

# マイクロビーズミルにおけるビーズ損耗メカニズム及び 損耗粉末の食に対する安全性検討

松 崎 晴 美\*・下 田 真\*\*

## Studies on Mechanism of Micro-beads Abrasion and Food-safety of Fine Particles Caused by Abrasion in a Micro-beads mill

Harumi MATSUZAKI\* and Makoto SHIMODA\*\*

### Abstract

The mechanism of micro-beads abrasion was studied by focusing attention on protrusions on the surface of micro-beads and the food-safety of fine particles caused by abrasion was studied by cytotoxicity test. As a result, it was shown that the micro-beads abrasion was caused by exfoliation of the protrusions from the beads surface, that the relation between the size of a protrusion and beads diameter was expressed by a straight line on a semilogarithmic graph and that the micro-beads manufactured of zirconia stabilized by yttria and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , respectively did not have cytotoxicity.

**Keywords** : micro-beads abrasion, food-safety, cytotoxicity test

### 1. 緒言

食品業界では、「健康志向」の高まりから、特定保健用食品が開発、販売され、マーケットは拡大している。また、既製品ばかりに頼らず、消費者自らが食材を微粉化したり加工したりといった新しいニーズが出始めてきている。

食材等を粉末化することにより、吸収率の向上、食感の改善、少ない量で効果を発揮するなど数々の利点がインターネット上に記述されている。また、パン、うどん等小麦粉製品の幾何学的特性と食感についての報告<sup>1)</sup>はあるが、食材微粉化の程度と食感との相関関係について

の系統的な報告は見られない。食感は製麺の仕方と深い関係がある<sup>1)</sup>が、素材の段階での微粉化の程度と食感との関係が見出せれば、製粉、製麺技術の効率化に役立つと同時に、新たな機能性食品の開発につながると考える。

既報<sup>2)</sup>では、食材をサブミクロン程度まで超微粉化した際の効果特性並びにサブミクロン化が可能な技術について調査し、また、その結果を基に、マイクロビーズミルを選定し、小麦粉の超微粉化についての基礎検討を実施した。また、小麦粉の電子顕微鏡画像及び粒度分布特性からサブミクロン化メカニズムを検討した。

本報では、マイクロビーズの損耗メカニズムとビーズ損耗粉末の食に対する安全性について報告する。

平成 21 年 12 月 14 日受理

\* 大学院工学研究科機械・生物化学工学専攻・教授

\*\* 富士通メディアデバイス株式会社

## 2. 実験装置と方法

### 2.1 カラ擦り試験

実験装置は、図 1 に示したものを、供試マイクロビーズはジルコニアビーズ（ビーズ径  $d_B=30、53、90\mu\text{m}$ ）を供試した。実験は、小

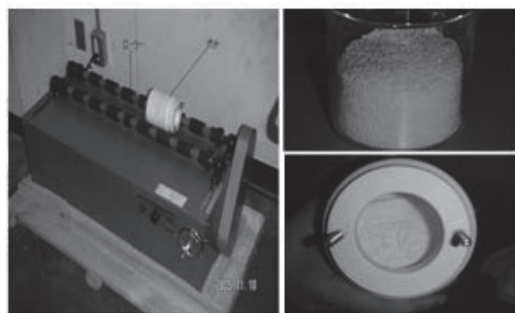


図 1 実験装置外観

麦粉を入れず、ビーズのみをポットに入れてカラ擦り試験を行った。条件は小麦粉充填量が  $0\text{m}\ell$  である以外は、表 1 に示したものと同一

表 1 供試ビーズ特性と実験条件

	組成	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	HV10	径 $d_B(\mu\text{m})$
①ジルコニア	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$	6	1300	30/53/90/200/500
②アルミナ	99.9% $\text{Al}_2\text{O}_3$	3.9	1800	1000/2000/5000
③シリコンナイトライド	90% $\text{Si}_3\text{N}_4$	3.2	1300	500/2000

- ・ ポット回転数 **50rpm**
- ・ ポット径 **100mm**
- ・ ポット内容積 **300mℓ**
- ・ 小麦粉充填量 **50mℓ**
- ・ ビーズ充填量 **100mℓ**

である。

表 2 は、ビーズ損耗量に関する文献値<sup>3)</sup>を示す。カラ擦りテスト条件は表中に示す通りで、容量  $2\ell$  のポットに、ビーズ  $1\ell$ 、水  $0.8\ell$  を充填し、回転数  $90 \sim 100\text{rpm}$  で、 $48\text{h}$  運転した結果である。ボール径は  $10\text{mm}$  である。

表 2 ビーズ損耗量（文献値）

材質	損耗量	からずりテスト条件
	(ppm/h)	
ジルコニア	<1	ポットミル容量 : $2\ell$ ビーズ仕込み量 : $1\ell$ ボール径 : $\phi 10\text{mm}$ 水 : $0.8\ell$ 回転数 : $90 \sim 100\text{rpm}$ 時間 : $48\text{h}$
アルミナ	5	
シリコンナイトライド	6.5	

出典: ニックターカタログ「セラミックス」NO.1019 (2006)

運転終了後、ポット内の水を取り出し、水中の損耗粉末の濃度を計測し、運転時間で除した値が表中損耗量 (ppm/h) である。この結果からはジルコニアの損耗量が最も少なく、アルミナ、シリコンナイトライドの順である。ジルコニアの損耗量を  $1\text{ppm}/\text{h}$  とすると、運転終了後、回収した水の中の損耗粉末の濃度は  $48\text{ppm}$  で、損耗粉末重量としては  $38\text{mg}$  と極微量である。今回実験で供試するポットの容積は  $300\text{m}\ell$  と小さいため、数  $\text{mg}$  の損耗量を扱うことになる。

そこで、視点を変えて、マイクロビーズ表面の突起物に着目して、マイクロビーズ損耗メカニズムを検討した。

### 2.2 V79 細胞を用いたコロニー形成試験

ビーズ損耗粉末の食に対する安全性を検討するため、食品薬品安全センター泰野研究所に、細胞毒性試験（コロニー形成試験）を依頼した。ここで、V79 細胞とは動物細胞（チャイニーズ・ハムスター由来）を示し、以下、細胞と略称する。依頼したマイクロビーズは、イットリア安定化ジルコニア ( $d_B=30\mu\text{m}$ ) 及びシリコンナイトライド ( $d_B=0.2\text{mm}$ ) で、前者は  $d_B=30\mu\text{m}$  と小さいため、マイクロビーズと細胞を共存させる方法により、後者は  $d_B=0.2\text{mm}$  と大きいため、培地抽出法により依頼した。

図 2 は多目的画像解析装置を示し、左側のカメラ下にプレートをセットし、コロニー数をカウントする。

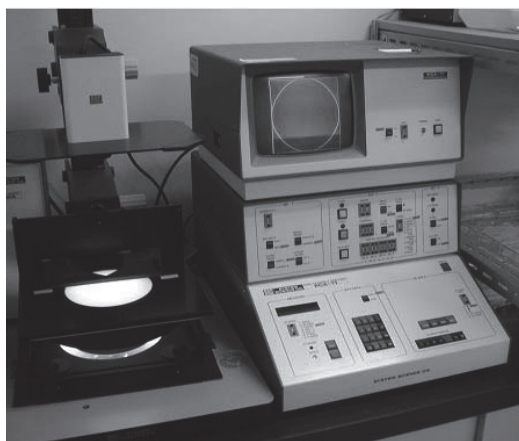


図2 多目的画像解析装置

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 マイクロビーズ損耗メカニズム

図3、4はそれぞれ $d_B=30\mu\text{m}$ 、 $53\mu\text{m}$ のマイクロビーズ複数個の電子顕微鏡画像を示す。マイクロビーズの大きさは同一ではなく、分布を伴っていることが観察できる。

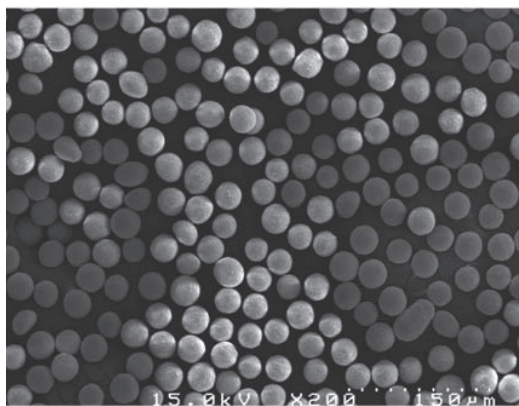


図3  $30\mu\text{m}$  マイクロビーズ複数個の電子顕微鏡画像

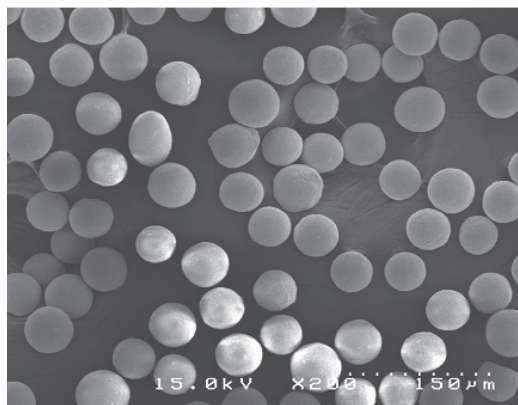


図4  $53\mu\text{m}$  マイクロビーズ複数個の電子顕微鏡画像

図5は $30\mu\text{m}$  マイクロビーズ表面の電子顕微鏡画像を示す。表面には多数の突起物が観察され、マイクロビーズの自己損耗は、ビーズ同士の衝突、ビーズとポット内壁との衝突などにより、まず、表面の突起物が剥離、脱落して起こると考える。

図6及び7は、それぞれ $30$ 、 $53\mu\text{m}$ のジルコニアビーズを供試して、24時間カラ擦り試験を行った時のマイクロビーズ表面の電子顕微鏡画像を、カラ擦り試験前のものと比較して示し

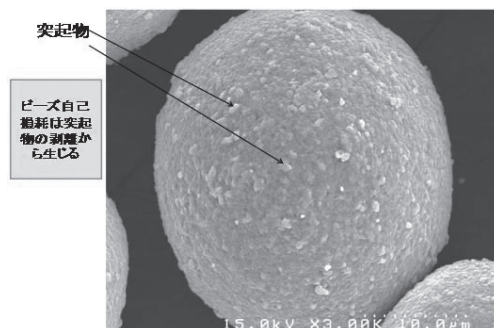


図5  $30\mu\text{m}$  マイクロビーズ表面の電子顕微鏡画像

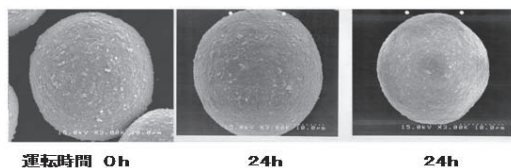


図6  $30\mu\text{m}$  マイクロビーズの自己損耗特性

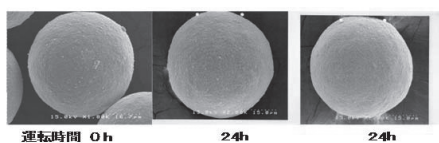


図7 53μm マイクロビーズの自己損耗特性

た。試験前後の表面の突起物を比較すると、試験後の方が突起物が少なくなっているように観察される。すなわち、運転することにより、表面の突起物が脱落し、マイクロビーズが損耗するものとする。

図8はジルコニアマイクロビーズ ( $d_B=30\mu\text{m}$  未使用) の電子顕微鏡画像の突起物 100 個に○

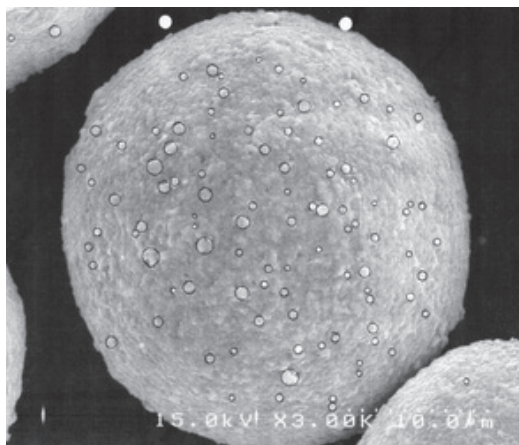


図8 ジルコニアマイクロビーズ ( $d_B=30\mu\text{m}$ ) の電子顕微鏡写真

印をつけた画像を示す。また、図9はその突起物の大きさの粒径分布を示す。このときの体積面積平均径  $d_s$  は  $0.76\mu\text{m}$  である。

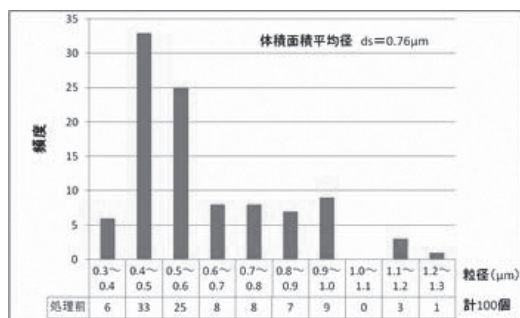


図9  $d_B=30\mu\text{m}$  マイクロビーズ突起物の粒径分布

同様に、図10、図11は  $d_B=53\mu\text{m}$  のもので、 $d_s$  は  $0.83\mu\text{m}$  である。

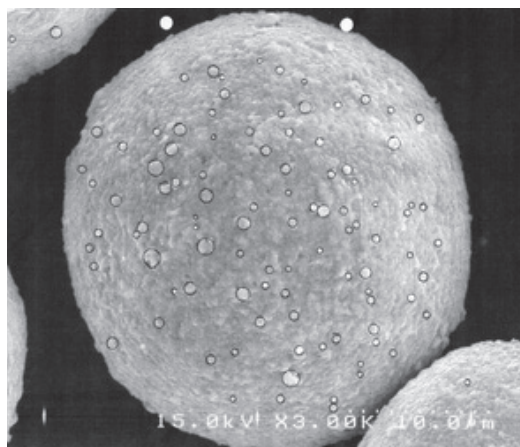


図10 ジルコニアマイクロビーズ ( $d_B=53\mu\text{m}$ ) の電子顕微鏡写真

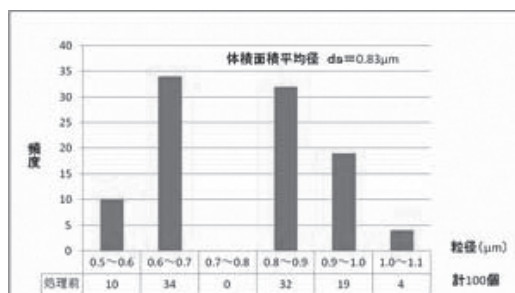


図11  $d_B=53\mu\text{m}$  マイクロビーズ突起物の粒径分布

図12、図13は  $d_B=90\mu\text{m}$  のもので、 $d_s$  は  $1.8\mu\text{m}$  である。

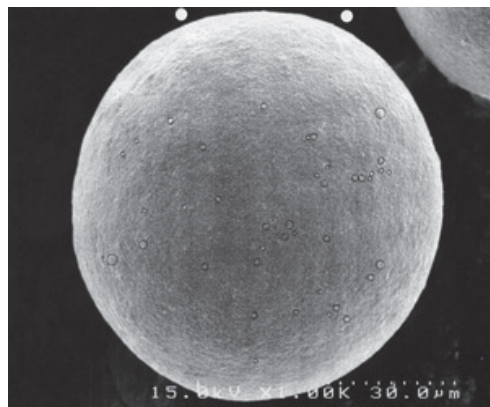


図12 ジルコニアマイクロビーズ ( $d_B=90\mu\text{m}$ ) の電子顕微鏡写真

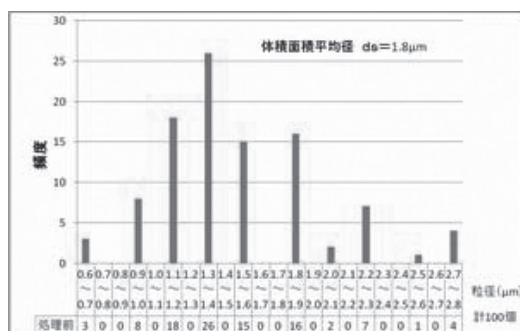


図 13  $d_B=90\mu\text{m}$  マイクロビーズ突起物の粒径分布

図 14 は突起物の  $d_s$  と  $d_B$  の関係を示す。 $\ln d_s$  と  $d_B$  は直線関係にあり、 $d_B$  が小さくなる程、突起物の  $d_s$  も小さくなる。 $d_B \leq 60\mu\text{m}$

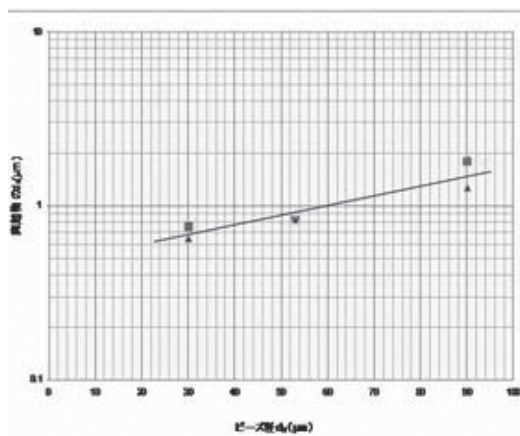


図 14 突起物の  $d_s$  と  $d_B$  の関係

では、損耗粉末の大きさはサブミクロンレベルとなり、微粉化小麦粉と同レベルとなる。粉化処理後の小麦粉とマイクロビーズの分離は、マイクロビーズが小さくなればなるほど難しく、今後の課題であるが、マイクロビーズの損耗粉末との分離はさらに困難であると考えられる。損耗粉末量を低減する方法としては、あらかじめ所定時間カラ擦り処理をしたマイクロビーズを使用することが考えられるが、損耗粉末量を 0 にすることは困難である。従って、マイクロビーズ損耗粉末の食に対する安全性の検討は必要である。

### 3.2 マイクロビーズ損耗粉末の食に対する安全性

細胞毒性試験結果は、いずれのマイクロビーズに対しても細胞毒性作用はないことが示された。ここでは、ジルコニアマイクロビーズ ( $d_B=30\mu\text{m}$ ) の場合の結果について、報告書から抜粋して記述する。

表 3 はジルコニアマイクロビーズ（呼径  $30\mu\text{m}$ ）の細胞におけるコロニー形成試験の結果を示す。

表 3 ジルコニアマイクロビーズミル（呼径  $30\mu\text{m}$ ）の V79 細胞におけるコロニー形成試験の結果

物質名	濃度 (mg/ml L)	コロニー形成率 (%)						相対 コロ ニー 形成 率 (%)	IC <sub>50</sub> (mg/ mL)
		1	2	3	平均	±	S.D.		
0.5w/v% CMC Na 水溶液(陰性対照)	10 vol%	100	85	81	88.7	±	10	100	
ジルコニアマイ クロビーズ(呼径 30μm)	0.0098 vol%	75	99	82	85.3	±	12.3	96.2	— <sup>b</sup>
	0.02	75	79	73	75.7	±	3.1	85.3	
	0.039	78	88	95	87	±	8.5	98.1	
	0.078	85	66	75	75.3	±	9.5	84.9	
	0.16	78	100	75	84.3	±	13.7	95	
	0.31	81	82	82	81.7	±	0.6	92.1	
	0.63	82	95	81	86	±	7.8	97	
	1.3	88	70	107	88.3	±	18.5	99.5	
	2.5	75	88	91	84.7	±	8.5	95.5	
	5	75	88	82	81.7	±	6.5	92.1	

また、図 15 はジルコニアマイクロビーズミル（呼径  $30\mu\text{m}$ ）の細胞におけるコロニー形成率の影響をグラフ化したものを示す。細胞をウェルに 100 個播種した。翌日、種々の濃度のジルコニアマイクロビーズミル（呼径  $30\mu\text{m}$ ）を添加して 6 日間培養を続けた後に、固定、染色してコロニー形成率を求めた。

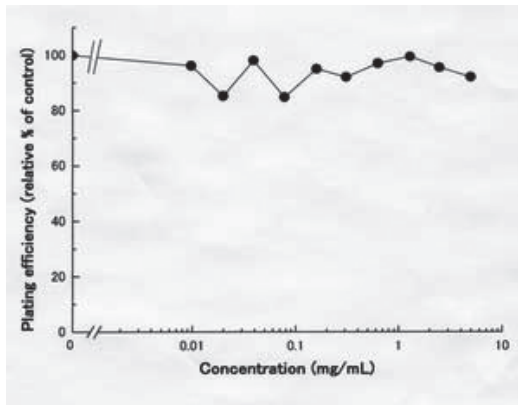


図 15 ジルコニアマイクロビーズミル（呼径 30 $\mu$ m）の V79 細胞におけるコロニー形成率の影響

ジルコニアマイクロビーズ（呼径 30 $\mu$ m）は、いずれの濃度においてもコロニー形成を阻害しなかった。陰性対照群でのコロニー形成能は 0.89 であり、良好であった。

表 4 は陽性対象物質の細胞におけるコロニー形成試験の結果を示す。上記と同じ条件で小数第 1 位で四捨五入して整数で表記した。陽性対照物質を用いた試験で、zinc dibutyldithiocarbamate (ZDBC) を培地に添

表 4 陽性対象物質の V79 細胞におけるコロニー形成試験の結果

物質名	濃度 (mg/ mL)	コロニー数						相対 コロ ニー 形成 率(%)	IC <sub>50</sub> (mg/ mL)
		1	2	3	平均	±	S.D.		
DMSO(陰性対照)	0.5% vol%	78	92	87	85.7	±	7.1	100	
ZDBC(陽性対照物質)	1	83	79	83	81.7	±	2.3	95.3	2.3
	2	53	59	69	60.3	±	8.1	70.4	
	3	12	16	14	14	±	2	16.3	
	4	1	3	1	1.7	±	1.2	2	
	5	0	0	0	0	±	0	0	

加した場合の IC<sub>50</sub> 値及び相対コロニー形成率は、「評価」の項に示した基準を満たすものであったことから、本実験は被験物質の細胞毒性作用を適正に評価していると考えられた。

以上の結果から、今回行った試験条件下において、ジルコニアマイクロビーズミル（呼径 30 $\mu$ m）には細胞のコロニー形成を阻害する細胞毒性作用はないことが示された。

## 5. 結言

マイクロビーズ表面の突起物に着目し、マイクロビーズ損耗メカニズムを、また、マイクロビーズ損耗粉末の食に対する安全性を、細胞毒性試験を依頼して、検討し、以下の結論を得た。

- (1) マイクロビーズ表面の突起物がビーズ同士の衝突、ビーズとポット内壁の衝突により、ビーズ表面から剥離、脱落することで、ビーズ損耗が起きると考える。
- (2) 突起物の大きさとビーズ径は片対数グラフ上で直線関係にあり、ビーズ径が小さくなると突起物も小さくなる。ビーズ径が 60 $\mu$ m 以下では、突起物の大きさはサブミクロンレベルとなり、超微粉化小麦粉と同じレベルになる。
- (3) イットリア安定化ジルコニアマイクロビーズ ( $d_B=30\mu$ m) 及びシリコンナイトライドマイクロビーズ ( $d_B=0.2$ mm) とも、V79 細胞のコロニー形成を阻害する細胞毒性作用がないことを示した。

## 6. 参考文献

- 1) Maeda, T., Japanese Journal of Taste and Smell Research, 12 (2) 139-144 (2005)
- 2) 松崎、下田：八戸工業大学紀要、28, 9-13 (2009)
- 3) Catalog: ceramics, NO.1019 (2006), Nikkato Corporation