

カビ対策として防腐剤を添加したかんぴょう錠剤の性能評価

田中 孝国*、江口 智之、阪下 広海、加島 敬太、高屋 朋彰、川越 大輔
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

Estimation of the performance of a Kanpyo desiccating tablet with a preservative

Takakuni TANAKA, Tomoyuki EGUCHI, Hiromi SAKASHITA,
Keita KASHIMA, Tomoaki KOUYA and Daisuke KAWAGOE

National Institute of Technology, Oyama College

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

(Received April 8, 2015; Accepted May 13, 2015)

Kanpyo (dried gourd shavings) consists of a lot of fiber and 95% water. We noticed this structure and performed the basic preparation of a new desiccating tablet. In the research thus far, the Kanpyo desiccating tablet demonstrated the ability to absorb 50–60 wt% of water. However, mold grew on the surface of the Kanpyo tablet after it absorbed the water. In this study, we examined how to prevent this mold. First, Kanpyo powder was added to five kinds of preservatives individually. Next, Kanpyo powder with the preservative was machine pressed. The water-absorbing performance of the Kanpyo tablet with the preservative was confirmed in a saturated container. The results show that tablets with and without the binder continued absorbing water for 350 hours. Additionally, mold was not present only in the tablet that included ethyl p-hydroxybenzoate.

Key words: Kanpyo / dried gourd / desiccating tablet / preservative

1. 背景

ウリ科作物であるかんぴょう(かんぴょう)は、栃木県の産物の1つであり、乾燥保存食品として広く流通している。特に栃木県は栽培面積、生産量ともに国内シェア9割以上を占め(2014年データ)、県央・県南部が主産地である[1]。その一方で近年、生産農家の高齢化、高齢者不足、輸入品の増加等の要因により作付面積は激減し、ピーク時(1978年頃)と比較すると栽培面積は約5%、生

産量は約7%にまで落ち込んでいる[2]。この背景を受け、かんぴょうの新しい調理法の探索および、食物繊維やミネラルが豊富であるという特徴を生かした機能性食品の開発が栃木県によって進められているが、生産量回復までには至っていない[1,2]。

我々は、2011年度より、かんぴょうの多孔質性および吸水性に着目した、かんぴょうを主原料とした乾燥錠剤の作製を行っている[3]。この錠剤は、相対湿度90%以上の条件において約50wt%の吸水率を示した。これ

は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であった。一方で、かんぴょう錠剤は強度が低く、崩壊しやすいという問題点が存在した。そのため、2013 年度の研究では、かんぴょう錠剤の強度向上を目的として、食品用バインダーを添加して錠剤を作製したところ、デンプンもしくはヒドロキシプロピルセルロース(HPC) を 10 wt%添加することで、錠剤の強度上昇が可能であることが判明した。またこのバインダーを添加した錠剤は、吸水率を変化させることなく使用することが可能であった。しかし、吸水後の錠剤はカビの発生への対応が必要であることが示唆された[4]。

本研究では、かんぴょう錠剤のカビ対策を目的として実験を行った。入手しやすい代表的な食品用防腐剤 5 種をかんぴょう粉末に各々添加して錠剤を作製し、その吸水特性や強度について評価試験を行ったので報告する。

2. 実験操作

2-1 かんぴょう粉末試料の前準備

紐状のかんぴょう製品(市販品)を試料として実験に使用した。市販品は、調理時の吸水性を高める目的で水分を 20-30wt%程度含んでいる。そのため、前報[3,4]と同様に、製品を乾燥器(55℃、4日)で乾燥後に、1min のミル破砕を行い、かんぴょう粉末試料を作製し、以後の実験に使用した。乾燥方法については、安価で簡便な製造法の開発を目指しているため、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。

2-2 防腐剤の添加

かんぴょう粉末試料に、食品添加物としての使用が認可されている防腐剤を用いた。使用した防腐剤は、ソルビン酸、安息香酸ナトリウム、パラオキシ安息香酸エチル、プロピオン酸ナトリウム、グリシンである。これらの防腐剤は、試薬メーカーより入手した。防腐剤を各々かんぴょう粉末試料に添加し、回転架台 (ANZ-10S, ASONE社製) を用いて50分間混合した。通常、食品添加剤としての添加

量は、0.2wt%以下とされている[5]。我々は、安全な乾燥剤の開発を目的としている。そのため、誤飲した時を想定し、安全性を確保する目的で更に1/10濃度である0.02wt%を添加濃度とした。また、通常防腐剤は水やアルコールに溶解させてから使用する手法が一般的であるが、我々の目的は乾燥剤の開発であるため、粉体のまま使用している。

2-3 かんぴょう粉末試料の錠剤化

かんぴょう粉末試料 0.50g をプレス成型することで錠剤化を行った。用いたプレス機は、SHOP PRESS (ZD102, Jiashan Zhida Machinery & Electrycal Appliance Co. Ltd)、プレス条件は3t、5min である。防腐剤を添加した試料も同様に成型を行った。

2-4 かんぴょう錠剤の吸水実験

防腐剤無添加のかんぴょう錠剤、添加を行ったかんぴょう錠剤を秤量済みの磁性ルツボに入れ、図1の吸水実験装置に設置し、かんぴょう錠剤の重量の経日変化を測定することで吸水性を評価した。

装置内は前報[3,4]同様に、相対湿度 90%以上、25.0℃に設定した。

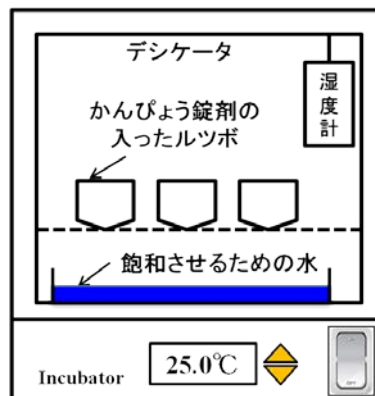


図1 吸水実験装置の模式図

2-5 かんぴょう錠剤の強度試験

吸水前後のかんぴょう錠剤および各防腐剤を添加した錠剤について、材料試験機(島津AUTODRAPHAGS-X)を用いて、圧縮の強度試験を行った。試験速度 5mm/min で錠剤が破断するまでデータ取

集を行い、それぞれの破断点を比較し、強度の比較を行った。これまでの実験により、かんぴょう錠剤は、圧力がかけられた際にクラックが生じて崩壊することが判明している。本報告の破断点とは、材料試験中にクラックが発生したことで、試験圧力[N]が低下した点のことを示している。

3. 実験結果及び考察

3-1 防腐剤を添加したかんぴょう錠剤の作製

図2は、ソルビン酸を添加したかんぴょう錠剤の写真である。防腐剤の有無、もしくは添加防腐剤の種類が異なっても、錠剤の外見上の色等の違いは無かった。



図2 錠剤化したかんぴょう粉末試料
(直径 15mm, 厚さ 2mm)

3-2 かんぴょう錠剤の吸水実験結果

防腐剤無添加のかんぴょう錠剤および、添加したかんぴょう錠剤の吸水実験を行った。図3には、各防腐剤を添加したかんぴょう錠剤の吸水率の経時変化を示した。図中の吸水率は、以下の(1)式を用いて計算を行った。

$$\text{吸水率 [wt\%]} = 100 \times \text{変化量} / \text{錠剤の総質量} \quad (1)$$

また、各かんぴょう錠剤のカビの発生時間についてまとめた表を表1に示した。

吸水後のかんぴょう錠剤は、防腐剤添加の有無、防腐剤の種類に関わらず、濃い茶色への変色が見られた。図3より、全てのかんぴょう錠剤は、約350時間以上の吸

水を続け、総質量の約60wt%の吸水が可能であった。

その一方で、パラオキシ安息香酸エチルを含有する錠剤以外、白色もしくは黒色のカビを観察した(表1)。吸水率の測定時は開放系で行っていること、観察されたカビの色から、室内カビである毛カビ属やコウジカビ属が空中落下により付着し、増殖した可能性が考えられた[7]。かんぴょうは、豊富な糖質やミネラルを含んでいるため、吸水後にカビがそれらを利用しやすくなったことが原因と考えられた。

約400時間を経過すると、グリシンおよびプロピオン酸ナトリウムを含有した錠剤は、5-10wt%の吸水率減少が見られた。この2種類の防腐剤を各々含んだ錠剤の吸水率が減少した理由として、質量変化率の高い試験体では、菌糸の被覆面積や、被覆量が多い傾向にあることから、カビ繁茂による水分の蒸散によるものだと考えられた[8]。一般に、グリシンは *Bacillus* 属に有効であるとの報告例があるがその添加は単独では1-3wt%濃度が必要である[9]。従って、効果が無かった理由として、低濃度であったことも原因と考えられた。プロピオン酸ナトリウムは、微生物の代謝産物として自然界にも存在する物質であり、カビや芽胞菌の発育を阻止する働きを持ち、0.25-0.3wt%が使用範囲である[6]。この物質についても添加濃度が低かったため、カビ繁茂につながったと考えられた。

続いて、ソルビン酸は防腐剤無添加と同様の経過を見せたが、カビは繁茂していた。ソルビン酸を単独で使用した場合の添加濃度は0.2-3.0wt%である[6]ため、カビが繁茂した原因は、前述の2種と同様に添加濃度が低かったことが考えられた。

約400時間を経過後に、吸水率が約5wt%以上上昇した安息香酸ナトリウム、パラオキシ安息香酸エチルは、それぞれ食品のpHが酸性の時に効果が高いと報告されている[10]。食品への添加濃度はそれぞれ0.06-0.1wt%、0.02wt%である[6]。この2種のうちカビが繁茂しなかったのは、パラオキシ安息香酸エチルであった。我々が実験に用いたかんぴょうは、亜硫酸燻蒸された製品であるため、水分を含んだ(もしくは浸した)場合、酸性になる

ことが予想された[11]。まず、かんぴょう錠剤が水分を含むと、水分にかんぴょう中の亜硫酸が滲出して酸性環境を作り、安息香酸ナトリウムおよびパラオキシ安息香酸エチルが溶解しやすい環境が整ったと考えられる。それぞれの防腐剤の溶解が徐々に行われることで、安息香酸ナトリウムのカビ発生の遅れおよびパラオキシ安息香酸エチルの防腐効果が発揮された可能性が考えられた。パラオキシ安息香酸エチルの防腐作用発現のメカニズムは、いまだ明らかとなっていないが、膜のイオン透過性亢進による膜電位の消失、もしくは、ミトコンドリアの呼吸機能障害によることが示唆されている[12]。

以上の結果より、パラオキシ安息香酸エチルがかんぴょう錠剤の防腐剤として適していると考えられた。

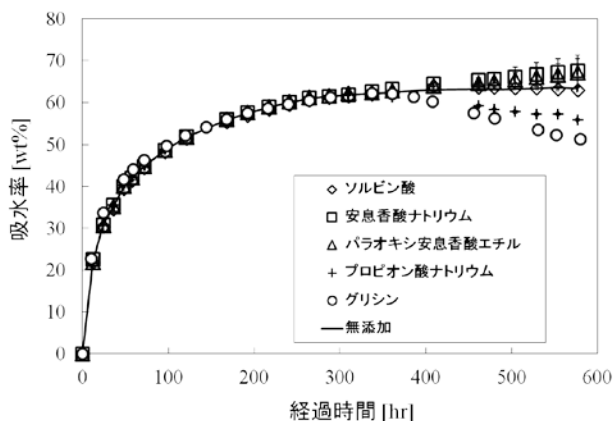


図3 防腐剤入りかんぴょう錠剤の吸水特性 (Sample 数=4)

表1 各かんぴょう錠剤のカビの発生時間 (Sample 数=4)

防腐剤	発生時間 [hr]
ソルビン酸	267 – 337
安息香酸ナトリウム	529 – 602
パラオキシ安息香酸エチル	発生せず
プロピオン酸ナトリウム	192 – 504
グリシン	216 – 337

3-3 吸水試験前後のかんぴょう錠剤における材料試験結果

各防腐剤添加かんぴょう錠剤の吸水前後の材料試験強度を表2に示した。吸水後の錠剤は吸水前に比べ、強度が数 wt%にまで低下することが判明した。また、ソルビン酸、グリシンを添加した錠剤は、同条件で錠剤を作製したにも関わらず、大きな値のばらつきを示した。

バインダーを添加し、かんぴょう錠剤の強度を増す試験を行った前報[4]によれば、デンプンおよびHPC(ヒドロキシプロピルセルロース)が、無添加と比較すると吸水実験前は約3倍、吸水実験後は錠剤としての形状を保ち、錠剤の移動に耐えることが判明している。今回の防腐剤についても、防腐剤の添加を行うことで吸水実験前は1.2~2.0倍、吸水実験後もバインダー添加時以上の強度に上昇することがわかった。特にソルビン酸やプロピオン酸ナトリウムは、高い数値が得られたが、要因については不明である。今後、バインダーおよび防腐剤を両方添加した場合の相乗効果について確認予定である。

表2 防腐剤添加かんぴょう錠剤の材料試験強度 (Sample=4)

防腐剤	吸水前強度 [N]	吸水後強度 [N]
無添加 [3]	49±7.8	測定不可
デンプン添加 [4]	118±31	0.75±0.30
HPC 添加 [4]	137±29	0.64±0.04
ソルビン酸	88±23	1.9±1.4
安息香酸ナトリウム	81±14	0.52±0.23
パラオキシ安息香酸エチル	66±4.6	0.13±0.0064
プロピオン酸ナトリウム	75±8.6	1.6±1.5
グリシン	98±22	0.17±0.047

3-4 コスト面から見た防腐剤の評価

表3に示した各防腐剤のデータから、他の防腐剤とのコストを比較した結果、コスト面からみてもパラオキシ安息香酸エチルは、十分に使用が可能であると判断した。今後の課題として、パラオキシ安息香酸エチルについて、カビの抑制効果が得られる最小の値を検討することが挙げられる。

コストの面から考えると、複数の防腐剤添加は難しいと考えられるが、化学系防腐剤より安全な香辛料等の植物由来の素材を防腐剤として混合する取り組み例が、宮本らによって行われている。宮本らは、クローブやコショウ等の香辛料を混合し、スープに入れたが、香辛料そのものの汚染を無くすことが困難であり、単一での使用は効力が低いことを指摘している[13]。宮本らはコスト面については言及していないが、おそらく今回我々が採用した薬剤よりコストは高くなると考えられた。

表3 各防腐剤の1gあたりの価格 [14]

防腐剤	価格 [円/g]
ソルビン酸	8.2
安息香酸ナトリウム	6.6
パラオキシ安息香酸 エチル	7.6
プロピオン酸 ナトリウム	8.2
グリシン	4.8

4. まとめと今後の展望

今回我々は、乾燥剤として開発中である、かんぴょう錠剤が吸水後にカビが繁茂してしまう現象を解決することを試みた。その結果、パラオキシ安息香酸エチルが防腐剤として適していることが判明した。また、吸水率

も無添加時と変化することなく使用することが可能であった。現在、滲出水への対応として粒径の検討を行っている。その結果も踏まえ、新規乾燥剤の開発を引き続き行いたい。

参考文献

- [1] 小山商工会議所の「かんぴょううどん」ページ：<http://www.oyama-cci.or.jp/kanpyou/> 等
- [2] 栃木県かんぴょう商業協同組合のかんぴょう専門情報サイト：<http://www.kanpyo.jp/>
- [3] 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)
- [4] 田中孝国 他：パインダーを添加したかんぴょう錠剤の性能評価，電気化学会 技術・教育研究論文誌，Vol.21, No.1, pp.27-32 (2014)
- [5] IPCS UNEP//ILO//WHO 国際化学物質間欠評価文書 No.26 安息香酸および安息香酸ナトリウム
- [6] 公益財団法人 日本食品化学研究振興財団 HP (<http://www.ffcr.or.jp/>) 食品添加物使用基準より
- [7] 相磯和嘉，食品衛生学概説，pp.2-5，光生館（1991）
- [8] 酒井温子 他：アセチル化木材と高耐朽性樹種の耐朽性評価，木材保存，Vol.39-1, pp.24-31(2013)
- [9] 藤井建夫 編：食品の腐敗と微生物，幸書房，pp.19-20 (2012)
- [10] 松浦寿喜：食品添加物の基本と仕組み，秀和システム，p.53 (2008)
- [11] 特開 2006-314234 かんぴょうの調理方法
- [12] 角田香澄 他：鹿児島純心女子大学看護栄養学部紀要，Vol.17, pp.59-64 (2013)
- [13] 宮本梯次郎 他：香辛料によるスープ中細菌の増殖阻害，調理科学，Vol.21, No.4, pp.274-278 (1988)
- [14] 和光純薬工業株式会社 37th 試薬カタログ(2012)