

ボールミル処理により形成した非晶質米粉の吸湿性の低下

誌名	日本食品工学会誌 = Japan journal of food engineering
ISSN	13457942
著者	安齋, 真由美 深見, 健 渡辺, 学 鈴木, 徹
巻/号	15巻3号
掲載ページ	p. 173-179
発行年月	2014年9月

◇◇◇◇ 原著論文 ◇◇◇◇

ボールミル処理により形成した非晶質米粉の吸湿性の低下

安齋真由美¹, 深見 健², 渡辺 学¹, 鈴木 徹^{1,†}

¹ 東京海洋大学, ² サンエイ糖化株式会社

Reduction of Moisture Absorption of Amorphous Rice Flour Formed by Ball Milling

Mayumi ANZAI¹, Ken FUKAMI², Manabu WATANABE¹, Toru SUZUKI^{1,†}

¹ Tokyo University of Marine Science and Technology, 4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477, Japan

² SAN-EI Sucrochemical Co., Ltd., 24-5 Kitahama-cho, Thita-shi, Aichi-ken 478-8503, Japan

This study reports on the reduction of moisture absorption of amorphous rice flour formed by ball milling. Ball milling has been applied to starch for conversion of its physico-chemical properties. Ball milling converts the semi-crystalline state of starch to an amorphous state, and the prolonged procedure promotes enthalpy relaxation. It has been reported that prolonged treatment leads to an decrease in starch water sorption. However, because the size of the ball mill container was small in a previous study, it was not suited for industrial applications. In the present study, a vibrated type ball milling with a large container of rice was carried out for up to 9hr. The confirmation of crystalline was evaluated by using the X-ray diffractometry. The relaxed enthalpy (ΔH) was measured by differential scanning calorimetry. Water sorption isotherms were measured by equilibrium sorption of water vapor. With the milling time, enthalpy relaxation was found to increase and water sorption to decrease. The sorption isotherms were analyzed with a dual mode sorption model, and the concentration, C_H , of Langmuir type sorption site was found to decrease with the time. In the present study, the ball milling was to improve the adsorption properties of rice flour, that regardless of the size of the ball mill container, it has been found that it is possible to create an amorphous rice flour with physicochemical properties.

Keywords: rice flour, ball milling, amorphous, enthalpy relaxation, moisture absorption

1. 緒 言

米は、世界で最も重要な食用作物の1つである [1]. 食糧自給率が年々減少している我が国で米だけは 100% の自給率を維持できてはいるものの一人当たりの米の消費量は年々低下しており、ピーク時の半分にまで低下している [2]. そこで、多くの機関においては、国産米の消費拡大を推進する取組みが行われてきているが、粒食としての米の消費には限界があるため、粉食としての米の利用について広く検討が行われている [3].

米粉は、澱粉粒が複粒を形成しているため粉砕が難しく、従来においては上新粉、白玉粉、および餅粉などが存在するのみだったが、これらの米粉は粒子が粗いため、団子、柏餅などの和菓子や米菓などの原料と

しての利用が主であった [4]. そこで、粒度分布を小麦粉に近づけ、小麦粉の代替として使用できる米粉が求められている [2]. しかしながら、米粉やその主成分である澱粉は、米粉の加熱・糊化処理時の物性制御が難しく、調理加工適性が小麦粉と比較して劣る [5]. また、米粉を用いた食品は、加熱・糊化処理により急激に粘度が増加するため、糊のような重いテクスチャを有するなど食品加工原料としての利用範囲が限定されてきた [6].

米粉の物理化学的特性の改善法として、高压処理 [7]、温水処理 [8,9]、湿熱処理 [10,11]、マイクロ波加熱処理 [12,13]、加熱・せん断処理 [14] などの様々な処理法が有効であることが先行研究により報告されている. 物理的処理方法により作成された米粉は、製造工程において化学物質が添加されることがないことから、安全性の面からもとても利点がある [6]. また、物理的処理法によって改質された米粉の物理化学的特性についても、米粉の粉砕方法 [15] および米粉パン、米粉麺や米

(受付 2013 年 12 月 27 日, 受理 2014 年 7 月 23 日)

1 〒108-8477 東京都港区港南 4-5-7

2 〒478-8503 愛知県知多市北浜町 24-5

Fax: 03-5463-0585, E-mail: toru@kaiyodai.ac.jp

パスタなどの米加工品の加工適性に関する報告が先行研究により報告されている [16-18].

一方, 材料工学分野では, 古くからボールミル処理が粉体の改質方法として知られてきた. ボールミル処理は, 円筒形の容器に原料と多数の硬球を入れ回転させることで, 球の落下と摩擦で試料を粉碎する処理方法である. Yamada らは, 小型の回転ボールミル処理機を用いて処理した澱粉の X 線回折測定から, 未処理澱粉に観察される結晶性に帰属する回折強度が, 処理時間の延長に従って減少することを報告している [19]. Kim らは, 小型ボールミル処理が馬鈴薯澱粉を非晶質状態へと変化させ, エンタルピー緩和を促進させたと報告している [20]. 非晶質状態にある物質において, ガラス転移温度 T_g 以下では分子主鎖のミクロブラウン運動は凍結されているが, 局所的運動は凍結されていないため, そのため T_g 以下においてもごく近傍にある分子間あるいは分子内の相互作用で可能な配置をとりながらできる限りエネルギー的に安定な方向へと変化する. この現象を構造緩和もしくはエンタルピー緩和と呼ぶ. つまり, ボールミル処理による衝撃によりエンタルピー緩和が促進されることから, エネルギー的に安定な状態にある非晶質澱粉の作成を可能としたことを意味している. また, 馬鈴薯澱粉のボールミル処理によりエンタルピー緩和が進行した結果, 水分収着性が低下するという報告もある [21,22]. 彼らはエンタルピー緩和と水分収着性は相関する関係にあると推測しており, ボールミル処理によって非晶化された澱粉は吸湿特性が低下するため, その加工特性も変化することが予想される.

これまでの先行研究においては, 澱粉の非晶質化までにおよそ 20 時間を要しており, 容器の大きさも小さかったことから実生産には向かなかった. そのため, 実用化のためには, 処理量の大きな装置で米粉の粉碎を行う必要があったが, 処理量の大きな装置で米粉の粉碎を行ううえで, 先行研究で報告されてきた小型ボールミル処理機により得られたエンタルピー緩和の進行や水分収着性の低下などの物理化学的特性が同様に得られるのかは不確かであった.

そこで, 本研究では, 非晶化された澱粉を含み, 効率的な米粉の粉碎を可能とする, 先行研究よりも処理量の大きなボールミル装置を用いて米粉を作成し, 結晶性, エンタルピー緩和および水分収着量の各測定からその物理化学特性を評価することを目的とした.

2. 実験試料および実験方法

2.1 実験試料

実験には, 平成 19 年産の福島県産コシヒカリ (精米歩留まり約 91.6%) を用いた.

2.2 ボールミル処理

ボールミル処理には, 振動型ボールミル機 (MB-1, 中央化工機株式会社) を用いた. 直径 14 cm, 高さ 24 cm の円筒容器 (ステンレス製) に, 直径 1.4 cm の金属球 (ステンレス製) 384 g と米 208 g を入れ, 室温, 振動数 880 rpm で 0, 3, 6, 9 時間ボールミル処理を施し米粉を作成した. また, ボールミル処理で作成した米粉と比較するため, 小型粉碎機 (WB-1, 大阪ケミカル株式会社) を用いて米粉を作成した. これ以降, 小型粉碎機で作成した米粉を未処理米粉, ボールミル機で作成した米粉をボールミル処理米粉と定義する.

また, 未処理米粉とボールミル処理米粉の水分含量を加熱乾燥法 (105°C, 24 時間) により測定した [23]. 得られた水分含量は, 未処理米粉で 17.7%, ボールミル処理 3, 6, 9 時間でそれぞれ 18.6%, 18.3%, および 17.7% であった.

2.3 広角 X 線回折測定

広角 X 線回折装置 (MiniFlex II, 株式会社リガク) を用い, X 線管球: CuK α , 電圧: 30kV, 電流: 20mA, 走査速度: 2°/min, 走査範囲: $2\theta=4\sim 40^\circ$ の条件下で X 線回折パターンを求め [22,24], 未処理米粉およびボールミル処理米粉の結晶構造の変化を評価した.

2.4 DSC 測定

未処理米粉およびボールミル処理米粉約 25 mg を耐圧製アルミニウムパン (外形 $\phi 7\text{ mm} \times 5\text{ mm}$: 株式会社島津製作所) に詰め, 試料を金属棒でプレスしてから, 水分の蒸発を防ぐため蓋をして圧着器具 (SSC-30, 株式会社島津製作所) によって密封した. 基準物質にはアルミナを用いた. キャリブレーションにあたっては, インジウム (融点, 156.6°C, ΔH_m , 28.5J/g) と蒸留水 (融点, 0.0°C, ΔH_m , 333J/g) を用いた.

示差走査熱量計 (DSC-50, 株式会社島津製作所) 炉体外側の容器に液体窒素を入れ, 昇温速度: 5°C/min, 昇温範囲: $-10\sim 180^\circ\text{C}$ の条件下で測定を行った [22, 24]. 各試料は最低 3 つの試料を測定し, 測定より得られた T_g およびエンタルピー緩和量 (ΔH) の平均値をそれぞれ各試料の T_g および ΔH とした. また, 測定により得られた T_g および ΔH の解析には, 解析用ソフトウェア (TA-60WS, 株式会社島津製作所) を用いた.

2.5 水分収着量の測定

水分収着量の測定は, 安齋らの方法を用いて行った [22,24]. 水分活性測定器 (柴田科学株式会社) の内室に未処理米粉およびボールミル処理米粉を静置し, 外室にはそれぞれ水分活性 (a_w) の異なる 8 種類の塩 (a_w : 0.082~0.753) を入れ, 塩が溶けない程度の蒸留水をたらして飽和状態とし, 水分活性測定器の本体と蓋にワ

セリンを塗り密閉した。これを、25℃の恒温器で重量変化がなくなるまで約7~8時間程度静置した後、試料の重量を計り、放置後の水分含量を以下の式(1)-(3)を用いて算出した。

$$(D_1) \times (P_0) = W_0 \quad (1)$$

$$(W_0) + (D_2) = W_1 \quad (2)$$

$$[(W_1) / \{(D_1) - (W_0)\}] \times 100 = P_1 \quad (3)$$

ここで、 D_1 (g) は、水分収着前の試料重量、 P_0 (%) は、初期水分含量の割合、 W_0 (g) は、水分収着前の水分含量、 D_2 (g) は、水分収着後の試料重量増減、 W_1 (g) は、水分収着後の水分含量、 P_1 (%) は、水分収着後の水分含量を表す。

3. 結果と考察

3.1 米粉の結晶性の変化

Fig. 1に、未処理米粉およびボールミル処理米粉(3, 6, 9時間)の広角X線回折図を示す。未処理米粉の回折曲線は、穀物澱粉に特有のA形の結晶形を示した。一方で、ボールミル処理米粉の回折曲線は、ボールミル処理時間が増加するにつれて結晶性に起因するピークが消失する傾向を示し、ボールミル処理9時間の米粉では、ほぼ完全に非晶質状態になったと判断された。本研究におけるボールミル処理と規模は異なるが、先行研究の馬鈴薯澱粉と同様の結果を得ており[20, 21]、小麦澱粉においても一定時間以上ボールミル処理を行うことにより、内部構造が完全に非晶質状態へと変化することが報告されている[25-27]。しかしながら、先行研究の小型ボールミル機では、澱粉がほぼ完全に非晶質化するのにおよそ17時間を要していた[20]。本研究では、処理能力の高い大きなボールミル機を用いる

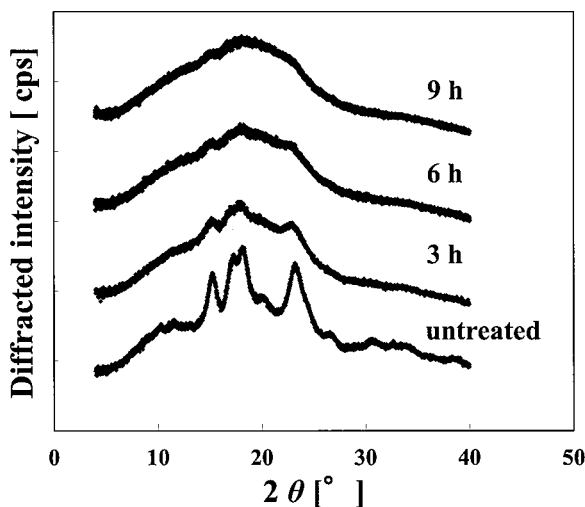


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the untreated rice flour and ball milled rice flour.

ことで処理時間を短縮できた。また、Hoseneyらは、室温で澱粉のボールミル処理を行い、複屈折およびX線回折曲線の結果から澱粉の結晶構造の崩壊が起きていること、つまり、澱粉の非晶質化が起きていることを報告している[28]。Morrisonらは、ボールミル処理に伴い小麦澱粉のアミロース含量は変化しないが、結晶化度の減少と同時に低分子量のアミロペクチンが増加すると報告している[25, 26]。澱粉において、アミロペクチン側鎖の非還元末端の直鎖部分が二重螺旋構造を形成することが知られているが[22, 29]、これらの螺旋構造は水素結合を介して平行に配列されている[30]。これが澱粉の結晶形成の基礎となるといわれているが、非晶質化による結晶構造の完全な破壊は、螺旋の結晶配列が崩壊するために起きると推測される[22]。そして、その効果は、結果としてアミロペクチン鎖における極性水酸基の増加をもたらすとの報告もある[31]。したがって、澱粉の物理的な非晶質化は、新しく水素結合を形成する澱粉の基本的な結晶構造の崩壊を可能とし[32]、このような再形成過程が澱粉を非晶質状態へと変化させると考えられる[33]。

一方、米は、澱粉のほかに蛋白質など多くの成分も多く含んでいる。蛋白質は、米の細胞壁や澱粉粒の表面を覆っているため、米粉のボールミル処理による米粉の粉碎に伴う蛋白質やその他成分の影響についても検討する必要があると考えられるが、本研究においては、蛋白質や他の成分の影響については検討しなかったためここでは議論しないこととする。

3.2 米粉のエンタルピー緩和 (ΔH) の変化

Fig. 2に、未処理米粉およびボールミル処理米粉(3, 6, 9時間)のDSC曲線を示す。未処理米粉のDSC曲線において、約60℃付近に吸熱ピークが観察された。Thiewes & Steenekkenは、水分含量16%の未処理澱粉でDSC測定を行い、60℃付近の吸熱ピークを”sub- T_g endotherm”と定義している。彼らは、この吸熱ピークを澱粉の単離、貯蔵により起こる未処理澱粉の非晶質部におけるエンタルピー緩和と関連すると考察している[34]。

次に、ボールミル処理米粉では、ガラス転移と重なり合う吸熱変化を約60℃付近で観察した。この吸熱変化は、非晶質部分の構造緩和、エンタルピー緩和によるものと考えられる。Fig. 2には、DSC測定より得られた米粉のエンタルピー緩和量(ΔH)の変化を示すが、米粉の ΔH はボールミル処理の進行に伴い増加する傾向を示したことから、既往の報告例と同様にボールミル処理過程がエンタルピー緩和を促進させることを米粉においても確認できた。

ボールミル処理による澱粉のエンタルピー緩和の促進については、Kimらにより次のような仮説が立てら

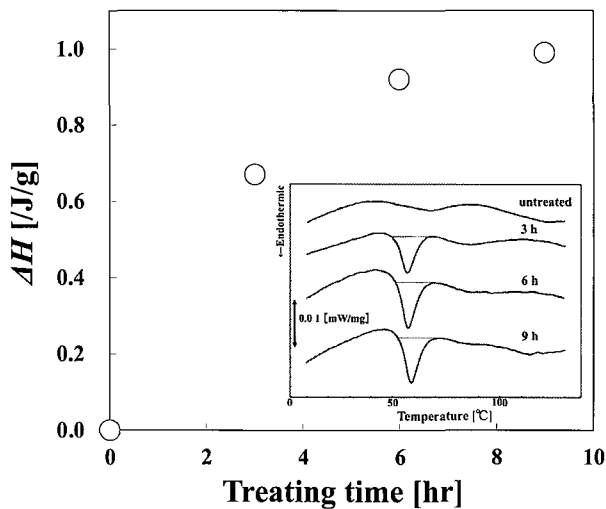


Fig. 2 DSC curves of untreated rice flour and ball-milled rice flour and dependence of ΔH on ball milling time.

れている [20].

1. ボールミル処理による衝撃は, T_g 以下でのエージング, アニーリングなどの物理的処理と同様に, 澱粉構成鎖の分子再配列を起こし, 活性化エネルギーが吸熱方向に進行する.

2. ボールミル処理による澱粉分子の脱重合が, エンタルピー緩和の促進をもたらす.

ボールミル処理を含む澱粉の機械的処理が, 澱粉の脱重合を起こすという報告はいくつか存在する [7, 27, 36]. これは, 澱粉が脱重合により低分子化することにより, エンタルピー緩和速度が速くなると考えられるため, 結果的にエンタルピー緩和が増加すると推測されている [22]. 先行研究における結果を支持するならば, 本研究におけるボールミル処理米粉中の澱粉も低分子化されているのではないかと推測される.

一方, ボールミル処理9時間の米粉では, ボールミル処理中の容器内温度の上昇による影響で, 澱粉の一部糊化が起きていないかについて懸念された. しかしながら, 先行研究により澱粉の糊化を速やかに完了させるには, 40%程度の水分が必要であることが報告されている [35]. また, 実際にボールミル処理後に測定した温度は約 40°C であったこと, 糊化が起きるには十分な水分が存在しないことから, ボールミル処理中に糊化は起きていないものと考えられる.

3.3 米粉の水分吸着量の変化

Fig. 3 には, 未処理米粉およびボールミル処理米粉 (3, 6, 9 時間) の水分吸着等温線を示す. 未処理米粉と比較してボールミル処理米粉は, ボールミル処理時間が増加するにつれて吸湿性が減少する傾向を示した (Fig. 3).

ボールミル処理時間を長く行うことにより, 平均粒

子径およびその分布も変化すると推測されたが, Strange らは, 硬質赤小麦ふすま, 燕麦ふすまおよび小麦ふすまにおいて, 粉碎, ふり分けをして6つの粒子サイズ画分を調整し, 水分吸着指標を測定しているが, 粒子サイズの減少に伴い硬質赤小麦ふすまの吸着指標は減少し, また燕麦繊維では増加し, 一方, トウモロコシでは大きな変化がなかったと報告しており [37], 彼らは, 粒子サイズと水分吸着の間には一般的な関係を見出すことができなかつたと述べている. したがって, 本研究において水分吸着量を測定するうえで米粉の平均粒子径は大きな影響を及ぼさないと仮定し, 平均粒子径の測定は行わないこととした. しかしながら, 米粉の吸湿性を予測するうえで, 米粉の平均粒子径およびその分布を把握することはとても重要であることから, 実際に確認する必要があると考える. 今後米粉の平均粒子径およびその分布について検討を行い, 平均粒子径の変化が米粉の吸湿性に及ぼす影響について確認する予定である.

澱粉は, 水分を多く吸着することによって膨潤し, 吸着機構が吸着量によって変化すると考えられる. 本研究では, その影響を排除するため, $a_w \leq 0.33$ の単分子吸着領域に着目し, 安齋らが用いた下記の二元吸着モデル式である式 (4) を用いてより詳細な水分吸着の解析を行った [38].

$$\frac{1}{C - k_d a_w} = \frac{1}{C'_H b} \left[\frac{1}{a_w} \right] + \frac{1}{C'_H} \quad (4)$$

ここで, C (g/g dry basis), a_w (-) は, それぞれ水分吸着量および水分活性であり, k_d (g/g) は, ヘンリー定数である. また, C'_H (g/g dry basis), b (-) は, それぞれ単分子層吸着が飽和したときの吸着量および吸着平衡定数である. 式 (4) を用いて, k_d の値を変化させ,

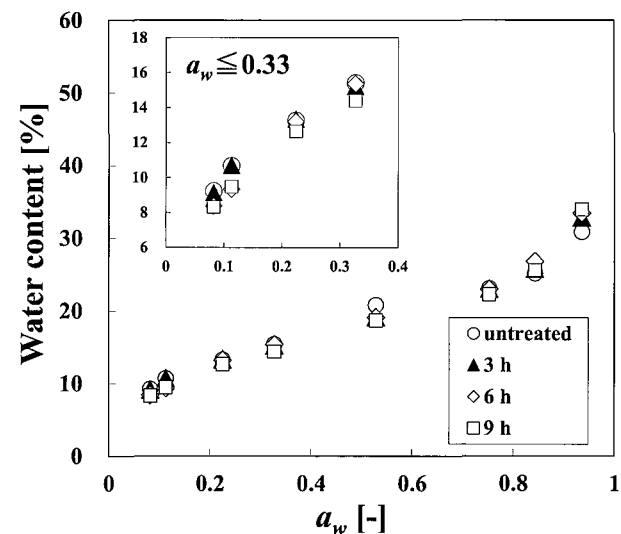


Fig. 3 Water sorption isotherms at 25°C for untreated rice flour and ball milled rice flour.

直線プロットが得られたときの直線プロットの傾きと切片から C'_H と b を求めた。また、解析には、 $a_w \leq 0.33$ の水分収着等温線の領域を用いた [22]。Fig. 4 には、その解析結果を示す。その結果、すべての試料において $R^2=0.9$ 以上の良好な直線を得ることができ、その直線プロットの傾きと切片から C'_H 、 b を求めることができた。

Table. 1 に、このようにして求めた各試料の C'_H 、 b 、 k_d の値を示す。 C'_H は、ボールミル処理時間に対し徐々に減少する傾向を示し、 C'_H の減少はボールミル処理過程が米粉の吸湿性を低下させることを明確とした。また、 k_d の値をみるとボールミル処理時間が長くなるにつれて増加する傾向を示した。一方で、 b の値をみるとばらつく傾向がみられたが、ガスや蒸気分子を収着する多くの非晶質状高分子系において、 b を精度よく求めることは難しいことが先行研究により指摘されていることから [39]、本研究において k_d と b についての議論は行わないこととした。

MaCaig らは、ガラス状ポリアリレートフィルム of 物理的エージングを行い、水分透過性について調べている [40, 41]。また、Kim らは $25^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ で物理的エージングを施した非晶質澱粉の水分透過性実験で、エージング時間が増加するとともに水分透過性が減少することを報告しており、澱粉の水分透過性の減少は、エ

ンタルピー緩和の進行に伴い、自由体積が減少したためだと推論している [42]。彼らの結論に基づくと、本研究においてボールミル処理した米粉の C'_H が減少したという結果は自由体積の減少のためとも理解することができるが、 C'_H の減少はおそらく水分子によって移動する水酸基がわずかではあるが水分子と相互作用し水分が収着する部位を放出するため、ボールミル処理により C'_H が減少するようにみえるのではないかと推測している [32]。

Fig. 5 に、各試料の C'_H と ΔH の関係を示す。その結果、米粉において ΔH と C'_H は直線関係を示した。これは、米粉のボールミル処理によるエンタルピー緩和の増加に伴い水分収着性が低下することを意味し、先行研究と同様の傾向を示したことから、米粉への適応も可能となったことが示唆された。

Hachiska らは、ポリビニリデンの物理的エージング処理を行い、エージング処理時間の増加に伴い非晶化されたポリビニリデンのペネトラントの水分収着能が減少したと報告している。彼らは、非晶質ポリビニリデンの ΔH と CO_2 吸着から決定された C'_H について調べ、両者には直線関係がみられることを確認したことから、ポリビニリデンのペネトラントの水分収着能の低下は、物理的エージング処理の進行に伴い ΔH が増加し、ポリビニリデンの自由体積が減少したためだと報告している [43]。 ΔH の増加による C'_H の減少が非晶質化した高分子に共通した特徴とすれば、天然高分子である澱粉が同様の傾向を示したことは、合成高分子に関する先行研究とは矛盾しないと考える。また、本研究で得られた ΔH と C'_H の間で直線関係がみられたことから、ボールミル処理米粉の ΔH の測定から C'_H の予測が可能となった。

以上、本研究により、ボールミル処理により米粉の

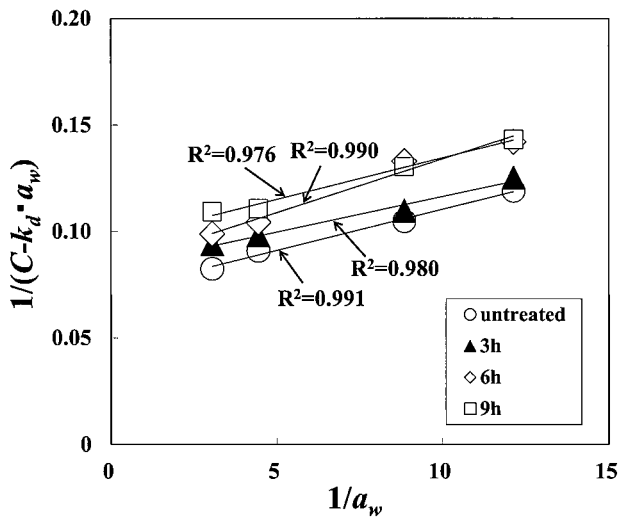


Fig. 4 An example of linearizing plot of Eq. (4) for untreated rice flour and ball milled rice flour.

Table 1 Change of parameters in the dual mode sorption model equation Eq. (4), for ball-milled rice flour.

treating time [hr]	C'_H [%]	b [atm ⁻¹]	k_d [cm ³ g ⁻¹]
0	16.2	12.6	10.0
3	12.7	20.7	14.0
6	11.8	17.2	16.0
9	10.8	22.1	16.0

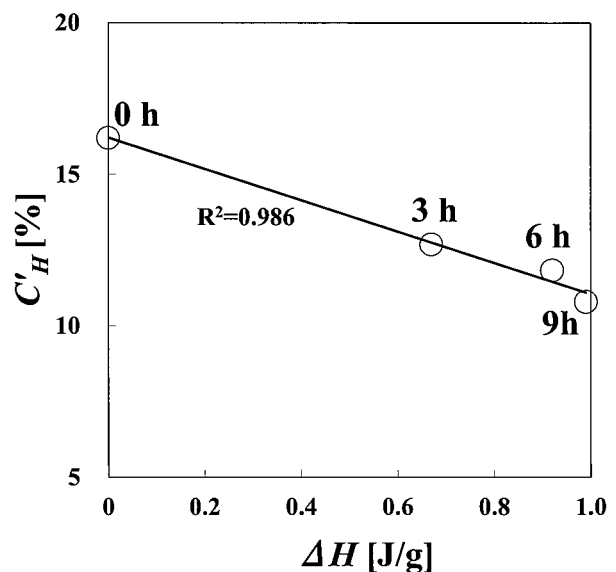


Fig. 5 C'_H vs. ΔH plot for ball milled rice flour.

吸湿特性を改善できることを確認したことから、今後新たな物理化学的特性を有する米粉の作成が期待される。

4. 結 論

未処理米粉において、X線回折測定で観察された結晶性を示す回折曲線は、ボールミル処理時間の増加に伴いピークが消失する傾向を示し、ボールミル処理9時間でほぼ完全な非晶質状態を示した。また、米粉のエンタルピー緩和量 (ΔH) は処理時間の増加とともに増加する傾向を示した。一方、単分子層収着が飽和したときの収着量を示す C'_H は、処理時間に伴い減少傾向を示した。さらに、先行研究と同様に、 ΔH と C'_H には直線関係がみられることが示唆されたことから、米粉の C'_H の減少は、エンタルピー緩和を導くボールミル処理による物理的処理の結果として得られたものと考えられ、米粉への適応が可能なが示唆された。したがって、本研究により、ボールミル処理が米粉の吸湿特性を改善させ、ボールミル処理機が大きくなって同様の物理化学的特性を有する米粉を作成できる可能性が見出された。

引 用 文 献

- 1) P. Ngamnikom, S. Songsermpong; The effects of freeze, dry, and wet grinding processes on rice flour properties and their energy consumption, *J. Food Eng.*, **104**, 632-638 (2011).
- 2) E. Arai; "Trends in new rice and rice flour processing technology for expanding rice consumption" (in Japanese) *Japan J. Integr. Stud. Diet. Habits*, **22**, 207-212 (2011).
- 3) K. Yoza, M. Okabe, J. Shima, "Present state and issues of rice powder utilization: rice bread" (in Japanese), *J. Jpn Soc. Food Sci. Tech.* **55**, 444-454 (2008).
- 4) T. Fujii, M. Shoji; "The fine structure of rice-starch" (in Japanese), *Jap J. Appl. Glycosci.* **2**, 92-96 (2012).
- 5) T. Takahashi, M. Miura, S. Kobayashi, "Elucidation of the modified cooking and processing suitability of rice flour by heat treatment" (in Japanese), *Bull. Akita Research Inst. of Food and Brewing*, **8**, 1-6 (2006).
- 6) T. Takahashi, K. Shinoda, M. Miura, Z. Jin, S. Kobayashi, "Effect of heat treatment on physicochemical properties of rice flour (Utilization for cooking and food processing of heat-treated rice flour part I" (in Japanese), *J. Jpn Soc. Food Sci. Tech.*, **49**, 757-764 (2002).
- 7) T. Yamada, S. Tamaki, S. M. Hisamatsu, K. Teranishi; Molecular change of starch granule with physical treatment potato starch by ball mill treatment. *Spec. Publ. R. Soc. Chem.*, **205**, 59-67 (1997).
- 8) R. Stute, R. W. Klingler, S. Boguslawski, M. N. Eshtiaghi, D. Knorr; Effect of high pressure treatment on starches, *Starch*, **48**, 399-408 (1996).
- 9) T. Kuge, S. Kitamura; Annealing of starch granules, *Starch Sci.*, **32**, 65-83 (1985).
- 10) A. Yamamoto, K. Shirakawa; Annealing of long-term stored rice grains improves gelatinization properties, *Cereal Chem.*, **76**, 646-649 (1999).
- 11) S. Hagiwara, K. Esaki, S. Kitamura, T. Kuge; "Observation by photomicroscopic and X-ray Diffraction Method of Heat-Moisture Treatment on Starch Granules" (in Japanese), *J. Jpn Soc. Starch Sci.*, **38**, 241-247 (1991).
- 12) L. Sair; Heat-Moisture Treatment of Starch, *Cereal Chem.*, **44**, 8-26 (1967).
- 13) G. Lewandwicz, T. Jankowski, J. Fornal; Effect of microwave radiation on physicochemical properties and structure of cereal starches, *Carbohydr. Polym.*, **42**, 193-199 (2000).
- 14) J. R. Bryant, S. R. Kadan, T. E. Campana, T. B. Vinyard, D. Bpykin; Functional and digestive characteristics of extruded rice flour, *Cereal Chem.*, **78**, 131-137 (2001).
- 15) M. S. Hossen, I. Sotome, M. Takkenaka, S. Isobe, M. Nakajima, N. Shimizu, H. Okadome, Ultra-fine Pulverization of rice: effects on hydration properties and enzymatic hydrolysis, *Jpn J. Food. Eng.*, **14**, 37-46 (2013).
- 16) Y. Okamoto, K. Matsuno, A. Tsumura, S. Terano, "The study of estimating rice flour content in rice bread" (in Japanese), *J. Integr. Stud. Diet. Hobits*, **22**, 41-48 (2011).
- 17) A. Watanuki, Y. Hara, E. Arai, "Effect of Weakly Electrolyzed Water on the Physical Properties" (in Japanese), *Jpn J. Cook Sci.*, **37**, 352-359 (2004).
- 18) A. Marti, R. Caramanico, G. Bottega, M. A. Pagani; Cooking behavior of rice pasta: Effect of thermal treatments and extrusion conditions, *LWT - Food Sci. Tech.*, **54**, 229-235 (2003).
- 19) S. Cham, Supawadee, P. Suwannaporn; Effect of hydrothermal treatment of rice flour on various rice noodles quality, *J. Cereal Sci.*, **51**, 284-291 (2010).
- 20) Y. J. Kim, T. Suzuki, T. Hagiwara, I. Yamaji, R. Takai; Enthalpy relaxation and glass to rubber transition of amorphous potato starch formed by ball-milling. *Carbohydr. Polym.*, **46**, 1-6 (2001).
- 21) Y. J. Kim, T. Suzuki, Y. Matsui, C. Pradistsuwanna, R. Takai; Water sorption for amorphous starch and structural relaxation by ball milling. *Jpn J. Food Eng.*, **2**, 121-125 (2001).
- 22) M. Anzai, T. Hagiwara, M. Watanabe, J. Komiyama, T. Suzuki; Relationship between enthalpy relaxation and water sorption of ball-milled potato starch, *J. Food Eng.*, **104**, 43-48, (2011).
- 23) T. Takahashi, N. Shimizu, K. I. B. Fujiu, "Pulverization of rice by ultracentrifuge cryomilling and microstructure of various pulverized rice" (in Japanese) *Jpn J. Food Eng.*, **14**, 59-67

- (2013).
- 24) M. Anzai, M. Watanabe, T. Suzuki, "Water sorption of corn starch/disaccharide amorphous mixtures and crystallization of disaccharides" (in Japanese), *Jpn J. Food. Eng.*, **14**, 59-67 (2013).
- 25) Morrison, W. R., Tester, R. F.; Properties of damaged starch granules. IV. Composition of ball-milled wheat starches and of fraction obtained on hydration. *J. Cereal Sci.*, **20**, 69-77 (1994a).
- 26) W. R. Morrison, R. F. Tester, M. J. Gidley; Properties of damaged starch granules. II. Crystallinity, molecular order and gelatinization of ball-milled wheat and maize starches. *J. Cereal Sci.*, **19**, 209-217 (1994b).
- 27) S. Tamaki, M. Hisamatsu, K. Teranishi, T. Yamada; Structural Change of Wheat Starch Granule by Ball-mill Treatment, *Jpn J. Appl. Glycosci.*, **44**, 505-513 (1997).
- 28) R. C. Hoseney; "Phase/State Transitions in Foods: Chemical, Structural and Rheological Changes" M. A. Rao, R. W. Hartel ed. Marcel Dekker, 1998, p. 95.
- 29) K. Kainuma, D. French; Naegeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. II. Role of water in crystallization of B-starch, *Biopolym.*, **11**, 2241-2251 (1972).
- 30) R. S. Stein, R. E. Rundle; On the nature of the interaction between starch and iodine *J. Chem. Phys.*, **16**, 195-207 (1948).
- 31) A. F. Devi, K. Fibrianto, P. J. Torley, B. Bhandari, B.; Physical properties of cryomilled rice starch, *J. Cereal Sci.*, **49**, 278-284 (2009).
- 32) G. Williams, D. C. Watts; Non-symmetrical dielectric Behaviour arising from a simple empirical decay function, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80-85 (1970).
- 33) D. Kiburn, J. Claude, T. Schewizer, A. Alam. J. Ubbink; Carbohydrate polymers in amorphous states: an integrated thermodynamic and nanostructural investigation, *Biomacromolecules*, **6**, 864-879 (2005).
- 34) H. J. Thiewes, P. A. M. Steenken; The glass transition and the sub-T_g endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content, *Carbohydr. Polym.*, **32**, 123-130 (1997).
- 35) Y. Miura, "Thermal analysis on gelatinization and retrogradation of starch" (in Japanese), *Bull. of Univ.*, **53**, 79-87 (2003).
- 36) J. Alder, P. M. Baldwin, C. D. Melia; Starch damage. Part. 2 Type of damage in ball-milled potato starch, upon hydration observed by confocal microscopy. *Starch*, **46**, 252-256 (1994).
- 37) E. D. Strange, C. I. Onwulata; Effects of particle size on the water sorption properties of cereal fiber, *J. Food Qual.*, **25**, 63-73 (2002).
- 38) J. Komiyama, T. Ijima; Diffusion of monoanionic dyed in Nylon. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1464-1476 (1974).
- 39) W. J. Koros, D. R. Paul, G. S. Huvar; Energetics of gas sorption in glassy polymers, *Polymer*, **20**, 956-960 (1979).
- 40) M. S. MaCaig, D. R. Paul; Effect of UV crosslinking and physical aging on the gas permeability of thin glassy polyarylate film. *Polymer*, **40**, 7209-7225 (1999).
- 41) M. S. MaCaig, D. R. Paul; Effect of film thickness on the change in gas permeability of a glassy polyarylate aging. Part II. Experimental observations, *Polymer*, **41**, 629-637 (2000).
- 42) Y. J. Kim, T. Hagiwara, K. Kawai, T. Suzuki, R. Takai; Kinetic process of enthalpy relaxation of glassy starch and effect of physical aging upon its water vapor permeability, *Carbohydr. Polym.*, **53**, 289-296 (2003).
- 43) Hachisuka, H., Tsujita, Y., Takizawa, A., Kinoshita, T.; CO₂ sorption properties and enthalpy relaxation in alternating copoly (vinylidene cyanide-vinyl acetate). *Polymer*, **29**, 2050-2055 (1988).

要 旨

本研究では、ボールミル処理により形成される非晶質米粉の吸湿性の低下について検討した。ボールミル処理は、部分結晶状態の澱粉を非晶質状態へと転換させ、引き続き処理によりエンタルピー緩和を促進させること、澱粉の吸湿性の低下をもたらすことが先行研究により報告されている。しかしながら、これまでの先行研究においては、澱粉の非晶質化までにおよそ20時間を要しており、容器の大きさが小さかったことから実生産には向かなかった。

本研究では、先行研究よりも処理量の大きなボールミル機を用いて米粉を作成した。各試料の結晶性の確認は、X線回折測定を用いて行った。また、エンタルピー緩和量 (ΔH) を、示差走査型熱量計 (DSC) を用いて測定を行った。さらに、米粉の25°Cにおける水分収着等温線を簡易デシゲータ法にて測定し二元収着モデル式で解析を行い、これらの各測定から米粉の物理化学特性を評価した。

その結果、先行研究と同様に、米粉のエンタルピー緩和量はボールミル処理時間の増加とともに増加する傾向を示し、一方で、単分子層収着が飽和したときの収着量を示す C'_H は、処理時間に伴い低下する傾向を示したことから、本研究によりボールミル処理は米粉の吸湿特性を改善させ、ボールミル処理機が大きくなっても同様の物理化学的特性を有する米粉を作成できる可能性が見出された。