

# リパーゼによる油脂のエステル交換

不二製油(株) 中央研究所 橋本征雄

## 1. はじめに

リパーゼによる油脂のエステル交換反応の研究は急速に広がっている。加水分解反応、合成反応と同様に反応としてはグリセリドに止まらず、糖、アルコール等のエステル基を交換反応させる事が出来るが実用化に至った物はまだ少ない。油脂のエステル交換反応はトリグリセリドの脂肪酸を任意の脂肪酸に変えようとする物であり、その目的の為には特定の基質のみに作用する酵素が必要である。リパーゼにはランダム酵素に始まり、1・3位特異酵素、2位特異酵素、脂肪酸特異酵素等が知られているがこれらの酵素と反応に用いる基質の組成を組み合わせる事で目的の油脂を得る事が出来る。

目的とする油脂は種々のグリセリドが考えられる。一般の油脂はグリセリンの3か所のOH基に種々の脂肪酸が多くはランダムにエステル結合しており、この位置と脂肪酸を特定する事で目的の性質を持った油脂とする事が出来る。特定の脂肪酸を定められた位置に結合させる事により単一トリグリセリドを作る事も出来る。カカオバターは主成分が2オレオパルミトステアリン(POS)、2オレオジステアリン(SOS)、2オレオジパルミチン(POP)より成っており、これらのグリセリドの作成を例に纏める。

## 2. 反応システム

カカオバターの主成分をつくる代表例としてパーム油中融点部(主成分POP)とステアリン酸(S)の1, 3位エステル交換反応が考えられる,



この反応に適した1・3位特異酵素としてパンクレアスリパーゼ、ムコール属リパーゼ、リゾース属リパーゼ等が使われるが、その特異性は厳密に要求される。位置特異性がゆるかったり、自然転移がおきると異性体のPPO、PSO、PPP等が生じてくる。この異性体は得られた油脂の結晶性を阻害するので好ましくない。

又、基質、反応生産物共に融点が高いので反応を効率よく行わせる為、酵素を失活させないヘキサンのような有機溶剤で溶解したり、脂肪酸をアルコールエステルとして融点を下げて反応が行われる。これらは何れも酵素が基質に溶けていないので固液反応であるが、酵素を油溶性にして均一系で反応をさせる事も行われている。

リパーゼは元々、油脂を加水分解する酵素であり水が存在すればエステル交換よりも加水分解が先に行われる。水分が多くなればジグリセリドの生成が多くなる。従って副反応を抑える為に、水分の存在を出来るだけ少なくする必要がある。しかし、単に水分を減らせば反応が進まなくなるので、水分のほとんど無い乾燥基質でも酵素活性が発現する様に様々の工夫がされている。水の代わりとしてのアルコールの使用、反応速度を速める為の脂肪酸に代わるアルコールエステルの使用、乾燥系で活性が発現する固定化酵素の作成等が其である。

エステル交換反応は反応に関与する反応基の存在比に応じて平衡となる。従って目的の組成が決まれば反応基質の割合が決まる。又、特定の成分が必要な場合、分解や合成反応

と異なり一方の基質を多量に用いるのは必ずしも効率的でない、むしろ一度分画して再度反応させた方が経済的であろう。

### 3. バイオリアクター

実際の装置で反応させる方法は色々考えられる。水に対して考え方の異なる代表的な提案されているリアクターを右に示すが、反応基質に水を添加して反応速度を高める系（ノボ）、乾燥系で反応する様に固定化酵素を調節した系（不二）、反応速度の高い高水分系で反応させた後、加水分解物を再合成させる系（旭電化）と変化に富んでいる。

どの様なバイオリアクターを用いるかは反応系によって変わるが反応系、溶剤の使用、固定化酵素の性質等により経済性、効率、易操作性等を勘案して決めるべきであろう。逆にリアクターが決まれば、それに合った固定化酵素を用いねばならない。例えば流動槽や攪拌槽の時は物理的強度が要求されるし、充填塔ではチャネリングの防止が必要となる。又、酵素の流出防止、回収も適した方法がとられる。

エステル交換反応の為の固定化酵素も報告が多く、イオン交換樹脂への結合、光架橋性樹脂による包括、セライトへの吸着、菌体リパーゼの利用等が揚げられる。

カカオバター様油脂の作成の例について、バッチのデータを元に連続反応を想定し実施した結果を考察する。

図 連続酵素エステル交換フロー（加水系）

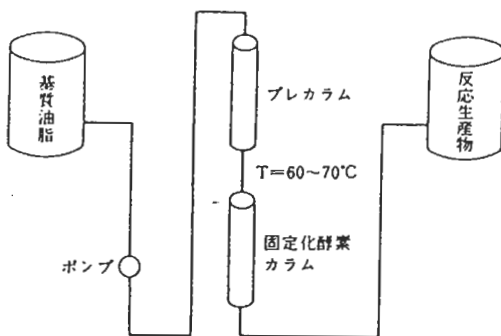


図 充填塔型リアクター（乾燥系）フロー

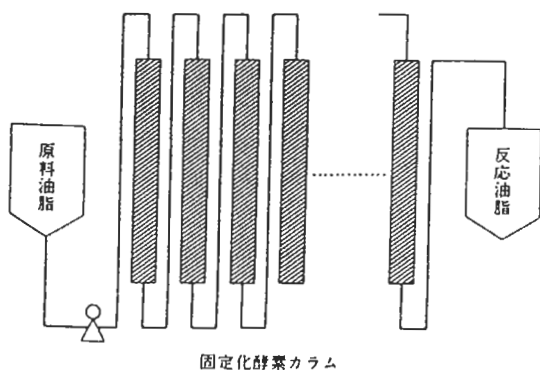
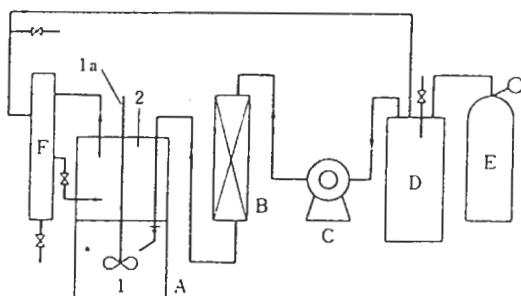


図 2段階反応リアクター



- |           |             |
|-----------|-------------|
| A : 反応器   | B : 乾燥剤充填層  |
| C : ポンプ   | D : 窒素リザーバー |
| E : 窒素ボンベ | F : 凝縮器     |
| 1a : 攪拌機  | 1 : 液相部     |
| 2 : 気相部   |             |