

## ボールミル処理によるポテトスターチの安息角の変化

## Change in Angle of Repose of Potato Starch during Ball-Milling

鈴木 徹<sup>a</sup>, 金 有珍<sup>a</sup>, 伊藤 裕<sup>b</sup>, 高井 陸雄<sup>a</sup>

Toru Suzuki, Yu Jin Kim, Yu Ito, Rikuo Takai

Received 20 February 2002 ; Accepted 2 April 2002

Change in angle of repose of potato starch during ball milling was measured as an indicator of the flowability. The effects of ball milling on the moisture content, the particle size distribution, the specific surface area, the bulk density and the particle morphology are studied in order to understand the milling mechanism. As a result, it was found that the angle of repose of potato starch decreased from 52° to 35° by the ball milling, showing higher flowability. The investigation for the effects of ball milling on the physical properties suggested that ball milling of potato starch leads to the aggregation of particles, which results in a decrease in the bulk density. It was concluded that such effect might be a major factor of the reduction in the angle of repose of potato starch by ball milling.

**Keywords :** Angle of repose, Bulk density, Particle size distribution, Potato starch, Ball milling

## 1. 緒 言

ポテトスターチは、食品素材としてのみならず工業材料として多方面に使われている。このポテトスターチの粉体特性は他の粉体と異なり、時としてハンドリングの難しさを呈する。その一つに、粉粒体としての付着性が高く、かつ流動性が非常に悪いと、計量装置、ホッパーなどの供給装置の中で閉塞を生じやすいといった問題がある。元来、ポテトスターチ単粒は約5 $\mu$ mから100 $\mu$ mの大きさを持つ回転楕円体のような形態で、その内部構造はアミロース、アミロペクチン分子が折りたたまれたスタッキング構造をとっているとされる<sup>1)</sup>。このようなポテトスターチに機械的衝撃を与えると、メカノケミカルな作用により内部の構造が乱れることが古くから知られていた。工業的にはデンプン精製過程で機械的衝撃を受けたものを損傷デンプンと呼び、それらを避ける一方で、吸水性が良くなることから積極的に利用される面もあった。

しかしながら、そのメカニズム解明についての科学的なアプローチは多くなく、ボールミル処理をポテトスターチに施した場合、わずかな分子量の減少、結晶構造の消失、吸水性の向上などが起こることが報告されている程度であった<sup>2, 3)</sup>。筆者等の研究室では、メカノケミカルな物性改変によって新しい特性をもったスターチ創生を目指し、ボールミル処理によるポテトスターチの改質を試みてきた。その結果、長時間ボールミル処理したポテトスターチがガラス状態となっていること、またそれらが通常法「加水-加熱糊化-乾燥」によってできるガラス状スターチと異なる熱物性、水分吸着能を持つことを示してきた<sup>4, 5)</sup>。

本論文では、上記に関連してポテトスターチをボールミル処理した時、粉体としての流動性が著しく良くなる現象を見出したことから、安息角を測定することで定量的にその効果を示し報告するとともに、その原因について、形態、粒度、かさ密度、表面構造等の評価から検討を行った。

## 2. 実 験

試料にはホクレン農業協同組合・根室澱粉工場製のポテトスターチを、特に分級、精製せずに実験に供した。粒度はおおよそ10~90 $\mu$ m、水分18~20%（ドライベース）とされるが、詳しくは以降の実験で詳細に決定した。

a 東京水産大学 食品生産学科  
(〒108-8477 東京都港区港南4-5-7) TEL 03-5463-0623  
Department of Food Science and Technology, Tokyo  
University of Fisheries  
(4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo 108-8477)  
b 森永乳業株式会社 分析センター  
(〒228-8583 神奈川県座間市東原5-1-83) TEL 046-252-3080  
Morinaga Milk Industry Co., LTD.  
(1-83, 5-chome, Higashihara, Zama, Kanagawa 228-8583)

## 2.1 ボールミル処理

ボールミルには、ポットミルを用いた。内径90mm、長さ90mmのステンレス製円筒容器内に、直径10mmのステンレス球を297g充填し、その中に10gの試料を入れ、回転数90rpmで処理を行った。この条件は、通常ボールミル粉碎処理の際に効率的であると推奨される充填条件を参考に決定された。操作条件によってポテトスターチに与える影響が異なることが予測されるが、今回は上記条件を固定し、処理時間のみの影響について検討することとした。流動性の評価、水分含量の測定には、ボールミル処理時間を5、10、15・・・時間（最高50時間）と設定し、それぞれの時間処理した試料をミルから取り出し評価した。粒度分布、比表面積測定には、そのうち0、20、50時間処理した試料を用いた。また、形態観察及びかさ密度測定用試料は、同操作条件で1、2、4、17、47時間処理した試料について行った。

なお、全ての操作処理は室温で行った。操作中、ポテトスターチのミル処理による温度上昇は高々5℃程度であった。

## 2.2 安息角の測定

粉体の安息角は、内部摩擦、付着力といった因子によって影響され、流動性の簡易な目安となるため本研究では安息角の大小を調べた。安息角は測定器形状、寸法によって得られる結果が異なり、その絶対値で比較することは無意味であるが、同一の装置によって得られた数値で比較することは相対的な比較となりうる。本研究では、かかる見地から、注入法と呼ばれる方法を用いた。すなわち、ベース径60mmの円盤中心上方部に150mmの位置にロート出口（内径10mm）を垂直に固定設置し、そこからポテトスターチを流下させたときにできる山の傾斜から安息角を求めた。なお、ロート内部の閉塞を防ぐ目的で、ロートへの試料の供給は目の粗いふるいを通しながら、徐々に落下させた。

## 2.3 水分含量

前述の安息角測定に使った試料それぞれを所定質量とり、直ちに110℃乾燥器内で最終平衡質量まで乾燥し、これを絶乾質量とした。乾燥前の質量と絶乾質量の差を水分含量とし、絶乾質量に対する割合で表した。

## 2.4 粒子径分析

20、38、45、53、63、75、106 $\mu\text{m}$ 、7種の日開きの標準ふるいを多段重ね、セイシン企業（株）製ギルソニックGA-1にセットし、800rpm程度のバイブレー

ションにて分級操作を行った。30分ごとに各ふるい上残留量を調べ、その後、ふるい目詰まりを解消後、再度上記の操作を繰り返した。各ふるい上質量の変化が無視できるようになった時点の値から粒子径分布を求めた。

## 2.5 比表面積

窒素吸着法によってBET単分子層吸着量から比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）を求めた。なお吸着測定、データ解析にはマイクロメリティクス社製アキュソープ2100、及び同ソフトウエアを用いた。

## 2.6 形態観察

形態の観察には走査型電子顕微鏡（日立製S-4000）を用い、各ボールミル処理時間後の試料の代表的形態をポラロイド写真にて記録した。

## 2.7 かさ密度測定

前述したように、所定のボールミル処理を施した試料に対して、かさ密度の測定を行った。かさ密度の測定には、簡易な密充填法<sup>7)</sup>を用いた。すなわち、内径1cmのガラスシリンダに各試料サンプルを1g充填し、振動を十分与え、かさ高さが変化しなくなった時の体積をもって本研究ではかさ密度とした。

## 3. 結果及び考察

ボールミル処理による流動性の変化を安息角の変化としてFig. 1に示す。またFig. 1には、その試料の水分含量の値もプロットした。安息角は、未処理のポテトスターチで52°であったが、ボールミル時間とともに急激に減少し、およそ25時間前後で35°程度にまで達し、それ以降ほぼ一定になった。35°なる値は、絶対値として比較できないものの、文献<sup>8)</sup>に与えられている流動性の良い砂の値と近かった。また、見かけ上も明らかにサラサラした状態を呈し、ポテトスターチはボールミル処理によって流動性を増すといった結果が得られた。本研究では処理条件、すなわち、ポットサイズ、ボール及び試料の充填量、回転速度を一定として操作したため、ここで得られた時間的推移は単に目安に過ぎないと考えられ、決して最適な条件であったとはいえない。逆に、たまたま良い条件であった可能性も否定できない。しかしながら、ボールミル処理がポテトスターチの安息角を減少させるといった現象を初めて示したことに意義があると考えらる。

以降では、なぜ安息角が小さく流動性が良くなったのか、その原因について検討を加える。まず、第一に考えられる影響として、ボールミル処理中の乾燥があ

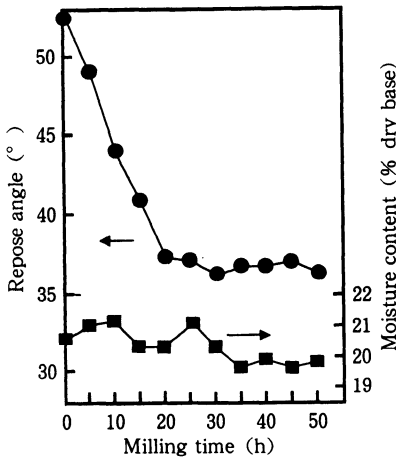


Fig. 1 Repose angle and moisture content of potato starch after milling of various hours

る。一般に、ポテトスターチのような吸湿性試料の場合に得られる安息角は、内部摩擦力と付着性の総合された結果であるとされ<sup>7)</sup>、吸湿が大きいと付着力が増し、安息角は非常に大きくなり内部摩擦係数を反映しなくなる。しかしながら、これに関してはFig. 1にみられるように、ミル処理中、水分の変化はほとんど無視できることが判明した。よって、乾燥による付着性減少は安息角減少の原因ではないことが明らかとなった。

次に、内部摩擦に与える影響を物理的側面から検討するための情報として、粒子径分布、比表面積、形態、かさ密度の変化を調べた結果をFigs. 2~5に示す。Fig. 2にみられるように、粒子径分布は、20時間処理試料では未処理に比べて20 $\mu$ m以下、及び20~38 $\mu$ mの小さい粒子径をもつ粒子の質量比率が若干減少し、38~45 $\mu$ mの中間サイズの粒子径の質量比が増加していた。さらに、50時間処理試料ではその傾向が顕著に表れ、38~45 $\mu$ mの間にある中間粒子径の粒子が最も大きな割合を占めていた。安息角は、粒子径の分布が広いほど小さく、また平均粒子径が大きくなる程、大となるとされている<sup>7)</sup>。本研究結果では、Fig. 2にみられるように、ボールミル処理によって粒子径分布の幅は狭くなる傾向にあったことから、安息角は大きくなる方向に働くはずである。さらに、ボールミルによって粒子径分布が大きな方向にシフトすることから判断すると、上記の説<sup>7)</sup>に従えば安息角がまた大となる方向に作用すると考えられる。しかしながら、前述したようにポテトスターチの安息

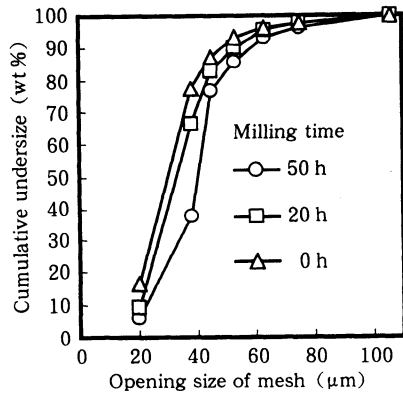


Fig. 2 Cumulative undersize distribution of potato starch before and after ball milling

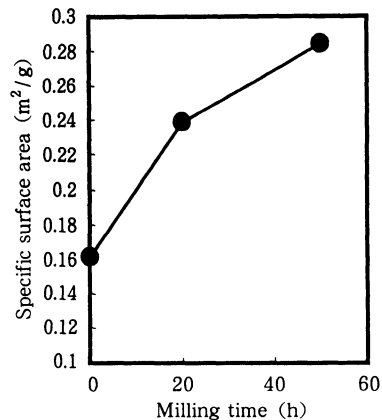
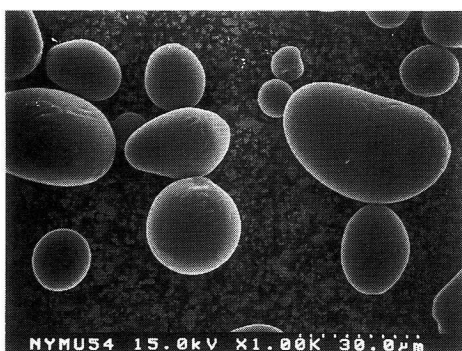
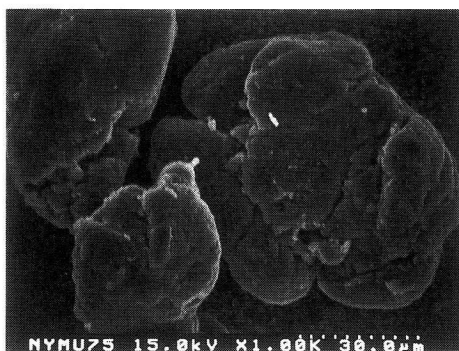


Fig. 3 Change of specific surface area for potato starch during ball milling

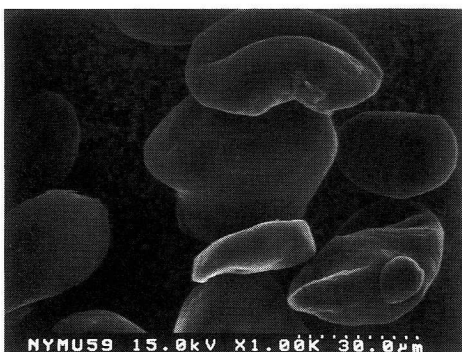
角はボールミルによって明らかな減少を示した。このように、粒子径分布の変化と、ボールミルによる安息角の減少傾向との相関は、一般に知られている関係と一致しなかった。また、それら時間的推移の食い違いにも疑問が残る。すなわち、安息角の変化はミル20時間まで急激に変化し、その後一定になるのに対して (Fig. 1)、粒子径分布は20時間までほとんど変化無く、その後50時間までの間で大きく変化するなど矛盾した結果が得られている。この点からも、ボールミルによる粒子径分布及び大きさの変化は、安息角に直接的には影響を及ぼさないと考えられる。その理由として、既往の安息角-粒径に関する研究<sup>7)</sup>で扱っている粉粒体の粒子径が本研究で扱っている粒子径より著しく大きいために、粒子径が安息角に寄与するメカニズムが異なっているとも考えられる。



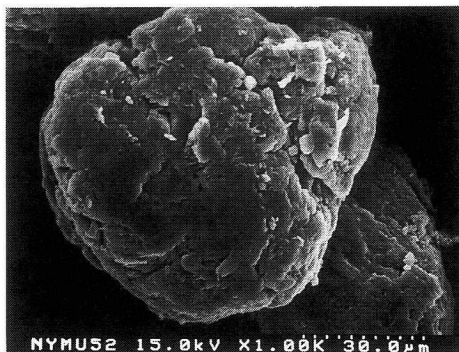
A) After 0 hours milling, i.e. original potato starch



C) After 17 hours milling



B) After 4 hours milling



D) After 45 hours milling

Fig. 4 SEM Photographs of potato starch before and after ball milling

Fig. 3 によると、窒素吸着法で求めた比表面積はボールミル時間によって若干の増加が見られたが、大きな変化といえない。また、その絶対値は非常に小さく、分子レベルで見た場合、荒れた表面構造とはなっていないことが推察できる。元来、粉碎によって粒子が細かくなるとすると、数倍以上の比表面積の増加が見込めるはずである。よって粒子径分布の変化とあわせて考慮すると、ポテトスターチに対してはボールミル本来の粉碎効果は見られず、むしろ凝集が生じていると推察される。このことは、Fig. 4 に示す粉粒体の形態観察結果からも明らかである。未処理では滑らかな表面を示しているが、処理時間が進むにつれ変形が大きくなり、次第に大きな粒子に小さな粒が多数押しつぶされて付着している様子がうかがえる。近年、安息角と粒子表面のフラクタル次元との間に正の相関があることが報告されている<sup>8)</sup>。本研究では、表面の粗さについてフラクタル的定量化まで言及しなかったが、ボールミル処理によって凝集化とともに、表面粗さは明らかに増大しており、単一粒子の形態をフラクタル的にみた場合、その次元は大きくなり、安息角も

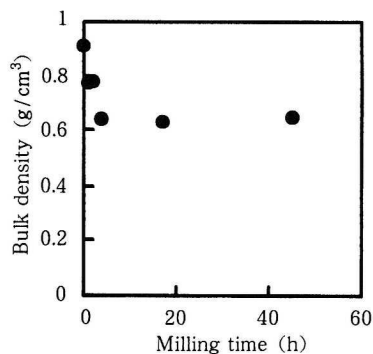


Fig. 5 Change of bulk density for potato starch during ball milling

大きくなると予測される。にもかかわらず、安息角は減少する傾向を示していた。このことは、安息角は単一粒子の形態だけでは、決まらないことを示唆している。

Fig. 5 は、かさ密度のミル時間による変化を示すが、ミルの初期に急激なかさ密度の減少が起き、10時間以後では一定となった。おそらく、ミルによる衝

撃によって粒子のわずかな変形が生じ、それがかさ密度、安息角双方に影響をもたらしたと考えられる。既往の研究において、安息角と空隙率が正の相関をもつことが報告されている<sup>7)</sup>。かさ密度の減少は、空隙率の増加と対応し、粒子同士の接触点の減少を意味し、内部摩擦の減少をもたらすのであろう。その結果、安息角が小さくなったものと考えられる。いずれにせよ、ポテトスターチのボールミルによるかさ密度の減少が、安息角の減少と最も良く相関していた。また、ボールミル処理の間における安息角の変化とかさ密度の変化は、いずれもミル処理初期の間に起こっている点でも共通メカニズムが作用していると考えられる。

以上のことから判断すると、ボールミル処理による安息角の減少は、ボールミルの初期における粒子の変形等により、かさ密度の減少を伴って起こると推察できる。また、ボールミル処理時には、20時間以上で

付着凝集し、粒子径分布が変化することも観察されたが、その現象自体は安息角の変化には大きく関係しないといえる。

#### 4. 結 論

- 1) ボールミル処理によってポテトスターチの流動性が著しく上昇することが見出され、安息角で評価した場合52°から約25時間処理で35°まで減少し、その後変化は見られなかった。
- 2) ポテトスターチに対するボールミル処理では、粉碎は起こらず、粒子の変形凝集が進むことが明らかにされた。
- 3) ボールミル処理によって、ポテトスターチのかさ密度が安息角と平行して減少した。この減少は、ボールミルによるポテトスターチ粒子の変形によるものと推察される。

#### References

- 1) Donald, A. M., T. A. Waigh, P. J. Jenkins, M. J. Gidley, M. Debet and A. Smith: "Internal Structure of Starch Granules Revealed by Scattering Study, in Starch-Structure and Function ed. by Frazier J. et al.", pp. 172-179, The Royal Society Chemistry (1997)
- 2) Zobel, H. F.: "Starch Crystal Transformation and Their Industrial Importance", *Starch*, **40**, 1-7 (1988)
- 3) Yamada, T., S. Tamaki, M. Hisamatsu and K. Teranishi: "Molecular Change of Starch Granule with Physical Treatment of Potato Starch by Ball-milled Treatment, in Starch-Structure and Function ed. by Frazier J. et al.", pp. 59-67, The Royal Society Chemistry (1997)
- 4) Kim, Y. J., T. Suzuki, T. Hagiwara, I. Yamaji and R. Takai: "Enthalpy Relaxation and Glass-rubber Transition of Amorphous Potato Starch Formed by Ball-milling", *Carbohydrate. Polymers*, **46**, 1-6 (2001)
- 5) Kim, Y. J., T. Suzuki, Y. Matsui, C. Pradistsuwanna and R. Takai: "Water Sorption for Amorphous Starch and Structural Relaxation by Ball Milling", *Japan J. Food Engineering*, **2**, 121-125 (2001)
- 6) "Funtai Bussei Zusetsu", p. 142, ed. by Funtai kougaku kenkyuukai and Nihon funtai kougyoukai (1975)
- 7) "Funtai Kougaku Handobukku", pp. 88-105, ed. by Iinoya, K, Asakura Shoten (1965)
- 8) Sato, T. and Y. Nomura: "Fractal Dimension of Particle Surface Geometry as a Measure of Surface Roughness and its Relationship to Angle of Repose", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **36**, 174-178 (1999)