

異なる温度条件下におけるかんぴょう錠剤の吸湿性能の比較

田中 孝国^{1*}, 松本 将弥¹, 小林 稜¹, 大岡 久子², 川越 大輔¹, 高原 美規³

¹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

²群馬工業高等専門学校 物質工学科 (〒371-8530 群馬県前橋市鳥羽町 580)

³長岡技術科学大学 生物機能工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

Performance comparison of kanpyo tablets under different temperature conditions

Takakuni TANAKA¹, Masaya MATSUMOTO¹, Ryo KOBAYASHI¹, Hisako OOKA²,
Daisuke KAWAGOE¹, Yoshinori TAKAHARA³

¹National Institute of Technology, Oyama College
(771 Nakakuki, Oyama City, Tochigi Prefecture 323-0806, JAPAN)

²National Institute of Technology, Gunma College
(580 Toriba, Maebashi, Gunma 371-8530, JAPAN)

³Nagaoka University of Technology, Department of Bioengineering
(1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, JAPAN)

(Received April 13, 2018; Accepted May 14, 2018)

Kanpyo, a type of gourd, is a specialty product of Tochigi Prefecture. It is mainly sold in a dried and string-like form that is shaved into thin pieces and dehydrated. Kanpyo is rich in fiber and contains about 95% water. We found out these properties and carried out elemental preparation to produce a new desiccant tablet. In a previous study conducted, kanpyo desiccant tablets showed a water absorption capability of 50-60 wt%. First, dried shavings of kanpyo were made into a powder form using a mill crusher. The water absorption of the powder was confirmed in a sealed container at 25°C. Next, the powder was pressed with a pressing machine at a rate of 3 tons in 5 minutes. Also, the water absorption efficiency of the tablet was confirmed under different humidity and temperature. The results showed that a tablet with a relative humidity that is higher than 40% can absorb water for up to 300 hours. The equilibrium moisture content is shown based on the amount of water absorbed after 300 hours at 25°C.

Key words: dried gourd / humidity control / water absorption

1. 背景

栃木県の代表的農産物の 1 つとして知られているかんぴょうであるが、近年、作付面積および生産量は減少の一

途を辿っている[1]。原因として、生産者の高齢化や後継者不足問題、海外からの安価な輸入品の増加による生産量の減少、水分が多く味が薄いことや、ウリ科の独特の苦みがあること、食文化の変化と食品としての利用用途が狭いこ

とに起因する廃棄の多さなどがあげられる。

本研究室では 2011 年度より、かんびょうの消費量の大幅な増加が見込める工業的利用法として、かんびょうを使用した新規乾燥剤の研究を行っている。これは、乾燥後のかんびょうが多孔質性および強い吸湿性を持つことに着目したものである。これまでの研究により、飽和条件下において約 250 時間の使用が可能であり、高湿度下においてかんびょう錠剤の総質量の約 70 [重量%, 以下 wt%] 以上の吸湿率を示すことが判明した(同条件におけるシリカゲル A 型よりも優れた吸湿率であった)。また、25 [°C] 下、かんびょう錠剤は、相対湿度が 80 [%] 以上の条件で最大約 80 [wt%] の高い吸湿率を示したが、湿度条件を低下させると同時に吸湿率にも大幅な減少が確認され、40 [%]未満の条件下では吸湿性はほとんど得られないことが判明している[2]。今回我々は 25 [°C] 条件以外における、かんびょう錠剤の吸湿挙動について調査するために、防湿包装方法で乾燥剤の実装実験が実施される上限および下限の温度 4 [°C] および 40 [°C] を選び[3]、その条件における吸湿実験を行ったので報告する。尚、以降の湿度表記は相対湿度であり、ある温度の空気の飽和水蒸気量 M_{wmax} [g/m³]に対して、実際の水蒸気量 M_w [g/m³]を比率で表した値 [%]であり、一般的に広く用いられている。式は次の通りである[4]。

$$\text{相対湿度} [\%] = M_w/M_{wmax} \times 100 \quad \dots (1)$$

一般的に広く用いられている相対湿度であるが、相対湿度は分母が飽和水蒸気量であるため、水蒸気量が同一であっても温度変化によって値が変動する特徴を持つ。この相対湿度に対して、絶対湿度は、湿潤空気(水蒸気を含む空気)中にどれだけの水蒸気が存在しているのかを示す値である。この値は、1 [m³]の湿潤空気中に水蒸気がどれだけ含まれるかを示すのが容積絶対湿度 [g/m³]、湿潤空気中の 1 [kg]の乾燥空気に対しての水蒸気の割合を示すのが重量絶対湿度 [kg/kg DryAir]である。現在、日本の空調関係の分野においては、重量絶対湿度が絶対湿度とされているため、本研究でも絶対湿度により解析を行った。重量絶対湿度

度は分母が乾燥空気の重量であるため、温度変化による影響を受けない。乾燥・吸湿の観点からは、絶対湿度がより便利な指標となる。重量絶対湿度の式は以下の通りである。この値に関しては 3-3 以降にまとめた。

$$\text{重量絶対湿度 (kg/kg)} = M_w/M_{DA}(\text{乾燥空気の重量}) \dots (2)$$

2. 実験内容

2-1 かんびょう粉末試料の前準備

紐状かんびょう製品(市販品)が含んでいる水分を、前報と同様に、乾燥器(55°C, 4 日)で乾燥させ重量の変化が無くなった後(含水率が一定になった時)に 1 [min] のミル破碎を行い、かんびょう粉末試料を作製した[2]。乾燥方法については、これまでと同様に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、検討を実施していない。

2-2 かんびょう粉末試料のふるい分けおよび防腐剤、バインダーの混合

2-1 で得たかんびょう粉末試料のふるい分けを実施し、吸湿実験後に滲出水が出なかった 75 [μm] 以下の粒子径を含むかんびょう粉末試料を回収した。続いて、防腐剤としてパラオキシ安息香酸エチルを 0.02 [wt%]、バインダーとしてデンプンを 10 [wt%] 加え 30 [min] 混合した [2]。

2-3 かんびょう粉末試料の錠剤化

2-2 で作製したかんびょう粉末試料 0.5g をプレス成型することで錠剤化を行った。プレス条件は 3 [t], 5 [min] である。成型した干瓢錠剤は、直径 15 [mm]、厚さ 2 [mm] である。以下、作製したかんびょう錠剤を錠剤と略す。

2-4 錠剤の吸湿実験

成型した錠剤を秤量済みの磁性ルツボに入れ、図 1 の吸湿実験装置に設置し、錠剤の重量の経日変化を測定することで吸湿性を評価した。実験温度は、4 [°C], 25 [°C], 40 [°C] の 3 種類をそれぞれ設定し、吸湿実験を実施した [2]。

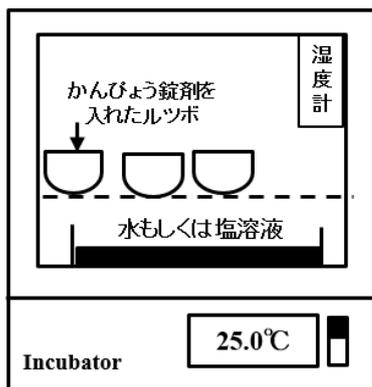


図 1 吸湿実験装置の模式図 [2]

湿度条件の設定を表 3 中の試薬を用いて調整を行い、3 種類の温度全てで吸湿実験を実施した。

前報[2]と同様に、低湿度条件においては得られた相対湿度と文献値[5]にずれが生じた。この現象は 4, 40 [°C] でも見られ、表 3 中に示した相対湿度は全ての温度条件で 3-5 日後に湿度の安定が確認された。従って本実験でも、表 3 中の得られた相対湿度条件 (95%以上~20%) における錠剤の吸湿実験を実施した。

表 3 各試薬の 4, 25, 40 [°C] における相対湿度 [2]

文献値による相対湿度	使用した試薬	得られた相対湿度
90%以上	H ₂ O のみ	95%以上
90%	KNO ₃	90%
80%	KBr	80%
70%	NaCl	70%
57.7%	NaBr	60%
42%	K ₂ CO ₃	40%
33%	MgCl ₂	30%
11%	LiCl	20%
7%	NaOH	25%

2-5 錠剤の強度試験

吸湿前後の錠剤について、材料試験機(島津 AUTODRAPHAGS-X)を用いて、圧縮強度試験を実施した。試験速度 5 [mm/min] で錠剤が破断するまでデータ収集を

行い、破断点を比較することで強度を評価した。尚、これまでの実験により、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す。

3. 実験結果および考察

3-1 異なる湿度条件下における、錠剤の吸湿特性

それぞれの湿度条件下における吸湿率を錠剤の重量変化から計算した。用いた式は以下の(3)式である。

$$\text{吸湿率 [wt\%]} = 100 \times (\text{吸湿した水分量 [g]} \div \text{かんびょう錠剤の重さ [g]}) \quad \dots (3)$$

(3) 式により求めた 25 [°C] における吸湿率を図 2 に、4 および 40 [°C] における吸湿率をそれぞれ図 3, 4 に示した。尚、25 [°C] の吸湿率および後述する材料強度のデータは前報のデータを使用しており、比較参考のため今回も記載した[2]。図 2 より、錠剤は相対湿度が 80 [%]を超える環境においては最大約 80 [wt%]の高い吸湿率を示した一方で、湿度条件を低下させると同時に吸湿率にも大幅な減少が確認され、40 [%]未満の条件下では吸湿率が 0 [wt%]となった。4°C条件下における錠剤は、相対湿度が 90,100[%]においては緩やかに吸湿し続け約 90 [wt%]以上の高い吸湿率を示した。25 [%] の時と同様に、湿度条件を低下させると同時に吸湿率にも大幅な減少が確認され、40 [%]未満の条件下では吸湿性は約 10 [wt%] 以下であった。40[°C] 条件下(図 4)、錠剤は相対湿度が 90,100[%]においては約 100 時間で高い吸湿率を示したが、装置内に結露が発生し、全てのサンプルに水滴が落ちてしまったため測定不可となり中止した。図 4 より、相対湿度 100-70[%] までは錠剤の吸湿性が見られたが、湿度条件を低下させると同時に吸湿率にも大幅な減少が確認され、40 [%]未満の条件下では、4[°C] 条件と同様に吸湿性は約 10 [wt%] 以下であった。

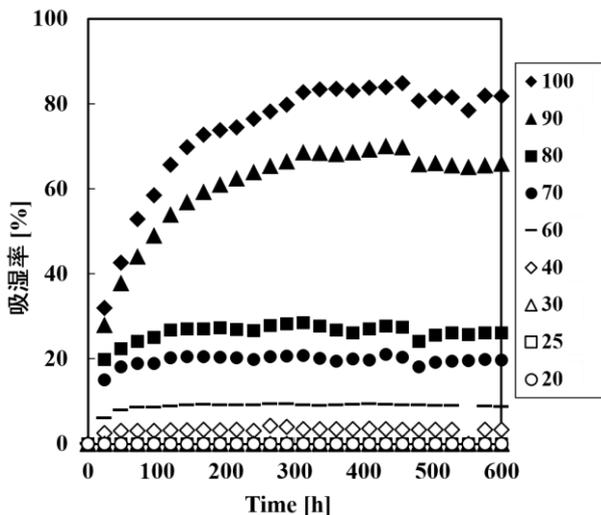


図2 25°C条件下における錠剤の吸湿特性
(Sample 数=3, 標準偏差は 0.1%未満,
以降図 3-4 も同じ)

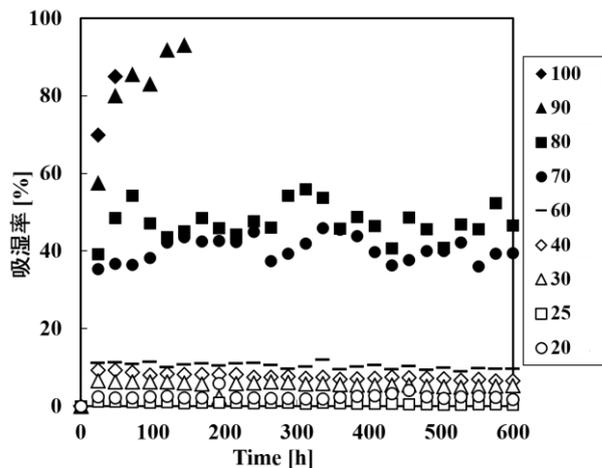


図4 40°C条件下における錠剤の吸湿特性
(Sample 数=3, 標準偏差は 0.1%未満)

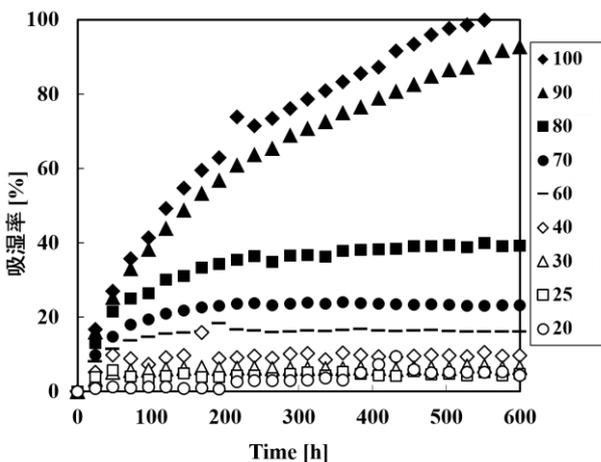


図3 4°C条件下における錠剤の吸湿特性
(Sample 数=3, 標準偏差は 0.1%未満)

3-2 各湿度条件下での吸湿後錠剤の材料試験

図中の錠剤の強度は錠剤に亀裂が入った際の数値としている。25, 4, 40 [°C] 条件下における, 吸湿後の錠剤の強度変化について材料試験により比較した(図 5, 6, 7)。いずれの条件においても錠剤の強度は吸湿前が一番高く, 湿度の上昇に伴い, 錠剤の強度の低下が確認された。吸湿を示さなかった相対湿度 40%未満の条件下においても, 強度の変動が起きていることが確認された。

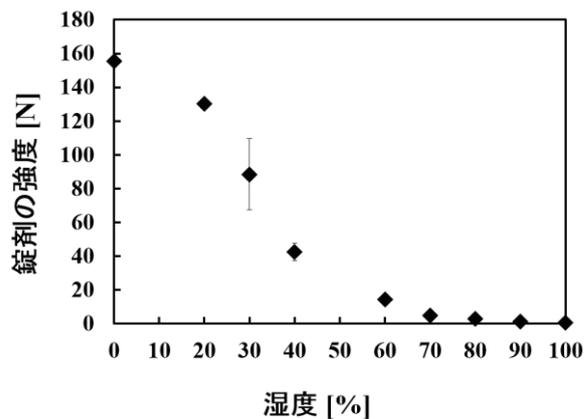


図5 25°C条件下における各錠剤の強度変化
(Sample 数=3, 湿度 0%は実験開始前のデータである。
以下, 図 6,7 同様である)

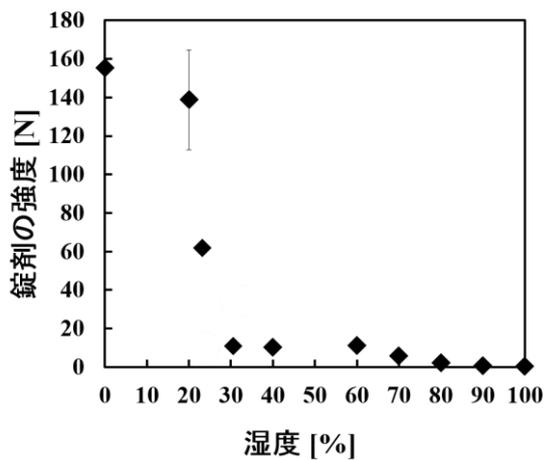


図6 4°C条件下における各錠剤の強度変化

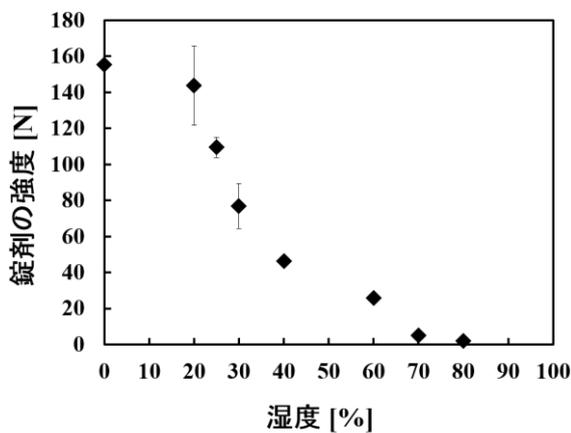


図7 40°C条件下における各錠剤の強度変化

分の吸湿や放出) を持っていることが示唆された。

前報と同様に、この作用はシリカゲル B 型のような、細孔容積による水分の物理的吸着による吸湿作用を錠剤が示すことが要因であると考えられる[6]。そのため、高湿度下では物理的吸着によって大量の水蒸気を吸着するが、低湿度条件下になると、水蒸気の放出(脱着)が生じ、見かけ上吸湿がほぼ行われていない状態になると考えられた。これらの性質は、かんぴょうの食物繊維構造 (乾燥時に水分が抜けた際に生じる多孔質構造)、成型時の粒径のバラつき(75 [μm] 以下の粒子径により錠剤は構成されている) によることが考えられた。

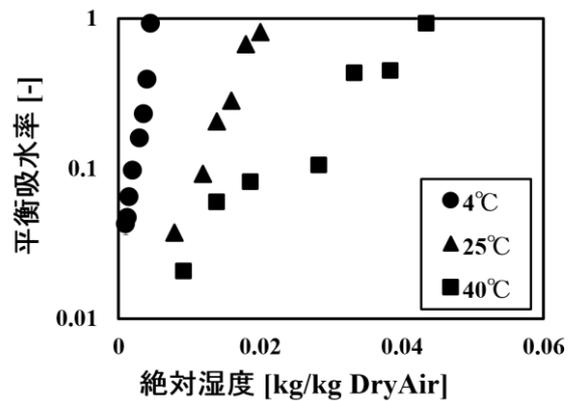


図8 各湿度条件下における各錠剤の強度変化

(Sample 数=3, 標準偏差は1%未満)

3-3 絶対湿度視点からの錠剤の評価

絶対湿度における評価を行う前に、平衡吸湿率 [-] を求めた。25 [°C] においては、吸湿が一定値を示した約 300 時間経過後の吸湿率、4 [°C] では 600 [h]、40 [°C] では 144 [h] の時点を各々の平衡吸湿率とした。吸湿性を示した相対湿度 40 [%] 以上の平衡吸湿率の数値対数プロットした絶対湿度と平衡吸湿率の関係を図 8 に示した。相対湿度 40 [%] 以上の平衡吸湿率の湿度領域では、絶対湿度から平衡吸湿率の計算が可能であることが判明した。この現象は、錠剤の示す吸湿能が不可逆な現象ではなく可逆現象であることを示唆している。おそらく錠剤は湿度 40 [%] 以上の条件に限り、4-40 [°C] の範囲であれば、調湿能 (湿度に応じた水

4. まとめ・今後の予定

本研究では、かんぴょうの有効活用法として、乾燥後のかんぴょうの多孔質構造による吸湿特性に着目した、かんぴょう乾燥錠剤の吸湿性能の評価を実施した。その結果、かんぴょう錠剤は、4-40 [°C] の範囲では、40 [%] 以上の相対湿度下で吸湿性を示すことが判明した。また、どの湿度条件下であっても強度の低下が生じ、吸湿作用を示していることがわかった。このような作用から、かんぴょう錠剤は、シリカゲル B 型に類似した性能を持つ可能性が高いことが判明した。

謝辞

本研究は、平成 29 年度 高専一長岡技科大共同研究助成金により実施された。

参考文献

[1] 平成 26 年産地域特産野菜生産状況，農林水産省 (2016.07)

[2] 田中孝国，岩永健太郎，小林稜，川越大輔：「様々な湿度条件下におけるかんびょう錠剤の性能評価」，電気化学

会 技術・教育研究論文誌，Vol.24，No.1，pp.11-15 (2017.06)

[3] JIS Z0301 防湿包装方法

[4] 木村進 他：食品と乾燥，光琳，pp.29-33 (2008)

[5] 西川介二：一定の湿度を与える飽和延溶液，林業指導所月報 96 号，p.17-23 (1960)

[6] 株式会社 テクノスナカタ HP：

<http://www.technos-nakata.com/silicagel/silicagel1.html>