

コーンスターチ／ポリ乳酸 (PLA) のエクストルーダー処理生成物 に及ぼすタルク、卵殻添加の影響

児島雅博・戸田信次*・小早川和也・村瀬 誠

でん粉は、水とともにエクストルーダー処理することによって容易に膨化することから、バラ状緩衝材への利用が検討されてきた。でん粉ベースのバラ状緩衝材には、でん粉そのものを化学修飾する方法と、でん粉に他の樹脂をブレンドする方法の2種類ある。前者の一例として、ハイアミロースコーンスターチをヒドロキシプロピル化した完全水溶性のバラ状緩衝材の開発¹⁾があり、後者には、でん粉に3割のポリスチレンやポリメチルメタクリレートをブレンドしたバラ状緩衝材の開発^{2)~4)}がある。しかし、いずれも再結晶化防止、耐水性、石油化学系プラスチックとのブレンドのため完全な生分解性を示さないなどの問題が残った。著者ら⁵⁾は、コーンスターチを天然熱硬化性樹脂であるシェラックとエクストルーダー処理し、その生成物は復元性に乏しく、緩衝材よりも断熱材用製品等への利用が有効であると報告した。また、小川⁶⁾はコーンスターチを粒状にし、化学合成系生分解性プラスチックであるポリ乳酸と混合しエクストルーダー処理した結果、緩衝材への利用が有望ではあったが、気泡の大きさが不均一で発泡剤等の添加が必要であると結論づけた。

発泡性緩衝材の発泡剤として、以前はChloro Fluoro Carbon (CFC)が使用されていた。しかし、CFCはオゾン層を破壊する⁷⁾という理由でプロパンや、ブタン等のガスに代わっている。また、無機系の発泡剤として、タルク、卵殻などがあげられる。膨化製品において、気泡の均一性は重要な因子の一つである。これらの発泡剤を使用することにより気泡の均一性が期待できる。

タルクは含水珪酸マグネシウムを主成分とする比較的柔らかい鉱物で、単斜晶系、白色または緑色を帯び絹糸光沢がある。吸収剤、散布剤などの医薬品、打粉、減摩剤、滑石磁器の原料などに用いられている。Bhatnagarら⁸⁾は、コーンスターチにタルクを混合し、エクストル

ーダー処理するとタルクが発泡剤として機能することを報告しており、コーンスターチ／ポリ乳酸混合物においても同様に発泡剤として機能するものと考えられる。一方、Takamineら⁹⁾は、卵殻をコーンスターチに添加した時のエクストルーダー処理生成物の性質を検討し、発泡剤として作用すると報告している。

そこで本研究では、タルク、卵殻を発泡剤として、コーンスターチ／ポリ乳酸混合物に添加してエクストルーダー処理生成物に及ぼす影響について検討した。

実験材料

コーンスターチ (日本コーンスターチ (株)、コーンスターチ特級)、ポリ乳酸 (PLA) ((株) 島津製作所、ラクティ9000ペレット)、タルク (日本タルク (株)、ミクローエースK-1)、卵殻 (キュービー (株)、カルホープ) を、また分析試薬はいずれも特級品を使用した。

実験方法

1. でん粉粒の調製

でん粉とポリ乳酸を混合する際、でん粉が粉末状であるのに対しポリ乳酸は粒状のため均一に混ざりにくい。そこで、両者を正確な混合比率で混合できるよう、でん粉を回転中のパンの中で、水を噴霧しながら直径約1mmの粒状に整形した。これを恒温器で50℃、2日間乾燥したものをエクストルーダー処理用のでん粉とした。

2. エクストルーダー処理用原料の調製

でん粉粒を卓上製菓用ミキサー (Kenwood社、KENMIX) のボウルに入れ、水分含量18%になるように蒸留水を加えながら混合した。その後、でん粉とポリ乳酸の割合が75:25 (乾物換算) になるようポリ乳酸を

*愛知工業大学

加え全重量800 gに調製した。また、タルク、卵殻については、全重量に対しそれぞれ1, 3, 5%を混合した。なお、調製した原料は、水分を平衡化させ、プラスチック容器に入れ一晩放置して、エクストルーダーに供した。

3. エクストルーダー処理

2軸エクストルーダー（神戸製鋼（株）、TCO-30型）は、バレルの内径30mm、バレルの長さバレルの内径の比が24:1、ダイノズルは直径6mmの2穴のものを使用した。バレルは三つのゾーンに分かれており、その温度は、原料投入側から一番目のゾーンを70°C、二、三番目のゾーン、ダイ及びダイホルダーは140°Cに設定した。スクリューは、フォワードスクリューとニーディングディスクを用い、図1のように配置した。スクリュー回転数は200rpmで行った。また、原料供給はフィーダー（K-Tron社、T-20型）を用い、250g/minで供給した。

原料供給開始から1分30秒以降、エクストルーダーから吐出されたローブ状の生成物を30秒間集め、その一部は粉碎機（Tecator社、サイクロテック1090型）で粉碎し、100メッシュのふるいにかけて、水溶解性及びサイズ排除クロマトグラフィー用試料とした。

4. 膨化度

エクストルーダー処理生成物の直径をノギスで測定し、その平均値より算出した断面積をダイノズルの断面積で除した値を膨化度とした。測定は1試料につき20回行いその平均値を採用した。

5. かさ比重

かさ比重は、Barrettら¹⁰⁾の方法に従って求めた。すなわち、エクストルーダー生成物を超音波カッター（（株）山電、USC-3305）で約3cmの円柱状に切断し、重量を測定した。次に、画像解析装置（（株）ニレコ、ルーゼックスFS）を用い、断面積と長さを算出し、重量/体積により、かさ比重を計算した。1試料につき5回測定し、その平均値をかさ比重（kg/cm³）とした。

6. 水溶解性

粉碎した試料0.5g（乾物換算）を100ml容三角フラスコに入れ、全水量が50mlになるよう蒸留水を加えた。防腐剤として10%アジ化ナトリウムを20μl加え、30°Cの恒温水槽中で一晩振とうした。振とう後、10000×g、15分、遠心分離し上澄みをろ過した。そのろ液の全糖量をフェノール硫酸法¹¹⁾により測定し、試料重量に対する溶解糖量を百分率で表し、水溶解度（%）とした。測定は1試料につき2回行い、その平均値を水溶解度とした。

7. サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）

100メッシュのふるいにかけたエクストルーダー処理生成物30mgを試験管に採取し、1N-KOHを3ml加え、30分間冷蔵庫の中で冷却しつつ振とうした。この溶液に、

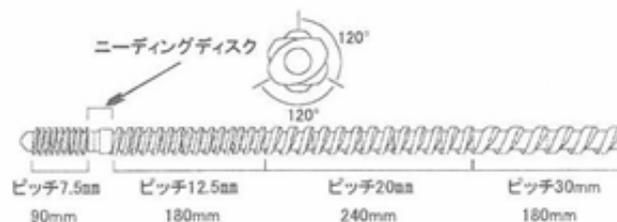


図1 スクリューの配置

蒸留水を7ml加えよく攪拌した後、このろ液3.5mlをSephacryl CL-2B（ファルマシア社）を充填したカラム（内径26mm、長さ70cm）に注入した。溶出は0.02%アジ化ナトリウムを含む蒸留水を用い、30ml/hの流速で行った。溶出液の見かけの分配係数（Kav）は、上部カットポイント（Kav = 0）にブルーデキストラン（ファルマシア、T-2000 平均分子量200万）、下部カットポイント（Kav = 1）にリボフラビン（ワコー）を用いて算出した。

なお、各フラクションは2mlずつ集め、フェノール硫酸法¹¹⁾を用い、溶出液の全糖量を測定した。

8. 硬さ及び凝集性

エクストルーダー処理生成物を約5cmに切断して両端を固定し、レオメーター（（株）アイテクノ、レオメーターMax RX1600型）を用いて硬さ（kPa）、凝集性を測定した。プランジャー径8mm、定速速度200mm/minとして接触点から5mm、2回圧縮した。測定は1試料につき5回ずつ行い平均値を算出した。

9. 走査型電子顕微鏡観察（SEM）

エクストルーダー処理生成物を、厚さ約3mmの7mm四方に両刃カッターで切り、試料台に乗せ、サンプルのまわりを銀ペーストでコーティングした。デシケーター中で十分乾燥させた後、イオンスパッタリング装置（日本電子（株）、JPD-5型）を用い、約300Åの厚さになるよう白金を蒸着させSEM用試料とした。この試料を走査型電子顕微鏡（日本電子（株）、JSM-820型）により加速電圧は10kVで観察した。

10. 統計解析

得られた値は、統計解析ソフトウェアSPSS 8.0J（エス・ピー・エスエス）を用い、平均値の多重比較検定等の統計解析を行った。

実験結果及び考察

1. エクストルーダー処理生成物の物理化学的性質に及ぼす発泡剤の影響

コーンスターチ/ポリ乳酸混合物にタルクあるいは卵殻を添加した時のエクストルーダー処理生成物の膨化度、

表1 エクストルーダー処理生成物の膨化度に及ぼす発泡剤の影響

		添加量		
		1%	3%	5%
対照	25.9±1.49 ^{*1} f ²			
タルク		20.2±1.36 d	15.7±1.11 b	15.4±0.68 b
卵殻		24.0±0.87 e	18.9±0.81 c	14.3±0.68 a

*¹ 平均値±標準偏差*² 値に示されている同じ文字は、危険率5%で有意差なし (Duncanの多重比較検定)表2 エクストルーダー処理生成物のかさ比重 (kg/m³)に及ぼす発泡剤の影響

		添加量		
		1%	3%	5%
対照	38.6±10.5 ^{*1} a ²			
タルク		71.0±8.20 b	108.6±6.74 c	222.1±22.7 d
卵殻		42.7±1.13 a	65.3±6.75 b	109.7±9.55 c

*¹, *² 表1と同じ

表3 エクストルーダー処理生成物の硬さ (kPa)に及ぼす発泡剤の影響

		添加量		
		1%	3%	5%
対照	235.0±62.0 ^{*1} a ²			
タルク		494.7±174.0 bc	679.3±90.7 cd	1455.1±353.3 f
卵殻		326.1±48.3 ab	749.5±110.1 d	1100.1±234.0 e

*¹, *² 表1と同じ

かさ比重、水溶解性、硬さ及び凝集性について分散分析を行った。膨化度、かさ比重、硬さに対して、発泡剤の種類及び添加量の影響は統計的に有意差が得られたが、水溶解性及び凝集性については、有意差は得られなかった。有意差が得られた膨化度、かさ比重、硬さの結果を表1~3に示した。

タルクあるいは卵殻添加は、膨化度(表1)を抑制し、添加量の増加に伴いその傾向は強くなった。タルクと卵殻を比較すると、3%添加までは卵殻の方がタルクより膨化しているのが認められた。Takamineらは、ノーマルコーンスターチ(アミロース含量25%)に0~10%の卵殻を添加したエクストルーダー処理生成物の膨化度を12.8~9.1と報告している⁹⁾。さらにBhatnagarらは、コーンスターチに対してタルクを添加すると1%以上の添加で、エクストルーダー処理生成物はポップコーン様になることを報告している⁸⁾。本実験では、25.9~14.3という膨化度が得られ、いずれの発泡剤を選択しても、コーンスターチ/ポリ乳酸系では、発泡剤として使用できる

ものと考えられた。

かさ比重(表2)は、タルク及び卵殻、いずれの発泡剤も添加量の増加に伴い大きくなった。Bhatnagarらは、市販ポリスチレン系及びでん粉系緩衝材のかさ比重の結果をポリスチレン系が8.9 kg/m³、でん粉系が23.2 kg/m³と報告している。本実験で得られた値は、38.6~222.1 kg/m³の範囲で、市販品に対して相対的にやや高かった。硬さ(表3)についても、タルク及び卵殻いずれも添加量が増加するとともに硬くなった。

物理化学的性質からは、タルクよりも卵殻の方が緩衝材の発泡剤としてわずかに良好であるものと考えられた。

3. 走査型電子顕微鏡観察(SEM)によるセル構造の観察

発泡性緩衝材は、そのセルサイズとセル構造の均一性が重要な性質の一つである。これらの性質は、発泡性緩衝材の密度と、衝撃が加わった時の復元性と密接な関係がある。また均一な物性を得るために、均一なセルサイズが要求される。コーンスターチ/ポリ乳酸混合物に発

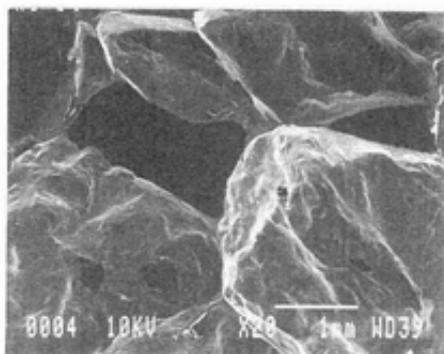


図2 エクストルーダー処理生成物のセル構造
対照 (発泡剤なし)

泡剤を添加したエクストルーダー処理生成物を走査型電子顕微鏡で観察し、図2に対照 (発泡剤なし)、図3にタルク添加区、図4に卵殻添加区のセル構造を示した。タルクの添加によりセルの形が比較的整い、添加量の増加とともにセルが細かく配置されているのが認められた。しかし、5%添加区 (図3-C) では、中心に渦を巻くようにセルを形成しており、十分な発泡体の形成が行われていないと考えられる。全体にタルクは添加量1% (図3-A)のセル構造が比較的均一な球状を形成しており、

緩衝材に適しているものと思われた。卵殻添加区 (図4) では、タルクと比べて個々のセルサイズが大きく、また均一性も劣っていた。さらにタルクのように渦を巻くようなセル構造は見られず、セル構造から判断すると、タルクの方が優れていた。卵殻は一つの粒子が多孔質でタルクとは構造的な違いがあり、さらには粒度の大きさ、主成分の違いも、セル構造に影響を与えているものと考えられ、さらなる実験が必要と思われる。

3. サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によるでん粉成分の分子量分布

タルクあるいは卵殻を添加した時のコーンスターチ/ポリ乳酸混合物のエクストルーダー処理生成物におけるサイズ排除クロマトグラフィーを行い、その結果を図5、6に示した。まず、未処理のでん粉は、 $K_{av}=0$ 付近にアミロペクチン画分と見られるピークが、 $K_{av}=0.6\sim 1.2$ 付近にブロードなアミロース画分と見られるピークが認められた。エクストルーダー処理は、でん粉を低分子化することが報告されている^{12,13}。コーンスターチ/ポリ乳酸混合物のエクストルーダー処理生成物のでん粉成分も同様に、 $K_{av}=0$ 付近のピークの減少が認められ、低分

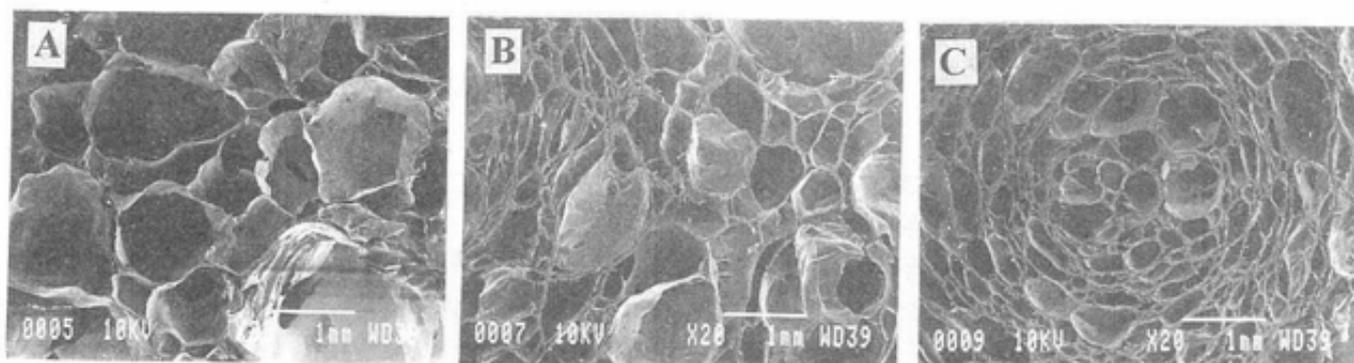


図3 タルク添加エクストルーダー処理生成物のセル構造
A : 1%, B : 3%, C : 5%

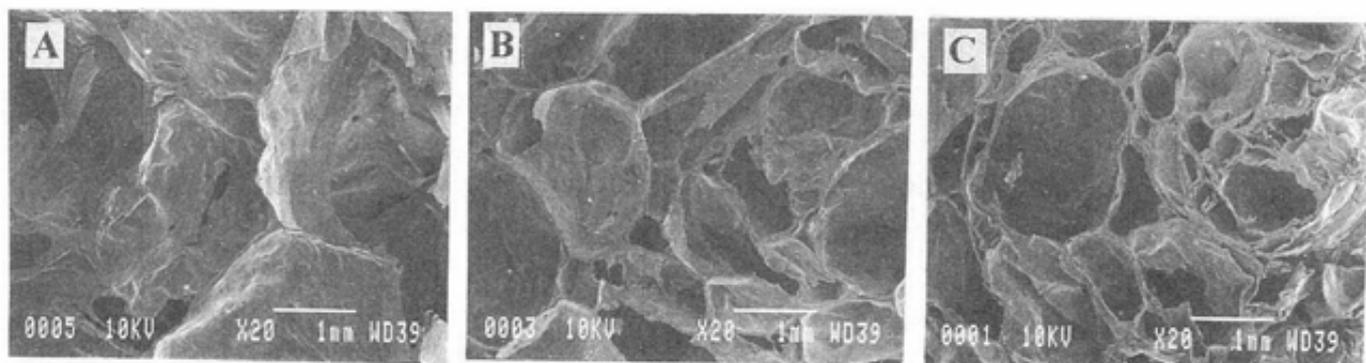


図4 卵殻添加エクストルーダー処理生成物のセル構造
A : 1%, B : 3%, C : 5%

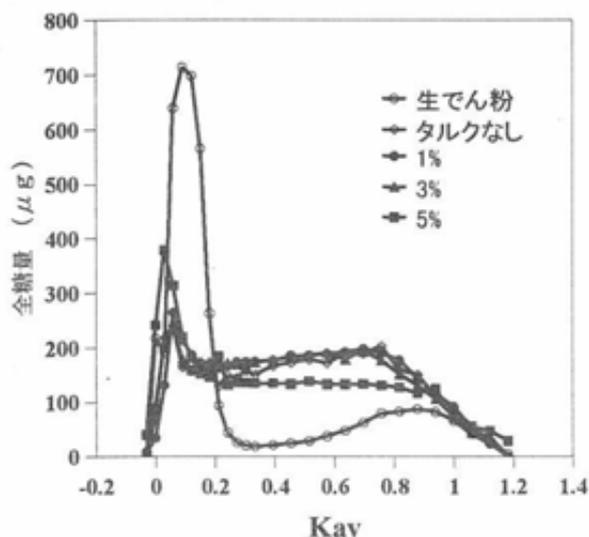


図5 タルク添加エクストルーダー処理生成物のサイズ排除クロマトグラフィー

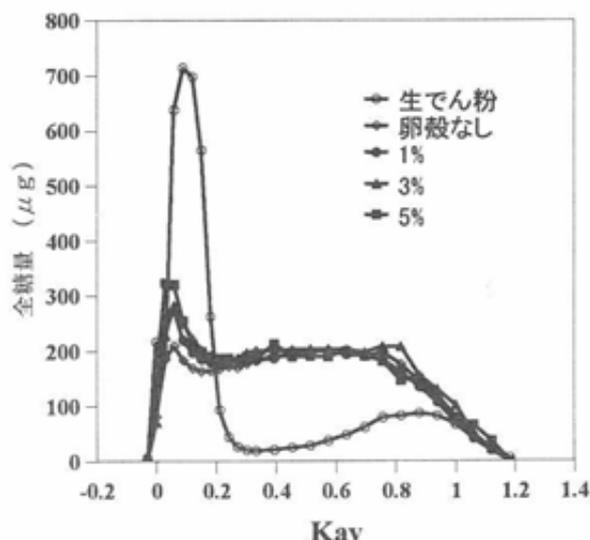


図6 卵殻添加エクストルーダー処理生成物のサイズ排除クロマトグラフィー

子化が示された。また、タルクは添加量が1~3%までは同様な低分子化が示された。しかし、添加量が5%になると低分子化が抑制されているのが認められた。一般にタルクのような鉱物が存在すると、エクストルーダー内の剪断力は増加すると思われるが、本実験においては、添加量が5%では、でん粉成分の低分子化が抑制された。卵殻でも同様に、添加量の増加に伴い低分子化が抑制された。Bhatnagarらは、25%アミロースのコーンスターチにタルク、卵殻を添加したエクストルーダー処理生成物では、添加量の増加とともにアミロペクチン画分の低分子化が進むと報告している⁸⁾⁹⁾。しかし、コーンスターチ/ポリ乳酸混合物への発泡剤添加は、エクストルーダー処理生成物において、これらとは逆の結果が得られた。これら低分子化が抑制された5%添加区の試料は、いずれも膨化度が低く、膨化性と関係があるものと推察される。すなわち、でん粉の発泡は、高压のエクストルーダーバレルから常圧下に吐出されたときに試料中の水分が気化してセルを形成する。従って、単にエクストルーダー内のスクリーによる剪断力だけでなく、ダイノズルから急激な膨化が行われる時点においてもでん粉の低分子化が生ずるのではないかと推察される。

要 約

でん粉系発泡性緩衝材の開発を目的として、コーンスターチ/ポリ乳酸混合物のエクストルーダー処理生成物に及ぼすタルクあるいは卵殻の影響を検討した。

(1) 物理化学的性質への影響

膨化度は、タルク、卵殻の添加量の増加に伴い減少し、

かさ比重は、添加量の増加とともに増加した。また、タルクと卵殻では、卵殻の方が若干膨化度が高く、かさ比重は低かった。硬さは、タルク、卵殻いずれも、添加量の増加に伴い増加したが、タルク添加の方が相対的に硬かった。水溶性性及び凝集性は、タルク、卵殻の添加量の増加とともに若干増加傾向にあるものの、統計的に有意差は認められなかった。

(2) 走査型電子顕微鏡によるセル構造の観察

タルク、卵殻の添加量の増加とともにセルサイズが小さくなった。また、卵殻よりもタルクの方が均一なセル構造が得られた。

(3) でん粉成分の分子量分布

コーンスターチ/ポリ乳酸混合物のエクストルーダー処理生成物の高分子画分(主にアミロペクチン)は、タルク、卵殻を添加すると低分子化が認められた。しかし、添加量の増加に伴う高分子画分の低下は少なく、発泡剤がでん粉の低分子化を抑制しているものと推察された。

以上のことより、タルク、卵殻添加は、物性等からもバラ状緩衝材として有望に思われたが、物性的にもやや硬いため外部可塑剤等の添加剤が必要であると考えられた。

文 献

- 1) Altieri, P. A. and Lacourse, N. L.: In Corn Utilization Conference IV Proc., National Corn Growers Association, St. Louis, Mo., 24-26 June, (1992).
- 2) Bhatnagar, S. and Hanna, M. A.: *Industrial crops and Products*, 4, 71-77 (1995).

- 3) Bhatnagar, S. and Hanna, M. A.: *American Society of Agricultural Engineers*, **38**(2), 567-571 (1995).
- 4) Bhatnagar, S. and Hanna, M. A.: *Cereal Chem.*, **73**(5), 601-604 (1996).
- 5) Kojima, M., Ogawa, K. and Kohayakawa, K.: *J. Appl. Glycosci.*, **47**(1), 13-19 (2000).
- 6) 小川耕史：愛知工業大学卒業論文 (1999).
- 7) Molina, M.J. and Rowland, F. S.: *Nature*, **249**, 810-812 (1974).
- 8) Bhatnagar, S. and Hanna, M. A.: *Starch*, **48**(3), 94-101 (1996).
- 9) Takamine, K., Bhatnagar, S. and Hanna, M.A.: *Cereal Chem.*, **72**(4), 385-388 (1995).
- 10) Barrett, A. H. and Ross, E.W.: *J. Food Sci.*, **55**(5), 1378-1382 (1990).
- 11) Dubois, M., Giles, K.A., Hamilton, J.K., Reber, P.A. and Smith, F.: *Anal. Chem.*, **28**, 350-356 (1956).
- 12) Lin, Y., Huff, H.E., Parsons, M. H., Iannotti, E. and Hsieh, F.: *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, **28**, 163-168 (1995).
- 13) Singh, N., Cairns, P., Morris, V. J. and Smith, A. C.: *Cereal Chem.*, **75**, 325-330 (1998).