

(第14回) 2018年度・研究助成報告

研究題名	米粉の内部構造と粉体特性に関する基礎的研究
研究期間	2018年4月1日～2019年3月31日
研究機関・所属 研究者名	東北大学・大学院農学研究科生物産業創成科学専攻 藤井智幸

1. 2018年度研究成果の概要

米は世界三大穀物のひとつであり、ほとんどはアジア地域で生産され、我が国においても最も重要な農作物である。炊飯や米菓などの加工技術の歴史も古く、食文化の中心を担ってきた。米粉においては、硬くてデンプン粒が複粒を形成しているために粉砕が難しいことに加えて、その用途が和菓子原料に限られ上新粉や製菓用米粉という分類が知られているのみで、製粉方法で分類されることが多く、未だに素材の特性に基づいて分類された製品が供給されるには至っていない。そこで本研究において、米粉の内部構造及び粉体特性について評価し、加工特性との相関について実験的に検討したところ、粉砕方法によって結晶化度及び米粉内部のナノスケールレベルの構造体の状態を制御し得る可能性が示され、結晶化度と吸水特性との相関があることが明らかとなった。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

我が国の食料自給率向上を目的として、その応用展開が期待されている米粉は、粉砕過程においてミクロな構造変化を起こし、多様な特性を有する粉体素材となる可能性を有していることが明らかにされてきた。実際、適当な粉砕条件を選ぶと、粉砕時の衝撃によって表面が平滑になっていて、かつ内部はデンプン粒構造を維持したコア・シェル型の内部構造を有する米粉が得られている。米粉は、デンプンを主成分とする結晶性の高い生体高分子からなっている。従って、米粉の種々の特性を理解するためには、粒子内の結晶状態やナノスケールレベルでの構造に関する検討が必要である。そこで、本研究では粉砕プロセスの異なる米粉を調製し、粉砕操作が内部構造に及ぼす影響を検討するとともに、加工特性として吸水性に着目し、吸水特性と内部構造との関係について考察を加えた。

2. 実験方法

原料は日本晴（平成29年度滋賀県産）を用いた。精白した米粒を水に5時間浸漬し、脱水後に気流粉砕機を用いて粉砕した後、乾燥させて湿式米粉試料を調製した。対照として、乾式で気流粉砕を行って乾式米粉試料を調製した。各米粉の $2\theta=5\sim 50^\circ$ までのX線回折を測定し、結晶化度を算出した。また、 $2\theta=0.06\sim 3^\circ$ までの小角X線散乱を測定した。X線

回折測定は Rigaku X線回折装置 SmartLab を用いた。米粉試料の粒子径分布はレーザー回折式粒度分布計 (LMS-2000e、セイシン) を用いて測定し、得られた粒子径分布から個数基準の平均粒子径 dp を算出した。

吸水特性は、米粉試料を直径 40mm、高さ 30mm のケースに詰め、粉体層吸水測定装置 (はつらつ、図 1) を使用して 3 時間吸水試験を行った。

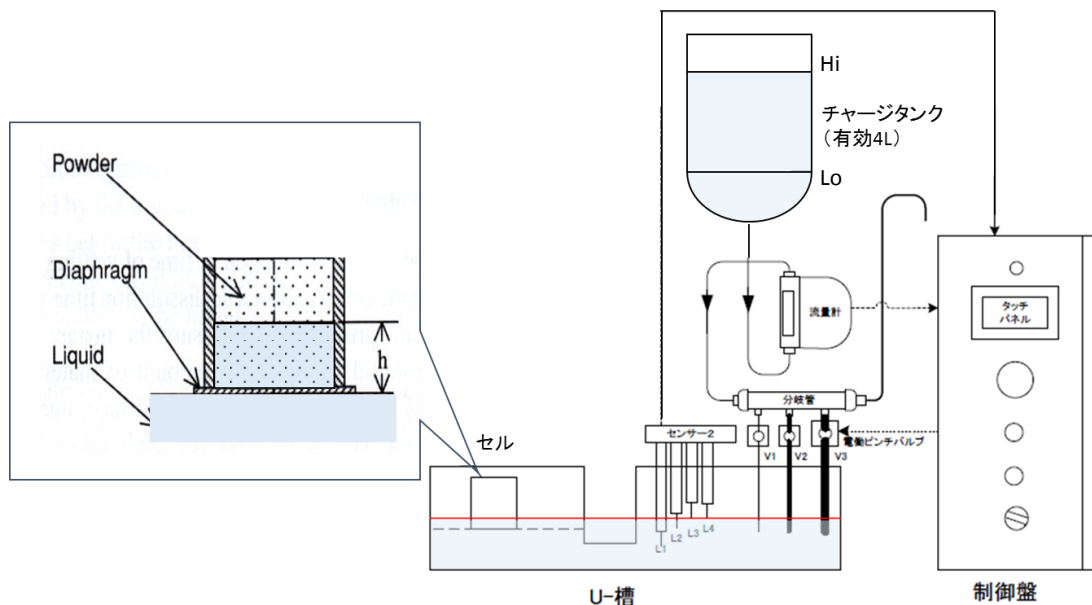


図 1 粉体層吸水測定装置

吸水量の経時変化から吸水パラメータを算出した。吸水試験結果の解析には、*Washburn* の式 (式 1) ;

$$V_L^2 = (S \cdot \varepsilon)^2 \times \frac{r \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta}{2\eta_L} t \quad (1)$$

を用いた。ここで V_L は吸水体積、 t は吸水時間[s]、 S は粉体断面積[m²]、 ε は空隙率、 r は有効毛細管半径[m]、 γ_L は液体表面張力 (72.6 N/m)、 η_L は液体粘度 (1.0026 Pa · s)、 θ は接触角である。得られた吸水カーブを、縦軸に吸水体積の 2 乗を横軸に吸水時間をプロットした線形プロットを作成し、その傾きから吸水パラメータ $C \cos \theta$;

$$C \cos \theta = (\text{傾き}) \cdot \frac{\eta_L}{\gamma_L} \quad (2)$$

を算出した。ここで、 $C = (S \cdot \varepsilon)^2 \cdot \frac{r}{2}$ であるので、毛細管直径を d_c [m] として、 $C \cos \theta$ から $d_c \cdot \cos \theta$ を算出した。

3. 結果と考察

湿式粉碎では、粉碎条件を変えることによって平均粒子径（個数基準）が 17.8、8.2、8.5 μm の米粉試料を得ることができた。乾式粉碎では、8.8、9.1、9.4 μm となった。

米粉の XRD 曲線（図 2 青線）には、デンプンの結晶部を反映したピークが観測された。デンプンは、D-グルコースが直鎖状に結合（ α -1,4 結合）したアミロースと分枝（ α -1,6 結合）をもったアミロペクチンとの混合物であり、結晶質と非晶質の 2 種類の状態がある。デンプン粒は結晶質であるが、全体が結晶状になっているわけではなく、結晶の部分もあれば非晶質の部分もある。2 θ =14~16°の結晶由来のピークに着目し、結晶化度を算出した。すなわち、非晶質のみからなる試料として α 化米粉を選び、これを結晶化度 0% の試料とし、米粉における 2 θ =14~16°のピーク強度面積から α 化米粉で観測される強度面積を差し引いた部分を結晶部由来とみなし、この強度面積を全体のピーク強度面積で除した値を結晶化度[%] とした。このようにして、湿式米粉試料では、49.8、44.9、43.0%と、乾式米粉試料では、45.0、40.1、39.5%と結晶化度が見積もられた。

米粉のナノスケールでの内部構造を評価するために、小角 X 線散乱曲線の解析を試みた。図 3 に典型的な米粉の小角 X 線散乱曲線を示す。散乱強度は、散乱角が大きくなるにつれて単調に減少したが、2 θ =1°付近に肩（ブロードピーク）が認められた。このピークは、散乱体が高濃度で存在している系で見られる粒子間干渉効果としてピークが現れたものであり、デンプン分子中に含まれるラメラ構造に由来すると考えられている。次に、小角 X 線散乱曲線について、ギニエ解析を試みた。ブロードピークとの重なり合いが無いと思われる 2 θ > 1.5°の高角領域、及び 2 θ < 0.3°の低角領域について、ギニエ式の適用妥当性を検討したところ、いずれの領域においても散乱光強度分布はギニエ式によって良好に記述され、散乱体の粒子径を算出することができた。これは、デンプン粒子の中で、空間的に密度の疎密ができていて、密になっている部分が散乱体（ナノ構造体）として振る舞った結果、ギニエ式が成立するような散乱現象が起こったものと考えられた。空間的密度ゆらぎについて、高角側から小さなナノ構造体（粒子 A）が観測され、低角側から大きなナノ構造体（粒子 B）が観測されたとみなし、粒子直径の結果をそれぞれ図 4 及び図 5 に示す。小さなナノ構造体（粒

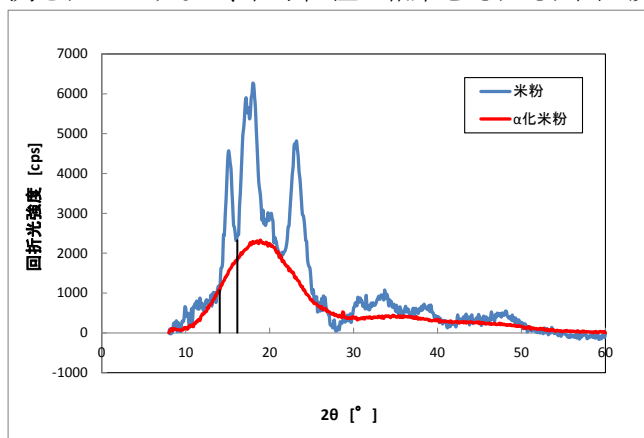


図 2 典型的な米粉の XRD 曲線
(赤線は非晶質からなる α 化米粉)

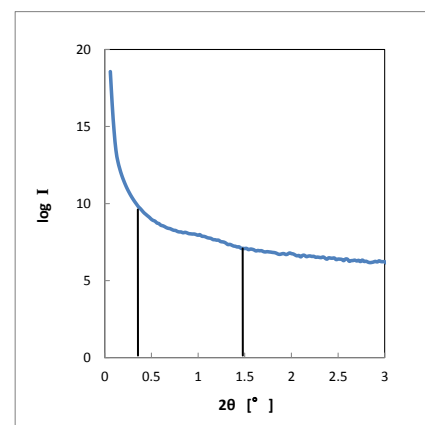


図 3 典型的な米粉の
小角 X 線散乱曲線

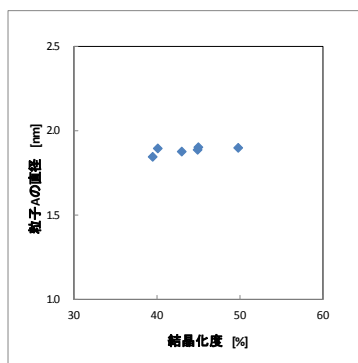


図4 粒子Aサイズに及ぼす結晶化度の影響

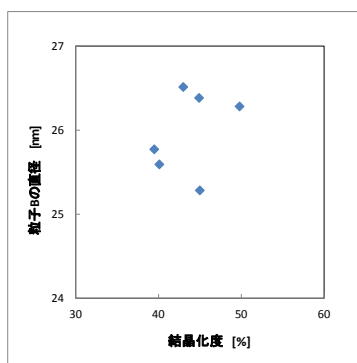


図5 粒子Bサイズに及ぼす結晶化度の影響

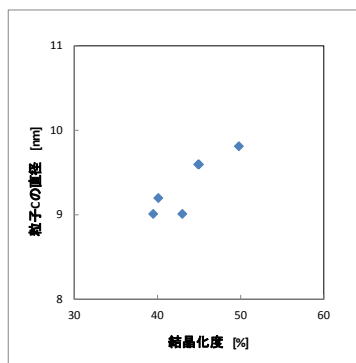


図6 粒子Cサイズの及ぼす結晶化度の影響

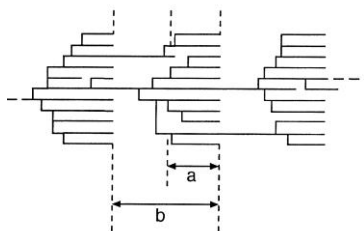


図7 デンプン構造の模式図 (a : 微結晶部の厚み)

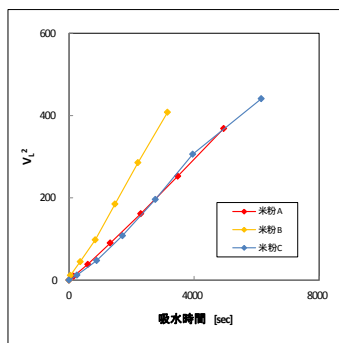


図8 粉体層吸水体積の線形プロット

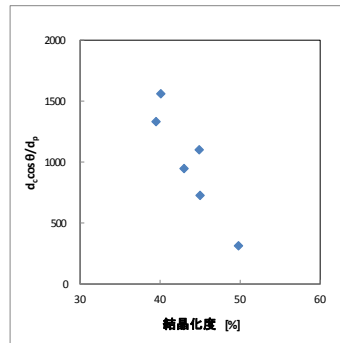


図9 濡れ性に及ぼす結晶化度の影響

子A) は 2nm 程度の構造体で、粉砕によって結晶化度が変化してもサイズはほとんど変わらないのに対し、大きなナノ構造体 (粒子B) のサイズは数十 nm 程度となり結晶化度に応じて変動することが示された。デンプン分子における 2nm 程度の構造体の実体は明らかではないが、粉砕のような外力によって結晶部の構造が破壊された (結晶化度が低下) としても、デンプン分子の小さなナノ構造体の構造までは破壊されていないと考えられた。一方、数十 nm の密度ゆらぎ (粒子Bとして評価される構造) は、外力によって影響を受けることが示された。

小角X線散乱曲線のブロードピークはデンプンのラメラ構造に由来すると思われるが、そのピーク位置に Bragg の条件を適用してナノ構造体 (ここでは粒子Cと称することとする) の粒子サイズを推算した。この粒子サイズは粒子間距離とみなすことができるが、繰り返しを有するラメラ構造のラメラの間隔と考えることもできる。推定された粒子サイズと結晶化度の関係を図6に示す。結晶化度と粒子サイズには相関関係が認められ、結晶化度が高く保たれた米粉ほどナノ構造体サイズが大きいことがわかった。デンプンは、アミロース含量の低いものほど結晶化度が高い傾向があることが知られている。アミロペクチンの分子構造を模式的に示したものを図7に示す。アミロペクチンはグルコース分子鎖が房状につながった

構造をしており、結晶部を含んでいる。そして、結晶部を含んだ房状構造が繰り返し構造をとっている。このアミロペクチンの繰り返し構造の間隔（図7中のb）はおよそ10nmと考えられており、本研究での測定値は近い値となった。このことから、結晶部を含んだ10nm程度のナノ構造体は、アミロペクチンの結晶部の繰り返し構造に相当しており、粉碎操作のような外力によって結晶部が破壊されると部分的に緩みが生じてラメラ間隔が乱れることが示唆された。

小角X線散乱解析の結果から、米粉内に3つのナノ構造体が存在し、最も微小なナノ構造体のサイズが結晶化度に依存していなかったことから、この微小なナノ構造体が単位構造であることが示唆された。また、10nm程度のナノ構造体は、デンプン結晶部を含んでいることが示唆されたことから、デンプンの房状構造の繰り返し領域を反映していると考えられた。さらに、20nm強のナノ構造体はそのサイズのばらつきが大きいことから、規則的な構造を取りにくく不安定であることが示唆された。ただし、粒子Aと粒子Bに相当するデンプン分子構造は未だに明確にはなっていないのが現状である。

次に、粉体層への吸水性について検討した。粉体層への吸水体積の経時変化の例を図8に示す。吸水体積の2乗が吸水時間にほぼ比例したことから、米粉の場合、粉体層への吸水は毛管吸引力によるものであることが示された。吸水性のパラメータとして、 $d_c \cos \theta$ を算出したところ、湿式米粉では、5.58、9.06、8.05mm、乾式米粉では、6.36、14.3、12.5mmとなった。これらの結果から、濡れ性のパラメータとして $d_c \cos \theta / d_p$ を選び、結晶化度依存性のプロットを図9に示す。濡れ性には結晶化度が大きくなるほど小さくなる傾向が認められ、このことから結晶表面が濡れにくいことと考えられた。また、結晶化度に相関のあるナノ構造体が10nm弱のナノ構造体であったことから、10nm弱のナノ構造体が表面近傍に局在している可能性が示唆された。一方、結晶部の無い α 化米粉については、吸水に伴って表面が膨潤し米粉間隙からなる毛細管が変形・閉塞することにより吸水が停止してしまうことがわかった。これは、粉体と水を混合させるときの「だまの形成」に対応するものと考えられた。

4. まとめ

同一品種のコメから粉碎方法を変えることによって、結晶化度の異なる米粉試料を調製し、内部構造について実験的に検討を加えた。米粉内のナノ構造体のうち、アミロペクチンのラメラ構造は、粉碎操作によって結晶部が一部破壊され、ラメラ間隔が広がる構造変化が生じることが示唆され、これが粉体層の吸水性に影響を与えることが示された。

3. 研究発表

- 1) Yang Jiamin, Daitaro Ishikawa, Chiaki Ichikawa and Tomoyuki Fujii, Study on the effect of milling process on the internal structure of rice flour, Journal of Applied Glycoscience, 投稿準備中.