

米澱粉のナノスケール加工技術の開発と 機能性マイクロカプセル化の検討

清水直人

北海道大学 北方生物圏フィールド科学センター

1. はじめに

食生活におけるスタイル・内容の変遷に伴う、我が国の主食用米の需要減少分は、飼料用米等の生産拡大で対処されている。主食用以外の米には、加工用米、新規需要米、備蓄米があり、研究対象の穀粉（米粉）は、新規需要米（以前は需要開発米 [1] とよばれていた）を粉にしたもので、主に和菓子原料として利用されている。その種類には、生の米を粉にした生粉製品と、蒸米や餅などにしてから粉にした糊化製品がある（Table 1）。生産量は、生粉製品が大半を占め、上新粉の割合が高い。生粉製品は、それぞれの製粉法により、ロール粉、衝撃粉、胴づき粉に種類わけされる。一方、白玉粉は、水挽きによる湿式製粉の米粉である [2,3]（Fig. 1）。

「食品素材のナノスケール加工および評価技術の開発」研究プロジェクトにおいて、食品素材の「構造制御」と「機能発現」の基礎技術の確立を図るため、融点低下、溶解性増大、結晶化、物性改良などの研究 [4] が進められ、臼式製粉、ハンマミル、およびジェットミルなどを用いる米粉の微細加工技術に関する課題が実施され、乾式製粉でも高品質な米粉製品を加工製造することが可能になった。

粉の粒子サイズを細かくすることによって固体の比表面積が大きくなり、これが機能発現のもとになって

いると考えられる。微細化の手段として、超遠心粉碎機を用いて、米のクライオ微細化の素過程の解明を目標に、微細化の原理と、微粉碎物の熱的特性を取り纏めた。米澱粉細胞のサイズ（平均粒子径）は、約 $3.0 \mu\text{m}$ であり、このサイズまで米を小さくするためには、乾式粉碎の場合、粉末粒子に大きな外力を与える機械的仕組みが必要である。しかしながら、ナノメートルまで、粒子のサイズを小さくするためには、ジェットミル粉碎における衝撃力と比べてさらに1桁以上大きな外力を粒子に加えることのできる機構が求められ、新しい装置開発を進めるのは現実的ではない。ナノメートルの粒子の計測と、バイオ分野での微粒子化の知見を調べていく中で、装置としては、バルブホモジナイ

Table 1 米粉の種類

	原料米	名称	粒径
生粉製品	糯米	白玉粉	$50 \mu\text{m}$ 以下
		モチ粉（求肥粉）	$125 \mu\text{m}$ 程度（*）
	粳米	上用粉	$75 \mu\text{m}$ 以下
		上新粉	$75 \mu\text{m}$ 以上
糊化製品	糯米	寒梅粉	$150 \sim 250 \mu\text{m}$
		味基粉	
		上早粉	$150 \mu\text{m}$ 程度
		道明寺粉	**
	粳米	上南粉	$180 \mu\text{m}$ 以上
		上南粉	$180 \mu\text{m}$ 以上

*:モチ粉は $150 \sim 180 \mu\text{m}$ が 50%、 $63 \sim 75 \mu\text{m}$ が 50% とする文献もある

** : 道明寺粉は糯米を蒸した後に二つ割り、三つ割り程度に粗粉碎したものの

略歴

平成4年3月 岩手大学農学部卒

平成6年3月 同 農学研究科修了

平成9年3月 筑波大学大学院農学研究科修了

平成9年4月 フォス・ジャパン（株）研究員

平成10年4月 筑波大学文部技官（準研究員）

平成12年4月 同 助手農林工学系

食品総合研究所 特別研究員（委嘱）（平成12年9月～平成13年3月）

平成15年4月 同 講師

平成16年4月 同 大学院生命環境科学研究科

平成23年2月 北海道大学大学院農学研究科 准教授

平成28年4月 同 北方生物圏フィールド科学センター（配置換え）

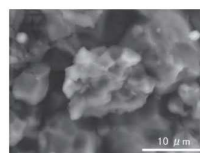
現在に至る

〒060-8589 札幌市北区北9条西9丁目

北海道大学大学院農学研究科循環農業システム学研究室

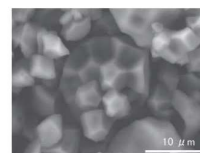
E-mail: shimizu@bpe.agr.hokudai.ac.jp

乾式



ハンマミル粉
平均粒子径: $68.8 \mu\text{m}$

湿式



上用粉、上新粉
平均粒子径: $58.9 \mu\text{m}$

Fig. 1 乾式・湿式製粉米粉の外観

生粉製品の粒形態は、乾式製粉の米粉では、米澱粉細胞を主とする組織体の単位で微細化した状態にあるが、湿式製粉の米粉では、米澱粉細胞以外の組織が崩壊して澱粉粒が分離した状態になっている。

ザ [5], 平均粒子径が 100 μm , 50 μm , 数 μm の米粉の示差操作型熱量計 (DSC) による分析などの結果を受けて, 論理的飛躍を認めて頂く必要があるが, 加圧熱水反応場を用いた米澱粉のナノスケール微細化に関する課題を立案・実施した. これにより米澱粉の平均粒子径が 150 nm 程度の分散液の調製が可能になった. 本稿では, 米のクライオ微細化素過程の解析, ナノスケール加工技術の開発および噴霧乾燥機を用いた微細化澱粉の分散液を活用する機能性マイクロカプセル化の検討について, 概要を紹介する.

2. 米のクライオ微細化素過程の解析

ハンマミルで調製された平均粒子径 108.2 μm の玄米粉を原料にして, 超遠心粉碎機を用いてクライオ (超低温 -196°C) 微粉碎を行い, 平均粒子径が, 約 70 μm から約 20 μm までの範囲で, 6 種の試料を調製した. 超遠心粉碎機粉碎室のロータ回転数 10,000 rpm の条件で微細化した米粉の粒度分布は, 15.7 μm と 69.6 μm にピークが認められ, 回転数 18,000 rpm まで回転数を高めた粉碎条件では, 粒度分布のピークが 17.2 μm に収束した. この結果から, 粉碎過程においてロータ回転数を上昇させ, 遠心力を高めることにより 80~200 μm の粒子が, 15~30 μm までサイズダウンできることが明らかになった [6] (Fig. 2).

加えて, 白式製粉米粉, ハンマミル粉およびジェットミル粉を室温の超純水に懸濁させて, さらに, 糊化温度付近の 70°C まで加温して, 室温と 70°C それぞれの分散の状態を観察した (Fig. 3(a)). 平均粒子径 3 μm の米粉は, 一次粒子サイズで分散していた. 平均粒子径 100 μm の粒子は, 室温では構造体が維持されていた. これを糊化温度付近の 70°C まで加温すると, 糊化分散の様子が観察された. DSC による糊化過程の分析では, 米粉におけるアミロペクチン分子と水との相互作用でエンタルピレベルが決まり, 糊化の過程で結晶構造が非晶質に転移する際に, 米の組織構造体 (結晶化度高い) を維持している平均粒子径 100 μm の米粉は,

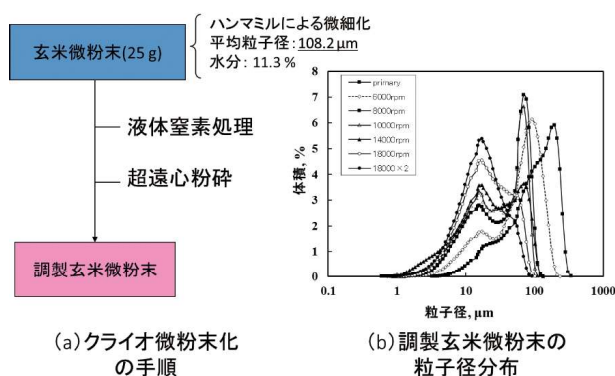
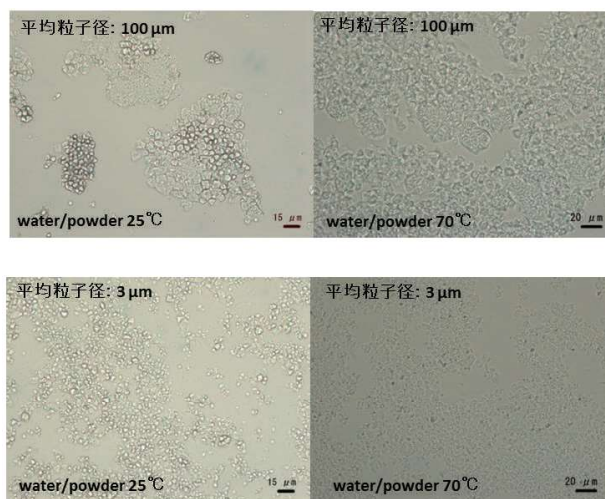


Fig. 2 玄米のクライオ微細化

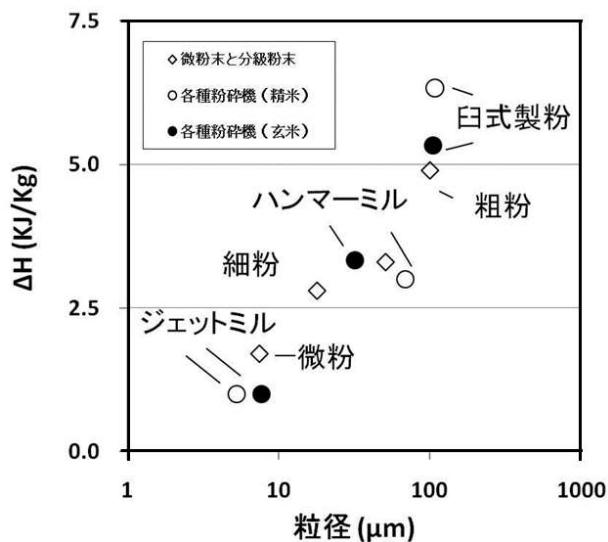
平均粒子径 3 μm の米粉より多く吸熱するものと考えられた (Fig. 3 (b)). 微細化すると結晶構造が破壊される. そこで, 過酷な条件によって米澱粉の処理を行い, 澱粉結晶構造を崩壊させ, これにより粒子径をナノメートルサイズまで小さくすることができないかという考え方で, 加圧熱水を用いた澱粉の処理による粒子分散調製液の研究を手がけることとした.

3. 加圧熱水反応場を用いた糯米澱粉のナノスケール加工技術の開発

澱粉は自然界に存在する多糖類であり, 存在量が多く, 安価であり, その機能性から食品, 製紙, 薬品担



(a)



(b)

Fig. 3 米粉の平均粒子径とDSC糊化エンタルピーの関係: 微粉末 (白式製粉粉, ハンマミル粉, ジェットミル粉) 分級粉末 (粗粉, 細粉, 微粉)

体などさまざまな分野で利用されている。加圧熱水は亜臨界水を用いた反応場であり、温度・圧力を操作することにより水の物性（誘電率，イオン積，拡散係数）を変化させて，溶質の溶媒への溶解を促すことができる。糯米澱粉の濃度，反応場の温度，圧力などの調製条件が澱粉ナノ粒子の性質（平均粒子径，粒度分布）に及ぼす影響と，加圧熱水を用いた糯米澱粉の微細化特性の解析を進めた (Fig. 4)。澱粉粒子の性質としてゼータ電位・粒度分布測定装置を用いて平均粒子径と粒子径分布を測定した。澱粉の平均粒子径は反応場の設定条件に依存し，濃度が低いほど平均粒子径は小さくなり，圧力と温度が大きいほど平均粒子径は小さくなった。Marshall-Franck の式を用いて求めた水のイオン積を指標にして，加圧熱水の反応場の性質を整理した [7] (Fig. 4(c))。それぞれ分散調製液のゼータ電位を測定したところ， $-5.4 \sim -1$ mV の変動範囲であり，分散粒子の凝集が生ずることなく，数ヶ月間，分散状態を維持安定できたことは幸運であった。濃度 0.1% (w/w)，初期圧力 3.0 MPa，到達温度 180°C という調製条件において平均粒子径が 150.4 nm となり，本実験における最小の平均粒子径を示すことが明らかになった。また，100 nm 以下における粒子の分布が約 30% あった。実験の操作範囲において温度，圧力および濃度を操作することで平均粒子径を制御し，目的に応じた平均粒子径の試料を調製できることが明らかになった。大気圧 -100°C で調製した場合においては 100 nm 以下に分布を確認できず，加圧熱水を用いて調製した場合はいずれの試料においても 100 nm 以下に分布が認められた。このことから加圧熱水は平均粒子径 100 nm 以下の小さな粒子を調製する手段として有効であることがわかった。

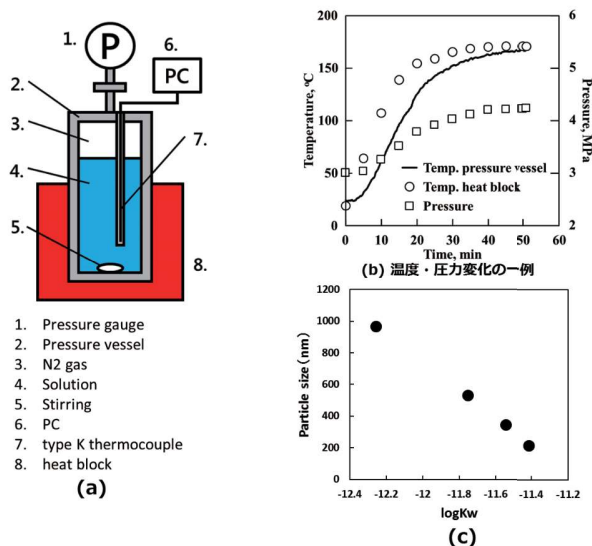


Fig. 4 装置概略，及び反応場イオン積と平均粒子径との関係

4. 微細化澱粉の分散液を用いた機能性マイクロカプセル化の検討

微細化澱粉溶液の活用法として機能性マイクロカプセル化の wall 素材の研究を進めている。マイクロカプセル化とは，コーティングさせる物質（以下 core）の周りに比較的安定した物質（以下 wall）でコーティングし，core の取り扱いの向上を図る加工技術である (Fig. 5)。core と wall の混合溶液を噴霧乾燥させてマイクロカプセル化することを想定すると，噴霧乾燥させる混合溶液は低粘度で，wall 粒子ができるだけ小さいことが求められる。濃度 3% (w/w) の糯米由来澱粉溶液を 100°C まで熱水処理した溶液と，140°C，160°C，180°C まで加圧熱水処理した溶液を供試した。分散液それぞれの粘度を測定した結果，加圧熱水による澱粉微細化と共に粘度が大きく減少することが明らかになった。加えて，微細化澱粉溶液を噴霧乾燥処理したところ，粘度減少と共に溶液の付着や，2 流体ノズルの目詰まりは改善され，均一で細かい粉末の回収に成功した。このことから微細化澱粉溶液は加圧熱水処理により，マイクロカプセル化の wall 利用にふさわしい素材が調製されたものと考えられる。次に，ジフルクトース無水物（以下 DFAs）を core として，実際に微細化澱粉溶液を機能性マイクロカプセル化の wall 素材への応用を試みた。DFAs はイヌリン水溶液の加圧熱水処理によって得られる機能性物質 [8] であるが，DFAs 溶液は噴霧乾燥機のチャンバ内壁に乾燥粒子が付着し，粉末回収が困難な物質であった。DFAs 溶液と 160°C まで加圧熱水処理した微細化澱粉溶液を core : wall = 1 : 4 の比率で調製混合し，噴霧乾燥によるマイクロカプセル化を行ったところ，DFAs 由来乾燥物のチャンバ内壁への付着は生ずることなく，粉末が回収できるようになり，取り扱い性が向上した。澱粉は加圧熱水処理することで，マイクロカプセル化の wall 素材として活用できることがわかった [9]。

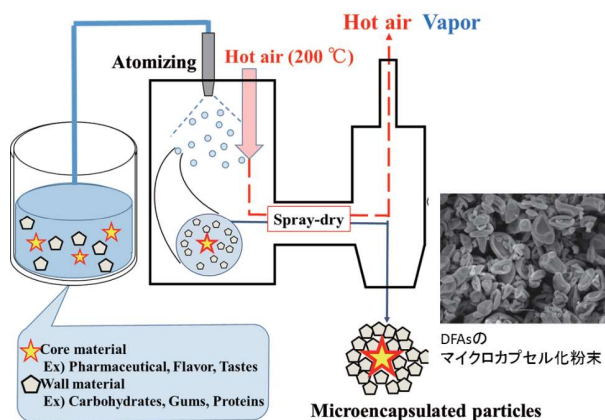


Fig. 5 微細化澱粉分散液の噴霧乾燥

5. お わ り に

食品ナノテク研究プロジェクト（2007～2012年）への参画の機会を得て、米を細かくする方法や、微細化物を評価する手法の研究を行ってきた。プロジェクト開始当初は、新規需要米という概念の導入直後で、米粉の原料として使用できる素材は、砕粒（搗精時に割れてしまった米）くらいしか思い当たらなかった。現在は、新しい需要を創出する原料として利用ができる環境が整えられてきている。米粉を原料とする新しい商品や米穀加工品、さらに、薬品担体の製品の側から求められる微細化物の機能発現に焦点を当て、各種加工技術の開発を進め、これまでの成果をさらに発展させる必要があると考えている。

文 献

- 1) S. Yokoyama; “Frontier of bioenergy (Baio Enerugi no Saizensen)” (in Japanese), Morikita shuppan, Tokyo, Japan, 2001. p. 111.
- 2) M. Arisaka, K. Nakamura, Y. Yoshii ; “Properties of rice flour prepared by different milling methods” (in Japanese). Denpun Kagaku, **39**, 155-163 (1992).
- 3) H. Okadome ; Pulverization of cereals by the jet mill and hammer mills, in: M. Nakajima, S. Sugiyama (Eds.), Food Nanotechnology (in Japanese), CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2009, pp. 142–149.
- 4) M. Nakajima, T. Ohtani ; Introduction of food nanotechnology, in: M. Nakajima, S. Sugiyama (Eds.), Food Nanotechnology (in Japanese), CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2009, pp. 142–149.
- 5) E. Tornberg, G. Lundh ; Functional characterization of protein stabilized emulsions: Standardized emulsifying procedure. J. Food Sci., **43**, 1553-1558 (1978).
- 6) T. Takahashi, N. Shimizu, K. I. B. Fujiu, M. A. Neves, S. Ishikawa, M. Nakajima ; “Pulverization of rice by ultracentrifuge cryomilling and microstructure of various pulverized rice” (in Japanese). Jpn. J. Food Eng., **14**, 59-67 (2013).
- 7) H. Yoshioka, N. Shimizu ; “Characterization of the nanoscale processing of waxy rice starch using compressed hot water” (in Japanese). Jpn. J. Food Eng., **15**, 95-100 (2014).
- 8) T. Itoh, N. Shimizu ; “Mass spectrometry of inulin hydrolysate prepared using subcritical water” (in Japanese) . Jpn. J. Food Eng., **15**, 165-172 (2014).
- 9) T. Ushiyama, N. Shimizu ; Spray-dry microencapsulation: The application of fine starch solution to the wall material. Poster session: Symposium for northern part of Japan 2016, Society for biotechnology, Japan (2016).

(本稿は化学工学バイオ部会の許可を得て、同ニュースレター No.44 の原稿を一部改訂して転載したものである)