

2021B1883

BL14B2

加湿乾燥条件の異なる固形化粉ミルク構造の X 線 CT での数値化 Quantification of Compressed Baby Milk Powder Structure under Different Humidifying and Drying Conditions using X-ray CT

羽生 圭吾^a, 小井 ひかり^a, 市村 武文^a, 山川 忠則^a, 田村 明^a,
大崎 雄介^b, 日高 将文^b, 原田 昌彦^b
Keigo Hanyu^a, Hikari Koi^a, Takefumi Ichimura^a, Tadanori Yamakawa^a, Akira Tamura^a,
Yusuke Osaki^b, Masafumi Hidaka^b, Masahiko Harata^b

^a(株)明治, ^b東北大学
^aMeiji Co., Ltd., ^bTohoku University

大型放射光施設 SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて、加湿乾燥条件の異なる固形化粉ミルクについて X 線 CT での構造観察を行い、内部の構造的特徴を可視化した。その結果より、成形物内部の粉体層と空気層の境界面を詳細に捉えられることを確認した。これにより加湿乾燥過程および条件における成形体内部構造の差異を数値化することができ、製法や製品の評価および改善に利用することができると思われる。

キーワード： 比表面積、マーチングキューブ法、過熱水蒸気

背景と研究目的：

不均質な食品を詳細に構造観察することは、食品の製法や製品そのものを評価し、よりニーズに合った製品特性に制御するために極めて重要である。他方で、顕微鏡などによって内部構造を観察するためには、組織を着色、切除、破断などする必要があるため、処理方法によってその組織が変化してしまうという課題があった。そこで、放射光の技術を利用し、可能な限り非破壊での食品構造の観察について検討を行った。

固形化粉ミルクとは、粉ミルクを圧縮成形によって固形化することで、持ち運び性を向上し、秤量の手間を削減した製品である。この固形化粉ミルクは、一般的な良く溶ける圧縮成形物と異なり、崩壊剤などの賦形剤を添加できないという課題があり、その製法に加湿乾燥法が利用されている[1-3]。加湿乾燥法とは、高空隙の圧縮成形物を水蒸気にさらすことで、粉同士の液架橋による外殻の形成とともに、原料乳糖の結晶化を促し硬化させることで、輸送に耐えうる製品を製造する手法である。付与された余分な水分については、乾燥工程にて除去される。ここで、外殻の形成による導水の阻害よりも、成形体全体の高い空隙率による導水の促進の影響が大きく、結果として加湿乾燥後も高い溶解性が維持される。近年では、100 °C 以上の高温での過熱水蒸気を利用した加湿乾燥法などが開発されている[4]一方、それによって得られる製品の構造についての分析は研究途上である。このため、製品特性を数値化および制御できているとは言えず、製品品質を管理する上では不十分であった。

そこで、本研究では大型放射光施設 SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて、加湿乾燥条件の異なる固形化粉ミルクのサンプルについて X 線を用いた CT での構造観察を行い、食品内部の構造的特徴を数値化することを目的とした。

実験：

市販の粉ミルクを原料粉体に用いた。試料 177 mg を直径 6 mm 厚み 9 mm 下杵速度 12 mm/s で圧縮成形した。得られた成形物を温度、湿度および時間を変化させて加湿させたのち、加湿前と同じ重量になるまで加湿時の温度と等しい温度で乾燥させた。試料の加湿工程の条件と破壊硬度の関係を下表にまとめた(表 1)。

表 1. 試料の加湿工程の条件および破壊硬度

	温度 [°C]	時間 [s]	湿度 [kg/kg(DA)]	破壊硬度 [N]	引張強度 [kPa]
sample 1	180	5	0.25	20	231
sample 2	180	10	0.25	30	346
sample 3	180	20	0.25	50	577
sample 4	75	20	0.25	30	346
sample 5	300	5	0.37	30	346

破壊硬度とは圧縮成形物を側面から押して破壊した時の治具に掛かるピークの力[N]である。破壊硬度は圧縮成形錠剤などの評価で広く使われる特性値であるが、材料力学的な硬さの指標ではない。円柱錠剤(直径 D 、厚み t)の場合、破壊硬度 f を用いて圧縮成形物の見かけの引張強度 σ_y は(1)式のように算出することができる[5]。参考のため各錠剤の引張強度を表 1.に追記した。高空隙の粉体層を連続体として捉えていることもあり引張強度は大きくない。

$$\sigma_y = \frac{2f}{\pi Dt} \tag{1}$$

表 1 において、sample 1-3 は加湿時の温度および湿度が一定で時間 (5、10、20 s) の異なる試料、sample 2、4、5 については破壊硬度が等しく加湿時の温度 (75、180、300 °C) および湿度が異なる試料である。加湿乾燥処理後の試料について、円柱錠剤の中心軸が鉛直となるように BL14B2 の回転試料台に設置した。錠剤の中央近傍 (厚み 4.7 mm 範囲、水平面は錠剤の全領域) を単色 X 線 (照射波長 1.0 Å) を用いて撮像した。ここで入射光形状は縦 4.672 mm および横 11.68 mm の矩形となるようにし、検出器は AA40 と C4880-41S (浜松ホトニクス社製) を用いて、2.92 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ の透過像を取得した。カメラ長は 30 mm、露光時間は 250 ms、0-180°で方位角間隔は 0.2°(透過画像枚数 900 枚)とした。画像の再構成は filtered back-projection (FBP) 法に基づく再構成ソフトを用い、断層画像を得た。得られた断層画像を画像解析ソフト (ImageJ, NIH および Drishti, ANU Vizlab) を用いて二値化、可視化を行った。得られた二値化画像について、マーチングキューブ法[6]を用いて粉体層と空気層の境界面を構築し、粉体層の体積や表面積の情報を数値化した。本数値化については、著者らが開発した独自のプログラムコードを利用した。

結果および考察：

撮像結果の可視化の一例を図 1 に示した。同図の通り、成形物内部の粉体層と空気層の境界面を詳細に捉えることができた。また図 1a、b、c の通り、顆粒内部の空隙と粉体層間の空隙および加湿乾燥によって形成された外殻も捉えられていることが判る。

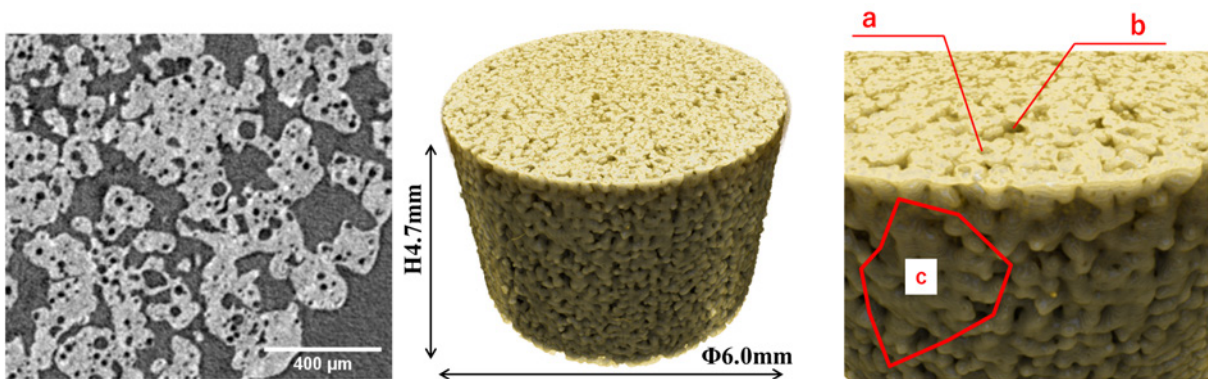


図 1. 撮像結果可視化の一例 (sample 1)

また、円柱錠剤の動径距離における粉体層の平均体積分率の分布を図 2 にまとめた。本数値は方位角 360°および高さ方向全撮像領域にて平均化しているため、円柱錠剤の外周から動径中心にいたる撮像範囲の全領域の数値傾向を示すものである。同図の通り、体積分率に関しては動径距離に固有の分布は無く、加湿乾燥の進行によっても変化していないことを確認した。

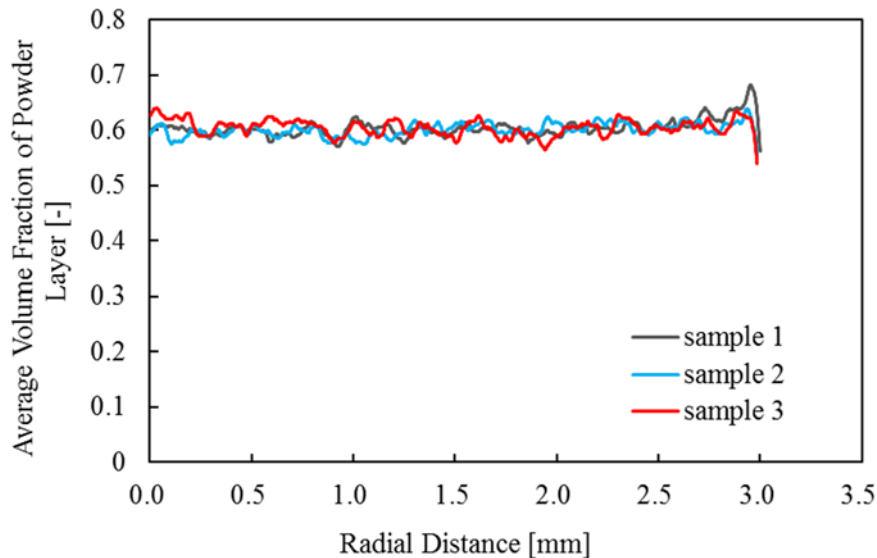


図 2. 動径距離における粉体層の平均体積分率の分布

同様に動径距離における比表面積の平均値の分布を図 3、4 に示した。比表面積の減少挙動を定量することは加湿乾燥法による液架橋と、それに伴う接触面の増加、成形体全体の見かけの強度の指標になるため、固形化粉ミルクの構造を評価する上で有用である[7]。図 3、4 には各領域における代表的な断層画像を合わせて示しているが、同図のように領域ごとに粒子の架橋構造が異なり、架橋が強く進行している領域においては、比表面積は小さくなることを確認している。

図 3 において、sample 1 の短時間の加湿条件では、動径距離 2 mm 程度の位置 (a) で変曲点が見られた (変曲点前後での近似直線を図に追記した)。加湿乾燥前の成形物の比表面積においては、このような変曲点が見られないことから、5 s で成形物の外周から約 1 mm 程度まで加湿による液架橋が進行したと考えられる。また図 3 より液架橋は加湿時間が長い条件では成形物の中心部まで進行していることが判る。また、成形物の外径近傍 2.5-3 mm 位置では加湿時間が長いほど比表面積が大きくなるという現象が見られた。本機序については、局所的な乳糖結晶量や水分量などの測定も含めて論ずる必要がある。

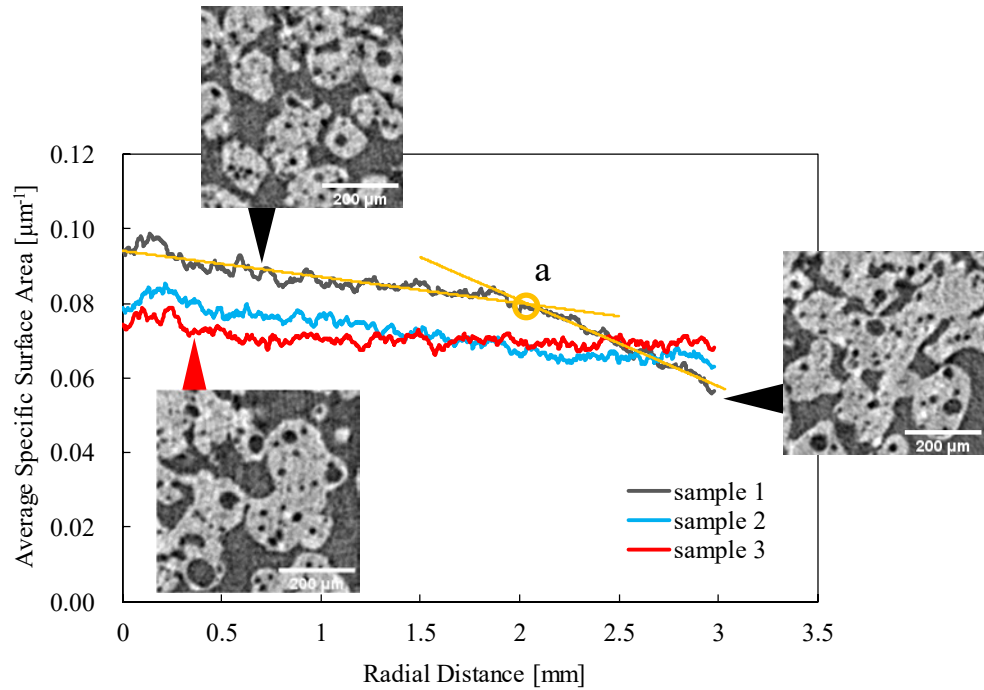


図 3. 動径距離における粉体層の平均比表面積の分布(加湿時間の影響)

図 4 より、それぞれの試料は同じ破壊硬度を有しているにもかかわらず、sample 4 のような低温低湿度長時間処理した試料については、他の条件に比べて成形物深部での比表面積が大きい (接触面積が少ない) ことが判った。これは、75 °C で処理した場合は、原料中のアモルファス乳糖の結晶が粉体層の内部に繊維状に生成され、粉体層自体の強度向上に寄与しているためと推察された。本機序の証明のためには X 線回折装置を用いた結晶性の評価を行っていく必要がある。他方で、過熱水蒸気を用いた 100 °C 以上の条件については、液架橋による構造的変化が内部まで強く進行する傾向があることが判った。すなわち、乳糖のガラス転移点近傍で結晶化を利用した低温での硬化と、過熱水蒸気による液架橋構造が伸展する高温での硬化ではその機序が異なることが示唆された。

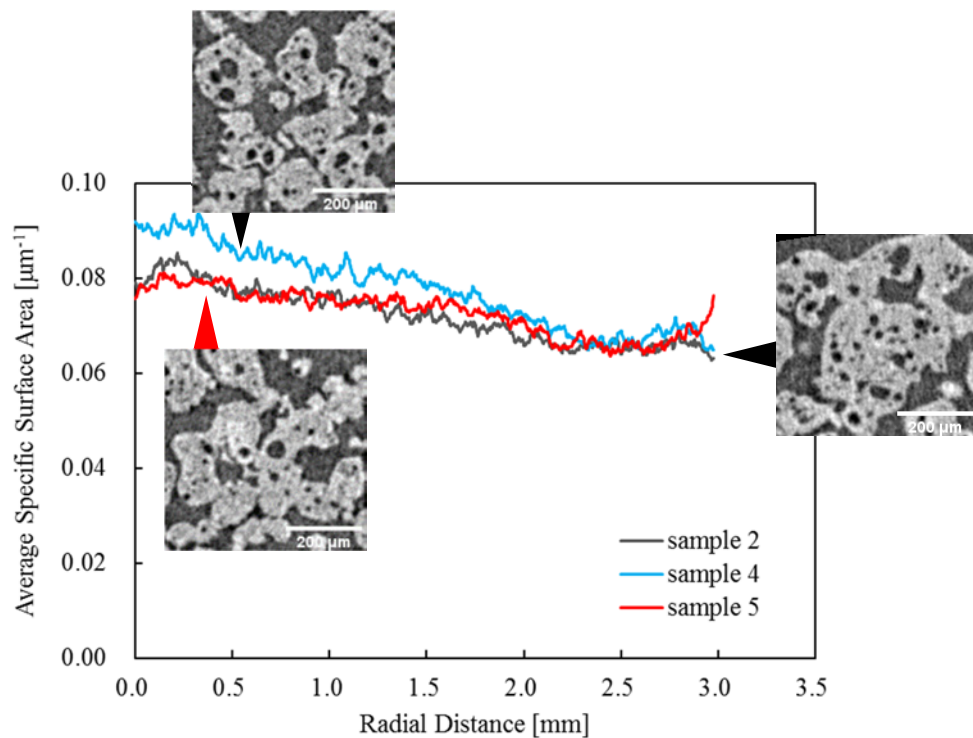


図 4. 動径距離における粉体層の平均比表面積の分布 (加湿温度および時間の影響)

まとめ：

放射光を用いて加湿乾燥条件の異なる固形化粉ミルクを撮像し、構造的特徴を数値化した。その結果、成形物内部の粉体層と空気層の境界面を詳細に捉えられることが判った。本撮像結果を用いることで、加湿乾燥における硬化現象を構造的な数値変化として捉えることが可能となった。このようにして、放射光を利用することで食品についても製法や製品を詳細に評価することが可能であり、これらをニーズに合わせて改善することで、次世代の食品のモノづくりに応用できると考えられる。

参考文献：

- [1] M. Shibata *et al.*, 薬剤学, **73**(2), 136 (2013).
- [2] M. Shibata *et al.*, *Yakugaku Zasshi*, **132**(11), 1317 (2012).
- [3] M. Shibata *et al.*, *Yakugaku Zasshi*, **131**(10), 1503 (2011).
- [4] A. Kato *et al.*, JP Patent 6972446 (2021).
- [5] 赤澤常雄, 土木学会誌, **29**(11), 777 (1943).
- [6] W. E. Lorensen, H. E. Cline, *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*, **21**(4), 163 (1987).
- [7] 神谷哲, 羽生圭吾, オレオサイエンス, **22**(2), 61 (2022).

(Received: March 22 2022; Accepted: May 19, 2022; Published: August 31, 2022)