の加工，MRC News, 19, 68-94 (1997)
- 3) 外山健三，高木徹，渡辺武；水産油糧学，(株)恒星社厚生閣, pp.18-20 (1988)
- 4) Thijssen, H.A.C.; "Freeze-concentration," Advance in Preconcent ration and Dehydration of Foods, A. Spicer ed., pp.117-121, 130-132 Applied Scinence ub. LTD., London, UK(1974)

- 5) Shimada, W.; "Experimental Studies on the Pattern Formation in Growth of Ice Crystals," Ph. D. Thesis, Hokkaido University, Japan(1995)
- 6) Shimada, W. and Y. Furukawa; "Pattern Formation of Ice Crystal During the Free Growth in Supercooled Water," J. Phys. Chem., B101, 6170-6173 (1997)
- 7) Hobbs, P. V.; "ICE PHYSICS," pp.580-581, Clarendon Press, Oxford, UK (1974)
- 8) 岡部豊彦, 酒井真一; 食塩水の凍結による濃縮(I), 電気試験場業報, 19, 753-759 (1955)
- 9) 下山田真, 柴田正人, 石川敬一, 浅沼幸二, 渡邊乾二; 凍結濃縮系における溶液と冷媒の温度差制御による大粒径氷晶の調整, 日本食品科学工学会誌, 44, 59-61 (1997)
- 10) Hearth; http://www.heart-and-earth.com/soap_contents_oil_fatty_acid_value.html (2009)
- 11) 油化学便覧, 日本油化学会, 丸善(株), p.192-206, 258-265 (2001)
- 12) Kaneda Co.; <http://pci.kaneda.co.jp/contents/introduce/composition/index.html> (2009)
- 13) Spielman, L. A. and S. L. Goren; "Progress in Induced Coalescence and a New Theoretical Framework for Coalescence by Porous Media," Ind. Eng. Chem., 62, 10-24 (1970)
- 14) 化学工学便覧, 化学工学会編—第5版, 丸善, p.753-757(1988)
- 15) 高橋是太郎; 水産資源の先進的有効利用法, 坂口守彦, 平田孝 監修, (株)エヌ・ティー・エス, pp. 67-76 (2005)
- 16) 食品分析法; 日本食品工業学会, 光琳, p.126-128 (1982)
- 17) 手塚正博, 松田宏, 濱理作, 西岡健; 寒冷外気利用の氷生成装置に関する研究, 化学工学論文集, VOL32, NO2, 181-185 (2006)
- 18) 手塚正博, 白土博康, 井上稔康, 白木勝美, 佐藤努, 岩崎達也; 高濃度原液対応の凍結濃縮装置, 化学工学論文集, VOL33, NO2, 130-134 (2007)