

かんぴょうを材料とした乾燥剤の作製と評価

田中 孝国*、江口 智之、川越 大輔、高屋 朋彰
小山工業高等専門学校 物質工学科(〒323-0806 小山市中久喜 771)

*tanakatakakuni@oyama-ct.ac.jp

Preparation and Estimation of Kanpyo Desiccating Tablet

Takakuni TANAKA, Tomoyuki EGUCHI, Daisuke KAWAGOE, Tomoaki KOUYA

Oyama National College of Technology

(771 Nakakuki, Oyama-city, Tochigi-Pref. 323-0806, JAPAN)

(Received March 19, 2013; Accepted April 22, 2013)

Kanpyo (or dried gourd shavings) is a fruit of the bottle gourd. The structure consists of a lot of fiber and 95% water. We noticed this structure and performed the basic preparation of a new desiccating tablet. First, we got powdered Kanpyo product from the mill crusher. The water-absorbing performance of the powder was confirmed in a saturated container. Next, the powder was pressed by a press machine (3.0t, holding time 5min). The water-absorbing performance of the tablet was also confirmed. The results showed that the Kanpyo powder continued absorbing water under the saturated condition for 340 hours. The powder was able to absorb around 60wt%, while the tablet had the water-absorbing capacity of 50wt%. On the other hand, a fault of both the powder and the tablet was that mold was detected in the absorbed water.

Key words: kanpyo / dried gourd / desiccating tablet

1. 背景

栃木県の代表的な農産物である干瓢(かんぴょう、図 1)は、ウリ科作物である夕顔の果肉を細長くむいて紐状に切り、乾燥させた保存食品として市場に流通している。栃木県は、全国一のかんぴょうの産地であり、栃木県干瓢商業協同組合の報告によれば、国内生産シェア約 98%を占めていると報告されている[1]。現在、従来のかんぴょう製品としての使用法だけではなく、新しい調理法や製品の試

作が進められている。例えば、かんぴょうそのものを銘菓にした製品(るかんた)や、かんぴょう粉末を混合したクラッカーやうどん等の製品が存在し、栃木県内で広く販売されている[2]。これらの製品を開発すると同時に栃木県は、かんぴょうの成分分析を行っている。かんぴょうは、水分 95% (かんぴょう製品としては水分含量が約 7~10%とされている) [1,2]、タンパク質 0.5~1.0%、脂質 0.2%、糖分 2.0%、繊維 1~2%から構成されていると報告されている[2]。無機成分であるミネラルを多く含み、カリウムが 0.1

～0.2ppm、カルシウムも多く含有されている。また遊離糖として、フルクトースとグルコースを 0.5～1.0%程度[3] 含んでいる。組織構造は食品添加剤(増粘多糖類)として使用されているペクチンが主体であり、繊維分やリグニンも多く含まれている[4]。従って、乾燥後のかんぴょうは多孔質性に富んだ構造体になり[2]、かんぴょう製品は、約30%の食物繊維含有について、強くアピールを行っている[1]。



図1 かんぴょう(収穫直前、直径30cm)

このような有効成分を多く含む一方で、かんぴょうを用いた製品の種類はまだ少なく、生産者の高齢化による減産や、輸入製品の価格競争にさらされており、生産量は減少傾向を示している[1]。今回我々は、かんぴょうの特長を生かした製品の開発を行い、かんぴょうを通じた地域活性化の機会を作りたいと考えた。特性として、食物繊維を豊富に持つかんぴょうの多孔質性および吸水性に着目した。かんぴょうは調理の際に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時間で戻ることが知られている[3]。水に浸漬しておくだけでも、1-2時間で30～40%まで吸水する[5]等、強い吸水性をもっていることが報告されている。この特性に着目し、かんぴょうの吸水特性を生かす製品の開発を目指す最初の試みを行った。かんぴょうの持つ基礎的な吸水特性および、扱いやすいように錠剤化した場合の吸水特性について、知見を得たので報告したい。

2. 実験操作

2-1 かんぴょう粉末試料の前準備

市販されている紐状かんぴょう製品を試料として使用した。市販のかんぴょう製品は、調理時の吸水性を高める目的で水分を20-30%程度含んでいる。そのため、まず製品間のバラつきを無くす目的で、製品を乾燥器(55℃、4日)で乾燥させ、その後1minのミル破碎を行い、かんぴょう粉末試料として以後の実験に使用した。乾燥中は乾燥重量を測定し、重量変化が無くなった4日後を乾燥終了とした。

55℃で乾燥を行った理由は、かんぴょうの褐変等の変化を防ぐためである。市販のかんぴょう製品の仕上げ工程では、約50℃の乾燥温度が推奨されていること[6]、更に今回の乾燥によるカラメル化反応(かんぴょう中に含まれるグルコースによる)の進行による独特の焦げ臭の発生が考えられたからである。カラメル化反応は通常110℃未満では起きにくいとされているため[7]、前述の文献を基に55℃に設定した。また、熱以外の乾燥手法として、凍結乾燥法が知られているが、今回我々は安価で簡便な製造法の開発を目指したため、特定の装置が必要な凍結乾燥法については検討を行っていない。

ミル破碎後のかんぴょう粉末を観察するため、電子顕微鏡を用いて粉末の表面を撮影し、得られた粒径について観察を行った。

2-2 かんぴょう粉末試料を用いた吸水実験

秤量済みの磁性ルツボに、かんぴょう粉末試料0.5gを入れ、図2の簡易吸水実験装置に入れ、かんぴょう粉末の重量変化を追った。装置内は常に飽和に近い状態(図2中の①の容器内部が水滴で覆われている)になるよう設定し、重量変化が無くなるまで測定を行った。

2-3 かんぴょう錠剤の作製と吸水実験

2-1の操作により作製したかんぴょう粉末をプレス機により錠剤化を試みた。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。今回は、バインダーの添加は行わず、かんぴょう粉末のみで作製した。作製後のかんぴょう錠剤の吸水実験は、2-2 と同様に行った。作製したかんぴょう錠剤の強度を確認するため、材料試験機(島津 AUTOGRAPH AGS-X)を用い、試験速度 5mm/min で破断するまでのデータ収集を行った。

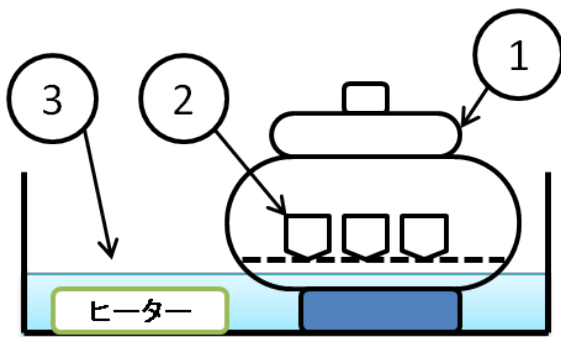


図 2 吸水実験装置の概略図

- ①：密閉性の高いガラス製の容器(下部に水を溜め、穴の空いた敷板を引いた上に②のルツボを設置した)
- ②：0.5g かんぴょう粉末もしくは錠剤を入れたルツボ
- ③：約 25℃に温めた水を張った水槽

3. 実験結果及び考察

3-1 かんぴょうの乾燥と粉末化

55℃条件下で、かんぴょうの紐状製品を乾燥させた結果、乾燥前と比較すると約 5wt%の重量減少が見られ、白色からやや黄色への褐変化が見られ、弱い焦げ臭が感じられた。変色・焦げ臭の原因として、カラメル化では無く、アミノ酸と糖質が常温または加熱下で反応するアミノ・カルボニル反応、もしくは、食品中に含まれるポリフェノールが空気中の酸素により酸化されて起こる酵素的褐変化が起きたことが考えられた[6]。かんぴょうは、背景でも述べたようにタンパク質成分としてアミノ酸、および糖質を含む。更に、かんぴょうは苦味成分としてポリフェノールを含んでいる[1,4]ことから、今回の褐変化はどちらかの反応もしくは両方の反応が起きた可能性が考えられた[7]。かんぴょうの褐変化は、低温であれば進行しにくいことが判明しているため[8]、匂いの無い白色粉末を得るには乾

燥時の温度調節が必要であることが判明した。

続いて、ミル破碎によって得られたかんぴょう粉末試料を電子顕微鏡で観察したところ(図 3)、不定形の 50μm 未満の粒子であることが判明した。この粒子は、見かけ上の表面積は広く感じられた。このかんぴょう粉末試料を以降の吸水実験および錠剤化に使用した。

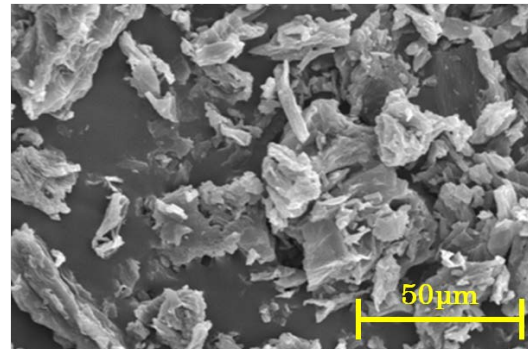


図 3 かんぴょう粉末試料の電子顕微鏡写真(×600)

3-2 かんぴょう粉末試料の吸水実験結果

破碎で得られた、かんぴょう粉末試料 0.5g をルツボに入れ、図 2 の吸水実験装置に設置し、1,000 時間(約 42 日間)の重量変化を測定した結果を図 4 に示した。尚、図中の吸水率[%]は、以下の式(1)より求めた。

$$\text{吸水率} [\%] = 100 \times \text{変化量} / 0.5g \quad \dots (1)$$

図 4 より、かんぴょう粉末試料は飽和状態下 340 時間程度吸水を続け、かんぴょう粉末試料質量の 50%程度の水分を含む事が可能であることが判明した。図 4 には 4 サンプルの平均値および標準偏差を示した。図 4 中の標準偏差は、全てのデータで 2%未満であり(表 1)、再現性の高いデータが得られた。また、本実験のかんぴょう粉末試料は、強い吸水性を持っていることが判明した。包装用シリカゲルは相対湿度 90%下、シリカゲル質量の 30~50%の吸水率であるため[9]、同程度以上の能力を持っていることが示唆された。一方で、約 250 時間経過し、粉末の吸水率が約 60%に達するとカビの発生が見られた。発生したカビの色は白もしくは黒であったこと、実験時は特に

防菌防霉対策をしていなかったこと、およびルツボ測定時は図 2 の実験装置から手動で取り出す開放系であったことから、観察されたカビは、室内カビである毛カビ属もしくはコウジカビ属が考えられた[10]。カビ繁茂の原因として、吸水後かんぴょうの栄養成分が微生物やカビ等によって利用しやすくなったためだと考えられた。かんぴょうは非常にカビやすいため、製品は十分に乾燥した後に更にイオウ燻蒸が行われ出荷されている[1]。実験に使用した紐状かんぴょう製品はイオウ燻蒸済みであるが、燻蒸済みであっても水分含量が高くなると、褐変化やカビ繁茂が見られる[11]と報告されている(カビ繁茂の時期に関する具体的な水分含量に関しての数値データは無い)。従って粉末をそのまま乾燥材として使用するのであれば、水分含量約 60%以下が使用限界になると考えられた。使用時間に関しては今後、JIS の例[9]に従い 20%および 50%湿度下で検討を行ってから判断したい。カビの発生後も重量変化は見られたが、傾きが小さくなっていることから、吸水率を下げている可能性が考えられた。

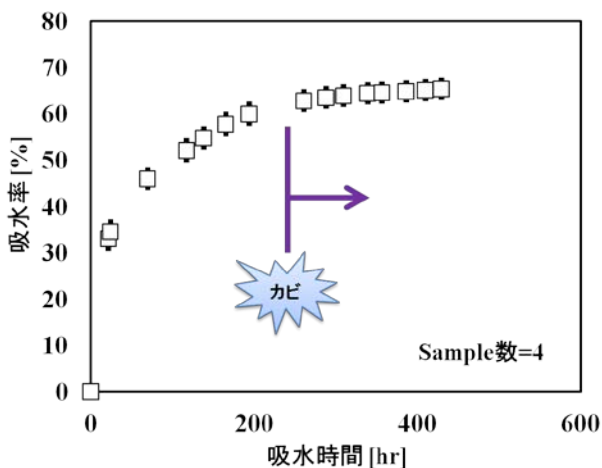


図 4 かんぴょう粉末試料の吸水率の経時変化

3-3 かんぴょうの粉末試料の錠剤化

錠剤化した画像を図 5 に示した。見かけ上、かんぴょう粉末試料は強く圧密化されていたことから、表面積は同量のかんぴょう粉末試料時より減少していることが考えられた。

プレス金型から外した後も、ヒビ等の物理的破損は特に

見られず、ピンセット等による容器移動時の破損も無かった。従って、本実験に供する強度としては問題無いと判断し、錠剤の吸水実験および材料試験を行った。



図 5 錠剤化したかんぴょう粉末試料 (直径 15mm, 厚さ 2mm)

3-4 かんぴょう錠剤の吸水実験結果

図 5 の錠剤を 4 つ作製し、それらの吸水性を測定したデータを図 6 に示した。図 6 も粉末時と同様に、サンプルの平均値および標準偏差を示した。錠剤も再現性が得られ、標準偏差も 1%以下であった(表 1)。図 4 の粉末時の吸水結果と比較すると、約 10%吸水率が減少していることが判明した。

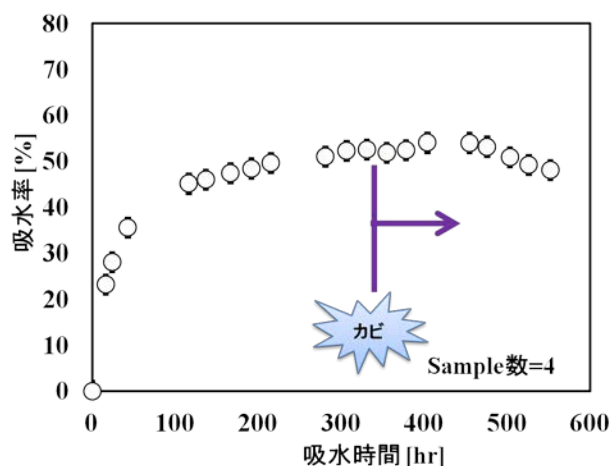


図 6 錠剤化したかんぴょう粉末試料の吸水率の経時変化

表 1 は、図 4 および図 6 の平均吸水率を数値化して比較した表である。この表からも同じ吸水時間における吸水率の差を比較すると、約 10%の差が生じていることがわかる。生じた差はおそらく、表面積の違いによるものと考えられた。

表 1 粉末・錠剤時の平均吸水率 (sample 数=4)

吸水時間 [hr]	粉末時の吸水率の 平均値±標準偏差 [%]	錠剤時の吸水率の 平均値±標準偏差 [%]
20	34.49 ± 1.515	28.09 ± 0.327
120	52.12 ± 1.575	45.08 ± 0.411
200	59.98 ± 1.570	48.38 ± 0.492
300	63.88 ± 1.189	52.25 ± 0.195

吸水後のかんぴょう錠剤は、濃い茶色への変色が見られ、粉末時と同様に全てのサンプルにカビが観察された(図 7)。



図 7 吸水 400 時間経過後のかんぴょう錠剤の様子

カビの色などについては粉末時との違いは見られず、視覚的観察からは同属のカビであると推定している。かんぴょう錠剤は約 350 時間、吸水率は約 50%の条件でカビの発生が見られた。この結果より、粉末時よりも約 100 時間長く乾燥剤としての機能を示しているように見られたが、カビが生える寸前の約 300 時間前後において、錠剤を入れたルツボ中に水分が溜まっている現象が見られた(図 7)。この水分は容器の上部から落ちたものではなく、現時点では、この水分について詳細は判明していない。吸水した錠剤からの再浸出水だとすれば、錠剤には水分を吸

水する力はあるものの、水分保持力に欠けている可能性が考えられた。シリカゲルの報告例と比較してみると、B型シリカゲルの作用に似ていることが判明した。B型シリカゲルは、粒子を形成している微粒子の凝集が粗く、かつ粒子径が大きいため表面積が小さく細孔容積が大きい。更に、高湿度で多量の水分を物理的に吸着し、その水分は湿度が下がると徐々に放出する、吸水と脱水を繰り返す性能を持っている[9]。B型シリカゲルに対して、本実験と同様の試験条件である湿度90%以上の条件で吸水を行った場合、シリカゲル自重の約60~70wt%を吸収する一方で、関係湿度が下がるにつれて放湿することが知られている[12]。今回の再浸出水が見られた300~400時間では、図2の吸水実験装置で用いた容器内は常に水滴がある飽和のままであり、見かけ上の湿度は下がっていないと考えられた。従って、かんぴょう錠剤はB型シリカゲルとは異なる再浸出水の作用があると判断した。現状では、我々のかんぴょう錠剤がどのように水分を吸水、保持しているかについては把握できていないが、再浸出水を防ぐためにまず、粉末時の粒子サイズを小さく(A型シリカゲルのように)作製する必要があると考えられた。また、かんぴょう錠剤の場合も粉末時と同様にカビの発生後の吸水率は減少傾向が見られたが、明確な関連性は判明していないため、無菌的な条件下で同様の実験を行いたい。

続いて、錠剤の材料試験機による強度測定を行った結果を表2に、破断後のかんぴょう錠剤を図8に示した。表2中の吸水実験前の結果である約49Nの強度は、炭酸カルシウムを主体とする医薬錠剤の約30Nより高く、バインダー無しでも十分な強度が得られた[14]。その一方で、吸水後は完全に崩壊し、測定不可能になってしまうことが判明した。今後、錠剤の吸水過程での強度変化を追うことで崩壊までの(錠剤としての)寿命を測定する、ミル破碎後にフルイ等で粒径を揃える、セラミックス粉末や食品の成型等で使用されているアルギン酸ナトリウム[14]、もしくはマンニトール[13]等のバインダーを添加する等の検討を行うと同時に、防カビ剤の検討も行っていく予定である。

表 2 材料試験結果 (sample 数=4)

	破断点の値 [N] ±標準偏差
吸水実験前	49.0 ± 7.8
吸水実験後	測定不可



図 8 破断後のかんぴょう錠剤

4. まとめと今後の展望

今回我々は、かんぴょうを用いた乾燥剤の作製を試みた。市販のかんぴょう製品を再乾燥後にミル破碎し、かんぴょう粉末を得た。得られたかんぴょう粉末の吸水実験を行い、シリカゲルと同等以上の約60%の吸水性を得た。続いて、かんぴょう錠剤の作製を行い、粉末時と同様に吸水実験を行ったところ、粉末時と比較して約10%吸水率が減少することが判明した。また、吸水後の錠剤は再浸出水および崩壊の問題の解明が必要であることが示唆された。今後、粒径およびバインダー等の検討を行い、新規乾燥剤の開発を引き続き目指して行きたいと考えている。

謝辞

本研究は、財団法人 長岡技術科学大学技術開発教育研究振興会の2012年度助成金によるものであることを記し、

謝意を表します。

参考文献

- [1] 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/>
- [2] 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)
- [3] 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)
- [4] 高野邦治, かんぴょうの苦味と硬さに及ぼす諸要因の影響, 栃木農研報, No.37, pp.35-42 (1990)
- [5] 木村友子, 菅原龍幸, 加賀谷みえ子, 福谷洋子, 超音波処理が干瓢の水戻しに及ぼす影響, 調理科学, vol.27, No. 2, pp. 115-120 (1994)
- [6] 木村進, 食品と乾燥, pp.237-240, 光琳 (2008)
- [7] 菅原龍幸, 食品学実験書, pp.161-162, 建帛社 (1995)
- [8] 石原良行, 須崎隆幸, 高野邦治, かんぴょうの低温貯蔵, 栃木農研報, No.38, pp.87-92 (1991)
- [9] JIS Z 0701 包装用シリカゲル
- [10] 相磯和嘉, 食品衛生学概説, pp.2-5, 光生館 (1991)
- [11] 植木正明, 赤木博, 高野邦治, 野沢隆則, かんぴょうの硫黄くん蒸における硫黄使用量の影響について, 栃木農研報, No38, pp.81~86 (1991)
- [12] 黒川麻美, 外川純也, 鍋島佑基, 多孔質材料の細孔内の吸着水分分布に関する新規測定法, 化学工学論文集, vol.37, No.6, pp.506-511 (2011)
- [13] 日比野剛, 三宅由子, 口腔内速崩壊錠の製剤設計(第4報), 三重県工業研究所研究報告, No.36, pp.49-56 (2011)
- [14] 鎌田靖弘, 大石千明, 西川一好, 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書, No.9, pp.7-10 (2007)