

ボールミル処理による馬鈴薯でんぷんの改質

清水英樹, 奥村幸広, 河野慎一, 熊林義晃

Property modification of potato starch granules by ball-milling

Hideki Shimizu, Yukihiro Okumura, Shinichi Kono and Yoshiteru Kumabayashi

Property modification of potato starch granules by ball-milling was investigated. Prolonged ball-milling caused the starch particle size to increase from aggregation, which improved the flowability of the granules. X-ray diffraction patterns and amylase digestibility measurement of the ball-milled starch revealed that gelatinization had occurred in the absence of water and heating. The advantageous physical properties of ball-milled potato starch granules enable their application as a base for tableting and as adsorbents for liquids.

馬鈴薯は、北海道の畑作における基幹作物で、年間約250万トン近くが生産されている。その半分はでんぷん原料用として消費され、約25万トンの馬鈴薯でんぷんが生産されている。馬鈴薯でんぷんは、他のでんぷんにはない特性があり、従来から食品をはじめ多岐にわたる分野で、その特性を活かして利用されている。しかし、近年は安価な輸入化工でんぷんなどが増加し、馬鈴薯でんぷんの需要が低迷していることから、需要拡大を図るための新たな用途開発が望まれている。

工業分野では、粉体に衝撃・圧縮・摩擦・せん断等の機械的エネルギーを与えることにより結晶構造等の物理化学的性質を変えるメカノケミカル処理が、粉体の改質技術として利用されている¹⁾。

本研究では、この技術を応用し、馬鈴薯でんぷんに機械的エネルギーを付与することで改質を試み、その特性変化を調べるとともに、食品粉体素材としての利用の可能性について検討した。

実験方法

1. 試料および処理方法

市販の馬鈴薯でんぷん（倶知安町産）を試料として用い、メカノケミカル処理として転動ボールミルを使用し、

以下の条件により処理を行った。

磁性ポット（直径135mm、高さ150mm）に、直径25および20mmの磁性ボールをそれぞれ13、25個と試料150gを投入し、回転数100rpmで最大24時間処理した。

2. 処理でんぷんの評価

(1) 含水率

赤外線水分計（ケット科学研究所FD-230）により測定した。

(2) 粒度分布、流動特性評価および粒子形状観察

粒度分布は、粒度分布測定装置（コールター社LS-130）を用い、エタノールを分散媒として測定した。流動特性は、パウダーテスター（ホソカワミクロン）を用いて安息角を測定することにより評価した。また、走査型電子顕微鏡（日立製作所S-2400）により粒子形状を観察した。

(3) 結晶構造の評価

X線回折装置（日本電子JDX-8030）を用い、X線管球：CuK α 、電圧：30kV、電流：20mA、走査速度：1°/min、走査範囲： $2\theta = 4 \sim 30^\circ$ の条件下でX線回折パターンを求め、処理に伴う結晶構造の変化を評価した。

(4) 酵素消化性

渡辺らの方法²⁾を参考に、グルコアミラーゼを用い

て酵素消化率を測定した。すなわち、でんぷん 25mg に水 2ml を加え、さらに 2M 酢酸緩衝液 (pH4.8) を 1.6ml, 水 0.4ml を加え被検液とした。別にでんぷん 25mg に水 2ml を加えた試料分散液に 10N 水酸化ナトリウム溶液 0.2ml を加えて 20 分間室温に放置し完全に溶解させた後、2N 酢酸 1.6ml を加えて pH4.8 とし、全容が 4ml となるように水を加え完全糊化液とした。それぞれにグルコアミラーゼ (シグマ) を加え、60 分間、37℃ で反応した後、生成したグルコースをグルコース測定用キット (和光純薬工業グルコース C II - テストワコー) を用いて定量した。酵素消化率は、被検液のグルコース量 (A) と完全糊化液のグルコース量 (B) を求め、次式により算出した。

$$\text{酵素消化率 (\%)} = 100 \times A/B$$

3. 粉体素材としての利用に関する検討

(1) 打錠用基剤としての利用

処理時間の異なるボールミル処理馬鈴薯でんぷんを原料とし、単発式打錠機 (富士薬品機械 FY-SS-6) を用いて錠剤を調製した。打錠条件は、打錠径:10mm, 打錠圧:約 1700kg とした。調製した錠剤から無作為に 30 錠選び、それらの重量のばらつきを求めるとともに、レオメーター (サン科学 CR-200D) により 20mm φ の平型プランジャーを用いて圧縮試験を行い、錠剤が破壊した時の荷重を測定して錠剤硬度とし、打錠用基剤としての特性を評価した。

(2) 液状物質および色素吸着担体としての利用

処理時間の異なるボールミル処理馬鈴薯でんぷん 3g を遠心管に秤取し、蒸留水あるいはサラダ油 40ml を加えて十分に攪拌後、遠心分離して沈殿部の重量を測定し、その増加量から各試料の吸水および吸油量を求め、吸液特性を評価した。また、天然色素溶液を用い、色素吸着担体としての応用について検討した。赤キャベツ色素製剤 (長谷川香料 TH-CA) を用い、10v/v% 色素含有エタノール溶液 30ml を調製し、処理時間の異なるボールミル処理馬鈴薯でんぷん 3g を加え、攪拌して 20 時間静置した後、遠心分離して沈殿を回収した。回収した沈殿をエタノールで洗浄し、余剰の色素を除去した後、吸引濾過して風乾した。得られた色素吸着でんぷんの色調を、測色色差計 (ミノルタ CR-300) を用いて測定することにより、色素吸着能を評価した。

実験結果および考察

1. ボールミル処理による特性変化

ボールミル処理前後における馬鈴薯でんぷんの含水率

は、処理前の 17.8% に対し、処理後は 17.3 ~ 17.7% とほぼ同じであり、処理時間の違いによる変化は認められなかった。

図 1 に処理時間の異なるボールミル処理馬鈴薯でんぷんの、粒度分布測定結果から得られた平均粒径および安息角を示した。粒度分布曲線は、処理時間の増加に伴って少しずつ粒径が大きくなるほうにシフトし、平均粒径は、未処理の 28μm が 12 時間処理で 30.7μm, 24 時間処理で 31.5μm となった。また、安息角は、未処理の場合で 48 度であったのが、処理時間の増加に伴い小さくなり、8 時間以上の処理で約 38 度とほぼ一定の値となった。安息角は、粉体の流動性を示す指標のひとつであり、一般的には安息角が小さいほど流動性が良いとされる³⁾。この測定結果から、馬鈴薯でんぷんをボールミル処理することによって、粉体としての流動性が向上することが明らかとなった。

次に、走査型電子顕微鏡による観察結果を図 2 に示した。ボールミル処理により、粒子表面の平滑さが失われるとともに、粒子の一部が圧扁された状態になっているのが確認された。さらに、圧扁された小さな粒子が大粒子に付着凝集しているのが観察された。これらは処理時間の増加に伴い顕著になる傾向が認められた。前述した処理時間の増加に伴う粒度分布曲線の変化、すなわち平均粒径の増大は、顕微鏡観察で見られた小粒子の大粒子への付着凝集によるものと考えられた。また、安息角に影響を与える因子のひとつに、粉体の粒度があり、一般には粒度が大きいと安息角は小さくなる傾向にある。ボールミル処理によって安息角が小さくなり、流動性が向上する要因のひとつとして、粒子の付着凝集による粒径増大が影響していると考えられた。

図 3 に、処理時間の異なるボールミル処理馬鈴薯でんぷんの、グルコアミラーゼによる消化性を示した。アミ

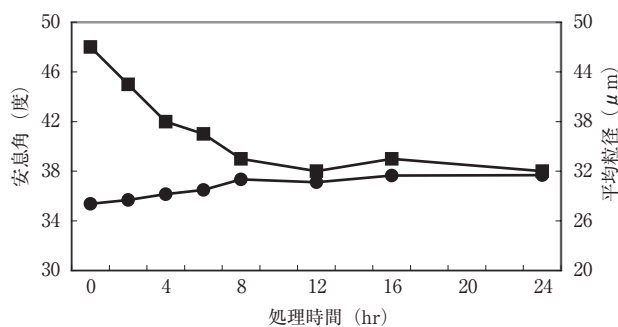


図 1 ボールミル処理馬鈴薯でんぷんの平均粒径および安息角

■-安息角 ●-平均粒径

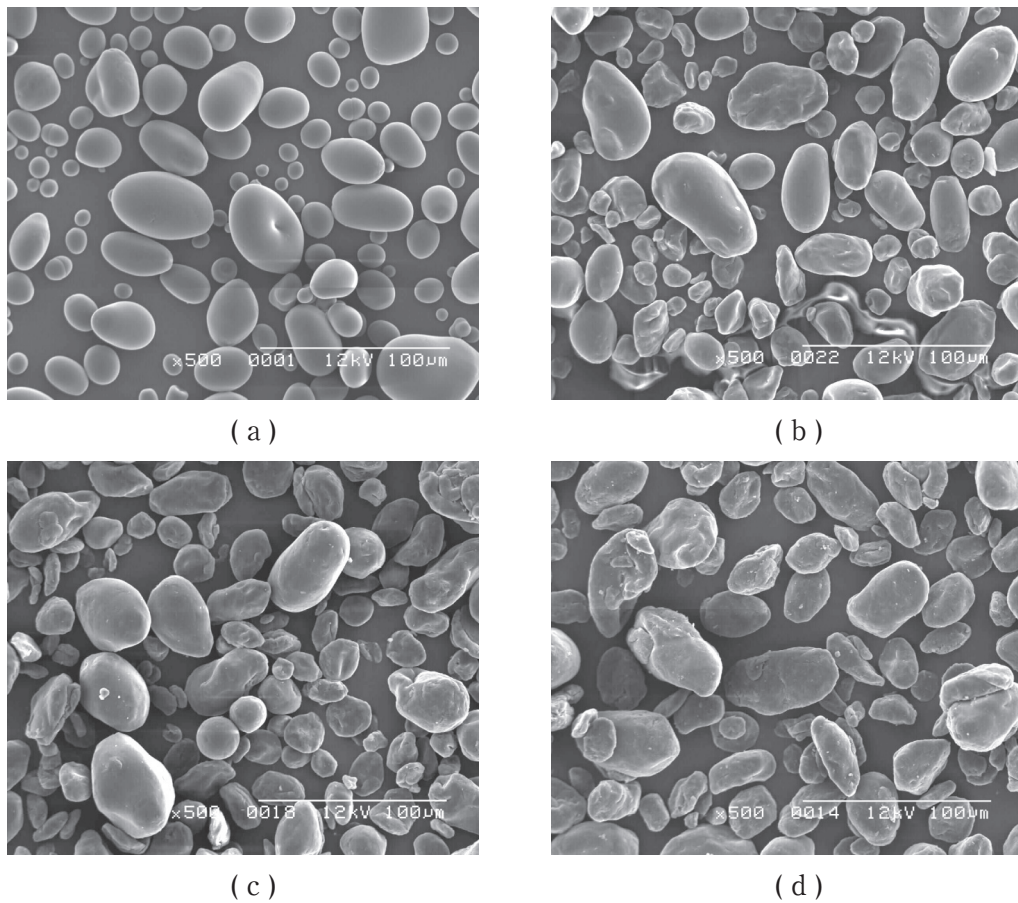


図2 ボールミル処理馬鈴薯でんぷんの粒子形状

処理時間：(a) 0hr, (b) 6hr, (c) 12hr, (d) 24hr

ラーゼを用いたでんぷんの消化性評価は、でんぷんの糊化度を測定する方法として用いられ、消化率が高いほど糊化度は大きい。図3に示したように、酵素消化率は処理時間の増加に伴ってゆるやかに上昇し、24時間処理では57%となり、糊化が進行していることを示した。また、図4に示したX線回折図では、未処理馬鈴薯でんぷんで明瞭に認められた回折ピークの高さが、処理時間

の増加に伴って低くなる傾向が認められた。でんぷんの糊化は、水中での加熱などによりでんぷん粒が膨潤崩壊し、でんぷん粒の結晶領域が非晶質となる現象である。

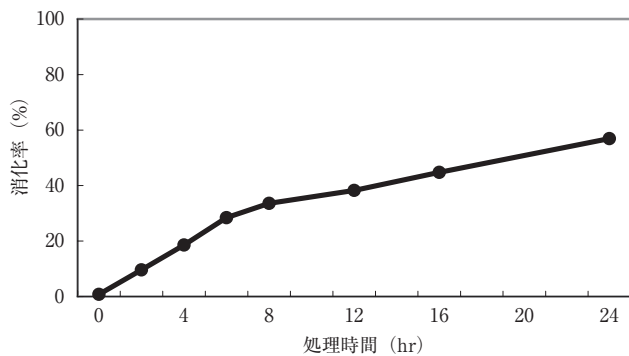


図3 ボールミル処理馬鈴薯でんぷんのグルコアミラーゼ消化性

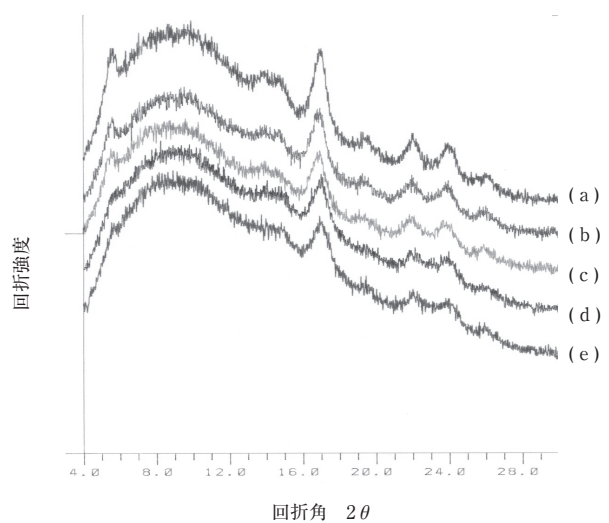


図4 ボールミル処理馬鈴薯でんぷんのX線回折図

処理時間：(a) 0hr, (b) 4hr, (c) 8hr, (d) 12hr, (e) 24hr

また、X線回折図におけるピークは、でんぷんの結晶領域に由来しており、糊化でんぷんではそれらの回折ピークが消失する⁴⁾。以上のことから、ボールミル処理では、加水・加熱操作はないが、機械的エネルギーが馬鈴薯でんぷんに与えられることにより、でんぷん粒内の結晶領域が非晶質化し、糊化が進行すると推察された。

2. 粉体素材としての利用特性

粉体の錠剤化において、安定した打錠を行うためには、原料粉体の良好な流動性が必要とされる。そのため、打錠前処理として原料粉体を顆粒化し、流動性の改善や粒度調整を行うことが多い⁵⁾。その際、でんぷんは賦形剤として、糊化でんぷんは結合剤として用いられる。図1および図3に示したとおり、ボールミル処理した馬鈴薯でんぷんは、安息角が小さく流動性が向上するとともに、糊化でんぷんへと変化する。この性質を活かし、打錠用基剤としての利用を考え、打錠特性を調べた。図5に処理時間の異なるボールミル処理馬鈴薯でんぷんを用いて調製した錠剤重量の平均値と最大・最小値および錠剤硬度を示した。図5に示したとおり、処理時間の増加に伴って錠剤重量のばらつきは減少し、安定した錠剤の調製が可能となった。処理時間の増加により原料粉体の流動性が向上することで、打錠機の臼に一定量の原料が安定して供給され、その結果錠剤重量のばらつきが小さくなったと考えられる。また、錠剤硬度は処理時間の増加とともに大きくなる傾向にあり、ボールミル処理によって糊化が進行した結果、粒子間の結合性が増加したためと考えられた。以上の結果から、ボールミル処理馬鈴薯でんぷんは、適度な結合性を持った流動性の良い打錠用基剤として利用できる可能性が示唆された。

次に、ボールミル処理馬鈴薯でんぷんの吸液特性を図6に示した。吸水量および吸油量は、ともに処理時間の

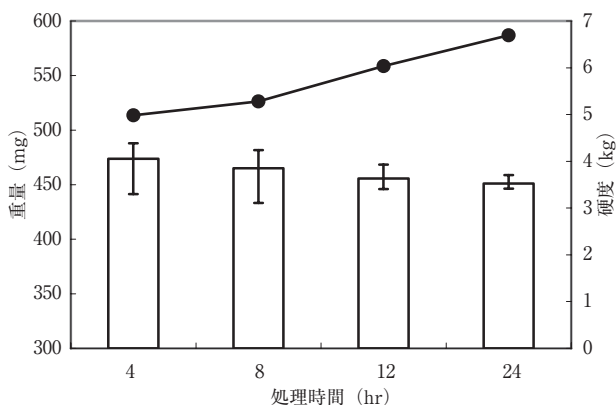


図5 ボールミル処理馬鈴薯でんぷんの打錠特性

□重量 ●硬度

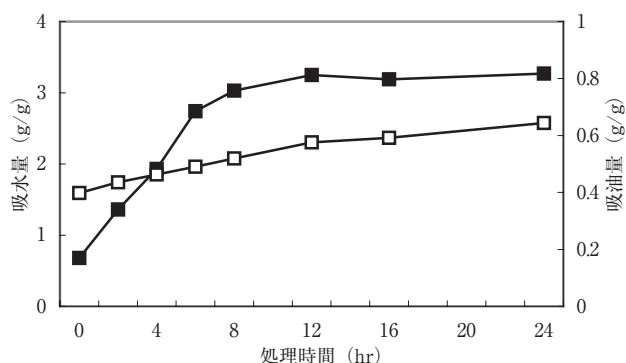


図6 ボールミル処理馬鈴薯でんぷんの吸水・吸油性

■吸水量(g/g) □吸油量(g/g)

増加に伴って増大し、未処理に対し、24時間処理では吸水量が約4.5倍、吸油量が約1.5倍となった。また、図7には、赤キャベツ色素溶液を吸着したボールミル処理馬鈴薯でんぷんの色調を示した。ボールミル処理では、未処理よりも明らかにL値が低くa値が高くなり、色素吸着量が増加していると考えられた。以上の結果から、ボールミル処理馬鈴薯でんぷんでは、液状物質及び色素の吸着能が増大することが明らかとなった。

要 約

メカノケミカル処理として、転動ボールミルを用いた馬鈴薯でんぷんの改質について検討した。ボールミル処理した馬鈴薯でんぷんは、処理時間の増加とともに、粒子同士の凝集により粒径が少しずつ増大し、粉体としての流動性が向上した。また、X線回折図およびグルコアミラーゼを用いた酵素消化率の測定結果から、ボールミル処理によって、でんぷん粒内の結晶領域が非晶質となり、水や熱を用いることなく糊化状態となることが明らかとなった。これらの性質を応用し、打錠用基剤や液状

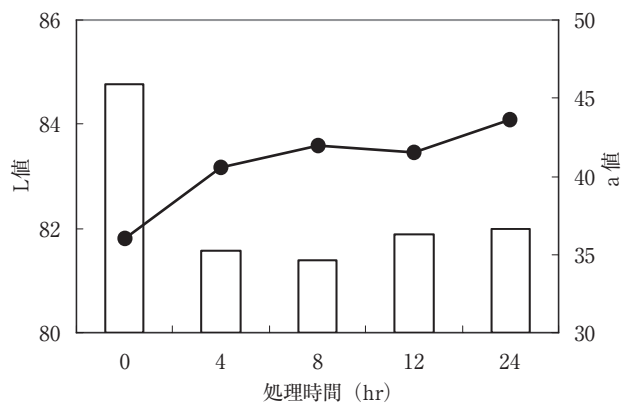


図7 色素吸着したボールミル処理馬鈴薯でんぷんの色調

□L値 ●a値

物質及び色素の吸着担体として利用できる可能性が示唆された。

文 献

- 1) 齋藤文良, Size Reduction 以外の目的の粉碎操作, 粉碎・分級と表面改質, 第1版 (エヌジーティー, 東京), pp.241-245 (2001)
- 2) 渡辺篤二, 小林理恵子, 佐々木堯, 小豆の熱処理過程におけるデンプンの性状変化, 日食工誌, 30, 539-543 (1983)
- 3) 近沢正敏, 武井 孝, 粉体と造粒体の特性, 造粒ハンドブック, 第1版(オーム社, 東京), pp.13-22(1991)
- 4) 竹田靖史, X線回折, 澱粉・関連糖質実験法, 第1版, 中村道徳, 貝沼圭二編, (学会出版センター, 東京都), pp.72-77 (1986)
- 5) 原田憲二, 打錠の基本技術と食品における用途展開, フードケミカル, 2, 88-95 (1995)