

かんぴょう乾燥剤の吸湿効果についての評価

田中孝国^{*1}、江口智之^{*2}、印口真央^{*3}、吉川成美^{*2}、増田亮^{*3}、高屋朋彰^{*4}、川越大輔^{*4}

Estimation of moisture absorption effect of Kanpyo Desiccating Tablet

Takakuni TANAKA, Tomoyuki EGUCHI, Mao OSHIGUCHI, Narumi YOSHIKAWA,
Ryo MASUDA, Tomoaki KOUYA and Daisuke KAWAGOE

Kanpyo (dried gourd shavings) is a fruit of the bottle gourd. The structure consists of a lot of fiber and 90% water. We noticed this structure and performed the basic preparation of a new desiccating tablet. In this report, we developed a new desiccating tablet using Kanpyo. First, we got powder by the mil crusher of the Kanpyo product. The powder was pressed by a press machine (3.0t, holding time 5min). Next, the water-absorbing performance of the Kanpyo tablet was confirmed in a saturated container. The results showed that the Kanpyo tablet continued absorbing water under the saturated condition for 300 hours. The Kanpyo tablet was able to absorb around 60wt%. Additionally, Kanpyo tablet including binder showed firm strength and same water-absorbing capacity. On the other hand, a fault of both the powder and the tablet was that mold was detected in the absorbed water.

KEYWORDS : kanpyo, dried gourd, desiccating tablet

1. まえがき

栃木県の農産物である干瓢(かんぴょう)は、果肉を細長くむいて切り乾燥させた、紐状乾燥製品として流通している。最近、従来の料理法以外の用途を増やす取り組みが行われている。例えば、小山市商工会議所による「かんぴょううどん」¹⁾、同様に近隣の市町村では、干瓢入りのケーキやクッキー等の製品が店頭に見られている²⁾。これらの製品には、凍結乾燥させて粉末状にした干瓢が小麦粉等と混合されて練り混ぜられており、食べ

やすい工夫がされている。また干瓢は、食物繊維を多く含んでいるため、乾燥後は多孔質性構造体である。この構造体の約30wt%は食物繊維であり、更にカリウム等のミネラル成分が豊富である³⁾ことから、健康食品としての価値・用途も見出されている¹⁻²⁾。このような用途開発が進む一方で、近年の食生活の変化などにより、家庭での消費量が減少している。栃木県内の各市町村では、更なる製品を開発し消費拡大を狙う様々なイベントが行われているものの、未だ開発余地の残された産物である²⁾。

我々は2011年度より、干瓢の使用量増加と廃棄

*1 物質工学科 (Dept. of Material Chemistry and Bioengineering), E-mail: Tanakatakakuni@oyama-ct.ac.jp

*2 専攻科 (Advanced Course of Material Chemistry and Bioengineering)

*3 物質工学科5年 (Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering)

*4 物質工学科 (Dept. of Material Chemistry and Bioengineering)

干瓢の減少を解決する方法の1つとして、大量の使用が見込める、産業・工業的な利用法について検討を開始している。特に干瓢の特長である、多孔質性および吸水性を活かせる新規乾燥剤の開発を行っている⁴⁾。干瓢は調理の際、ぬるま湯による吸水を行うと、夕顔果実時の水分含量の80%程度まで約3・4時間で戻る強い吸水能を持つことが報告されている⁵⁾。我々は干瓢をバイオマスとしてとらえ、その強い吸水能を活かす安全な乾燥剤の作製を目標としている。

現在、広く使用されている乾燥剤は、石灰系乾燥剤である酸化カルシウム、およびシリカゲルである。酸化カルシウムは生石灰とも呼ばれ、置かれた雰囲気との相対湿度とは無関係に常に30wt%の吸水能力を示すことが知られている^{6,7)}。特長として、低湿度下での吸水容量が大きい、水に溶解したときに強いアルカリ性を示し発熱する、吸水後の粉化等がある⁶⁾。誤飲時には、生石灰・消石灰問わず粘膜を刺激し腫瘍や浮腫を生じさせるため、牛乳もしくは大量の水を飲み、医師の診察が早急に必要とされている⁷⁾。シリカゲルはJIS-0701によって規格されており、主成分として食品添加物にも使用されている二酸化ケイ素(SiO_2)を含んでいる。A型およびB型の2形態が製品化されており、低湿度下ではA型が適しているとされている。酸化カルシウムと大きく違うのは、吸水後に形状変化が無く、通常色の変化(青色からピンク色)で吸水されたかどうか判断される。180℃～200℃の加熱により細粉化は起こるものの再利用可能である⁸⁾。B型は、高湿度下で多量の水分を吸着し、湿度が下がると徐々に水分を放出する(吸水と脱水を繰り返す)ため、低湿度向け乾燥剤には不向きとされている⁸⁾。

扱いやすさと安全性の点から、シリカゲルA型乾燥剤は、現在市場の大半を占めているが、水に直接暴露した場合の急激な反応による飛散性(乾燥剤の破裂によるもの)、シリカゲル粒を形成している結晶が非常に微細であるため再利用時に生じる粉塵への問題が指摘されている^{8,9)}。人体への暴露では、誤飲時に炎症等を起こすため、素早い吸水対応等の必要性等がある⁹⁾。シリカゲルA型乾燥剤は、密封された低湿度製品に使用されており、製品の多くは食品用である。食品用乾燥剤は高齢者や幼児による誤飲の可能性が高いため^{7,9)}、より安全性の高い代替乾燥剤に関する開発試験は必要不可欠であると考えられる。

以前我々が試作した干瓢錠剤(図1)は、自然界においても分解可能な干瓢のみを原料とし、相対湿度90%以上の条件において、50wt%の吸水(吸水)効果を持ち、同条件下の包装用シリカゲルの示す30～50wt%と同程度以上の吸水率を示した⁴⁾。しかし、我々の干瓢錠剤がシリカゲルと大きく異なっている点は、吸水後の強度が低く、形状を保てないことが問題であった¹⁰⁾。今回我々は、吸水後の乾燥錠剤の強度を保つために、代表的な食品用バインダーを複数種選択して各々加え、バインダーを添加した干瓢錠剤の吸水性能および材料試験を通してバインダーの有効性について評価を行ったので報告する。



図1 干瓢錠剤 (直径15mm, 厚さ2mm)⁴⁾

2. 実験方法

市販品である紐状干瓢を試料として使用した。市販品は、調理時の吸水性を高める目的で水分を20-30%含んでいる。その水分は製品やロット間で異なっているため、実験に供するためには統一させる必要がある。そのため我々は、まず市販の干瓢製品を乾燥器(40℃, 3日以上)で乾燥させた。乾燥後、干瓢乾燥品を1min ミル破碎し、干瓢錠剤作製のための粉末試料とした。尚、紐状干瓢の乾燥中は、乾燥重量を測定し、変化が無くなった3日前後を乾燥終了とした⁴⁾。続いて、ミル破碎した干瓢粉末のプレス機による錠剤化を試みた。用いたプレス装置は、SHOP PRESS (ZD102, Jiashan Zhida Machinery & Electrical Appliance Co., Ltd)である。設定した条件は圧力3.0t, プレス時間5minである。

吸水後の干瓢錠剤の強度を増す目的でバインダーの添加を試みた。今回選択したバインダーは、粉体のままで対象試料に添加を行うことの可能な、グルテン^{11,12)}、カゼインナトリウム¹²⁾、カルボ

キシメチルセルロース(以下、CMC)¹³⁾である。これらは食品添加物として認められた物質であり、安全性が高いバインダー成分として広く使用されている¹²⁾。これらのバインダーを各々10 wt%濃度で干瓢粉末に混ぜ合わせた。干瓢粉末とバインダーの混合は、回転架台(AZONE I-1295-01)を用い30分間以上行った。試験に供した干瓢錠剤は、3種のバインダーそれぞれを添加した錠剤、無添加の錠剤について作製した。作製した錠剤の強度は、材料試験機(島津 AUTOGRAPH AGS-X)による強度測定を行った。同時に、飽和容器内で錠剤の吸水実験を行った。吸水実験は、秤量済みの磁性ルツボに干瓢錠剤を入れ、ルツボごと図2の吸水実験装置内に設置した。そして、干瓢錠剤の重量の経日変化を測定することで干瓢錠剤の吸水性を評価した。

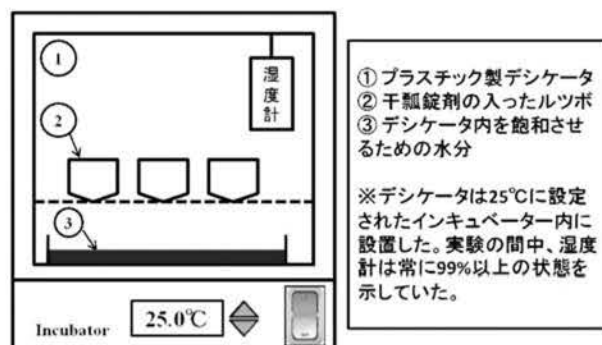


図2 吸水実験装置の模式図

3. 結果および考察

まず、作製した干瓢錠剤の吸水特性について、錠剤を4サンプル準備し、図2の装置を用いて測定を行った。条件は25℃、期間は約24日間(550時間)である。図3より、干瓢錠剤の示す吸水特性は再現性があり、約300時間吸水することが判明した。図3中の標準偏差を計算したところ、全て1.0%以下を示していた。尚、図中の吸水率は以下の式(1)により算出した¹⁰⁾。

$$\text{吸水率} [\%] = 100 \times \text{変化量} / \text{錠剤の重さ} \cdots (1)$$

吸水後の干瓢錠剤は、濃い茶色への変色が見られ、約350時間後・吸水率約50%の条件になった時には全てのサンプルにカビが観察された。カビの色は、白色や黒色であった。更に、試作の時⁴⁾と同様、約400時間を超えると滲出水が錠剤周辺に見られた。この現象から、本錠剤は構成粒径が

統一されていない、シリカゲルB型の特性に類似していることが示唆された⁸⁾。滲出水の解決策として現在我々は、ミル破碎後の干瓢粉末の粒径をフルイで揃えた後に、干瓢錠剤を作製する手法を検討している。

表1は、図3中の各吸水時間における吸水率を数値でまとめた表である。干瓢錠剤は飽和条件下、約120時間まで急激に吸水し、約120時間以降は約300時間まで吸水を続け、最終的には約50wt%の水分を吸水する能力を示すことが判明した。

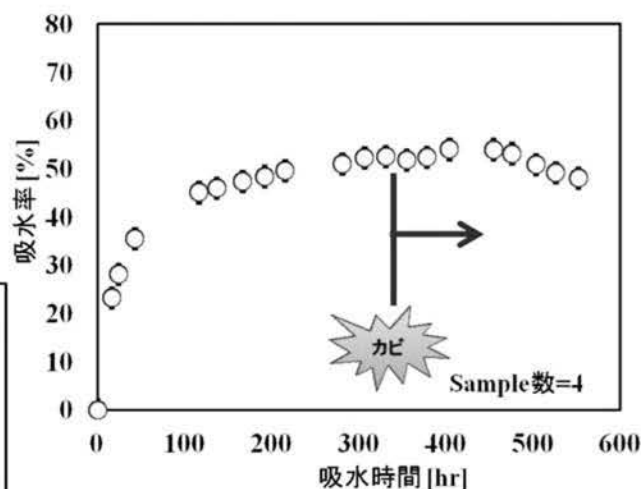


図3 干瓢錠剤の示す吸水特性

表1 干瓢錠剤の平均吸水率(Sample 数=4)

吸水時間 [hr]	錠剤の吸水率の 平均値±標準偏差 [%]
20	28.09±0.327
120	45.08±0.411
200	48.38±0.492
300	52.25±0.195

続いて、バインダーを添加した干瓢錠剤を作製し、吸水能の変化について評価を行った。図4より、バインダーを添加した干瓢錠剤は、無添加の錠剤と吸水率(式(1)参照)に大きな差は見られないことが判明した。CMC 添加以外のサンプルにおいては、カビや滲出水の発生が見られた。CMC 自体は防菌防黴特性を持っていない¹³⁾ため、今回カビが生えなかった理由は不明である。滲出水が見られなかった要因として、CMC は水分を含むと非常に粘性が高くなるため、吸水した水分を保持出来た可能性が考えられる。グルテンは含有水分量の変動があっても、水分含量への影響を示しにくい物質であるため水分を保持できず¹⁴⁾、滲出

水が見られたと考えられた。カゼインナトリウムについても同様であると考えられた。

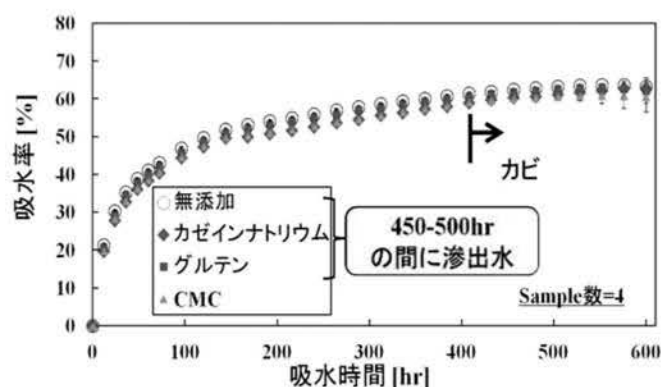


図4 バインダーを添加した干瓢錠剤の示す吸水特性

図5は、バインダー無添加の干瓢錠剤と添加した干瓢錠剤を吸水実験前に材料試験を行い、比較したグラフである。無添加の干瓢錠剤と比較すると、バインダーを添加した干瓢錠剤は、強度が約5~10 [N] 増したものの、バインダーの有無に関わらず、錠剤は破断点(図5中のピーク部分)を超えると急激に強度が減少する傾向があることが判明した。視覚的には、全ての錠剤は圧縮されると、まず大きなクラックが入り、徐々に破断していく様子が観察された。干瓢錠剤に添加したバインダーの中でCMCは、他2種のバインダー程の強度上昇は見られなかったものの、クラックが入りにくい傾向を示すことが判明した。ただし、CMCは2wt%の濃度での食品添加しか許可されていないため、本実験の10wt%条件では安全性が高い錠剤とは言えない¹³⁾。更に、カゼインやグルテン等の他の食品用バインダーに関しても、食品添加濃度については、規制が強くなる傾向があるため、今後濃度の再検討が必要である。

バインダーを添加した干瓢錠剤の強度変化について、表2にまとめた。表2中の吸水実験前の数値は、図5のデータを使用している。表2より、バインダーを添加した干瓢錠剤の強度は、吸水実験前は約1.1~1.3倍、吸水実験後(錠剤を約600時間実験に供した後)は、吸水前の約1%の強度になることが判明した。特にバインダーを添加した錠剤は、吸水後に形状を保っており、強度が増していることが判明した。

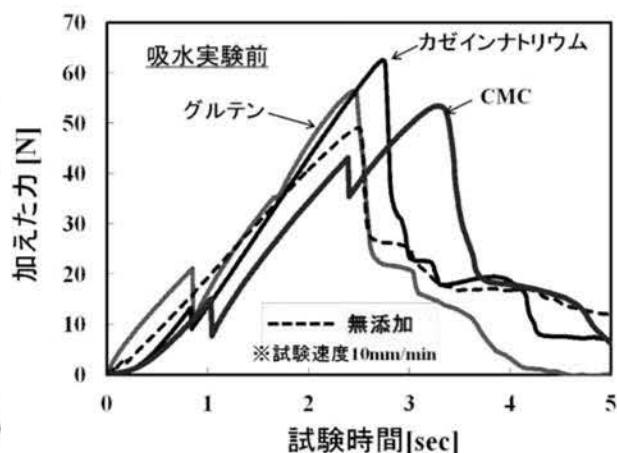


図5 バインダー無添加および添加干瓢錠剤における強度の推移

表2 バインダー添加干瓢錠剤の材料試験結果 (Sample 数=3)

バインダー	破断点の値 [N] ± 標準偏差
吸水実験前	
無添加	49.0 ± 7.8
グルテン	56.4 ± 8.8
カゼインナトリウム	62.5 ± 5.0
CMC	53.8 ± 9.6
吸水実験後	
無添加	測定不可
グルテン	0.224 ± 0.025
カゼインナトリウム	0.999 ± 0.941
CMC	0.532 ± 0.004

バインダーを添加しても、吸水後に大きく強度を落としている原因として、干瓢錠剤内部細孔に存在するバインダーが、吸水によりその化学的結合特性を失うことが考えられた。また、我々は乾燥剤の作製を主体としたため、バインダーを乾燥粉体のまま干瓢粉末と混合したため、バインダーと干瓢との初期結合が弱かったことも原因として考えられた。通常、錠剤作製時に強度を重視する場合は、数%の水分とバインダーを加えて成型する¹⁵⁾ もしくは、バインダーの添加濃度と強度が比例関係であることを利用して添加濃度を上昇させる手法が一般的にとられる¹⁶⁾。

吸水実験後の強度で最も高い値を示したバインダーは、カゼインナトリウムであった。この成分

は、結着性に優れており¹⁷⁾、食品添加物として広く使用されているが、今回の結果では誤差が非常に大きく、有効性が見られなかった。カゼインナトリウムを用いて、強固な錠剤を作製する手法として、渡辺らによる高圧蒸気滅菌を用いた(カゼインナトリウムの)タンパク質重合化による錠剤固化法¹⁸⁾、柴田らによる加湿・加熱乾燥による固化法¹⁹⁾、の有効性が報告されている。しかし、彼らの目的は嚥下薬剤であるため、強固な錠剤は作製出来ても、物質同士が密集しすぎること、乾燥剤に必要な吸水可能な細孔が確保出来ないことが考えられる。更に干瓢は単糖を含むため、加熱操作を行うと着色し、コゲ臭が生じてしまう。そのため、干瓢錠剤には先の手法の適用は困難である。今回我々が試験した食品添加用のバインダーは、まだ3種類のみであるため、他のバインダー一種についても、干瓢錠剤への添加を行い、その評価を行う予定である。

以上の結果よりバインダー添加干瓢錠剤は、無添加時と同様の吸水能を示し、吸水前後の錠剤強度が(無添加時と比較すると)上昇することが判明した。

4. あとがき

今回、干瓢錠剤にバインダーを添加し、その吸水能や強度について検討を行った。バインダーの添加濃度の検討やカビ・滲出水等の問題が未解決であるため、今後も検討を重ねていく予定である。

参考文献

- 1) 小山商工会議所の「かんぴょううどん」製品のページ：
<http://www.oyama-cci.or.jp/kanpyou/>
- 2) 栃木県干瓢商業協同組合の干瓢専門情報サイト：
<http://www.kanpyo.jp/>
- 3) 津志田藤二郎, 地域農産物の品質・機能性成分総覧, pp. 477-480, サイエンスフォーラム (2000)
- 4) 田中孝国 他:かんぴょうを用いた新しい乾燥材の開発, 小山高専紀要第44号, pp.159-164 (2011.12)
- 5) 大石栄恵, 秋谷啓子:かんぴょうのもどし方, 調理科学, Vol. 27, No. 1, pp.19-24 (1994)
- 6) 福岡県リサイクル総合研究センター 平成 20 年度 研究成果発表会 乾燥剤リサイクル研究会発表資料
- 7) 新正由紀子 他:生石灰誤飲による食道潰瘍,喉頭浮腫例, 耳鼻咽喉科臨床, Vol. 93, No.3, pp. 241-245 (2000)
- 8) JIS Z 0701:1977 包装用シリカゲル乾燥剤
- 9) 公益財団法人 日本中毒センター 中毒情報データベース <http://www.j-poison-ic.or.jp/homepage.nsf>, シリカゲル
- 10) 田中孝国 他:かんぴょうを材料とした乾燥剤の作製と評価, 電気化学会 技術・教育研究論文誌, Vol. 20, No.1, pp.39-44 (2013)
- 11) 奥座宏一 他:製粉方法の異なる米粉の特性と製パン性の関係, 食品総合研究所研究報告 74 号, p.37-44 (2010)
- 12) 農林統計協会編:食品微生物バイオテクノロジー 19 号, pp.365-378, 農林統計協会 (1993)
- 13) カルボキシメチルセルロース(CMC)の薬品の MSDS シート (薬品メーカーサイトより)
- 14) 佐藤真実 他:冷凍保存したグルテン添加米粉パンの自然解凍時の性状, 日本食品科学工学会誌, Vol.58, No.7, pp. 300-308 (2011)
- 15) 鎌田靖弘 他:ウコン類における錠剤成形の技術開発, 沖縄県工業技術センター研究報告書第9号, pp. 1-5 (2007)
- 16) 鎌田靖弘 他:高品質・低コスト製品を目指した粉体加工技術に関する研究, 沖縄県工業技術センター研究報告 第9号, pp.7-10 (2006)
- 17) 木村進 他:食品と乾燥, pp.216, 光琳 (2008)
- 18) 渡辺敦 他:A-34 高齢者向け新規剤形の開発:高圧蒸気処理薬物含有カゼインナトリウムの検討, 日本病院薬学会年会講演要旨集 2, pp.108-109 (1992)
- 19) 柴田満徳 他:粉ミルクの錠剤化とその物性に関する研究, 薬学雑誌, Vol. 131, No.10, pp.1503-1507 (2011)

【受理年月日 2013年 9月 9日】

