

エピクロロヒドリン(ECH)を添加したコーンスターチ/ポリ乳酸(PLA)のエクストルーダー生成物

児島雅博・紀藤祐介*・小早川和也・村瀬 誠

天然高分子であるでん粉は、生分解性樹脂原料として期待されてきた。しかしその低い耐水性によって用途が限定され、耐水性増強がでん粉系プラスチックの課題となっている。Hirataら¹⁾はこんにやく粉やカードランをコーンスターチに加え、エクストルージョンすることで、でん粉の水溶解性が低下することを報告し、Kojimaら²⁾も天然熱硬化性樹脂であるシェラックの添加ででん粉の耐水性が増強されることを報告した。Fangら³⁾及び小川⁴⁾は、コーンスターチにポリ乳酸を混合することで、エクストルーダー処理生成物の水溶解性が著しく改善されることを報告している。

架橋剤であるエピクロロヒドリン(ECH)は二つの水酸基に対し、アルカリ下ででん粉と架橋する⁵⁾。でん粉の低い耐水性は、水酸基の多さが大きな要因となっている。従って、この水酸基を、ブロックあるいは置換することで耐水性は増強すると考えられる。そこで我々は、コーンスターチのエクストルーダー処理生成物の物性改良及び耐水性の増強を目的として、ポリ乳酸を混合し、更にECHをコーンスターチ-ポリ乳酸に混合して、エクストルーダー処理し、その生成物の性質について検討した。

1. 実験方法

(1) 実験材料

コーンスターチ(特級, 日本コーンスターチ㈱), ポリ乳酸(PLA)(ラクティ9000ペレット, ㈱島津製作所), タルク(マイクロエースK-1, 日本タルク㈱)を使用した。またエピクロロヒドリン(特級, 和光純薬工業㈱)及び分析試薬はいずれも特級品を用いた。

(2) 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。このため、両者の混合比率が変化を受けないように、でん粉を回転中のパンの中に入れコンプレッサーで水を噴

霧し、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ジョン用のでん粉とした。

(3) エクストルージョン用試料の調製

でん粉粒を卓上製菓用ミキサー(KENMIX, Kenwood)のボウルに入れ、蒸留水を加えながら混合し、水分含量18%に調整した。その後、でん粉とポリ乳酸を75:25(乾物換算)の割合で混合し、タルクを全体量の3%加え、全体量が800gになるように調製した。また、ECHについては、でん粉量(乾物換算)に対しそれぞれ0, 0.5, 1及び2%を加え、また炭酸水素ナトリウムを全水量に対し0.5Nになるよう混合した。なお調製した試料は、水分を平衡化させるためプラスチック容器に入れ一晩放置し、エクストルーダーに供した。

(4) エクストルージョン

2軸エクストルーダー(TCO-30型, ㈱神戸製鋼所)は、バレルの内径30mm, バレルの長さと同径の内径の比が24:1, ダイノズルは直径6mmの2穴のものを使用し、その他の条件は前報⁶⁾と同様に行った。

(5) 膨化度, かさ比重, 水溶解性の測定

エクストルーダー処理生成物の膨化度, かさ比重, 水溶解性の測定は、前報⁶⁾と同様に行った。

(6) 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(レオナー RE3305型, ㈱山電)を用いてテクスチャー測定に準じ、硬さ及び凝集性を測定した。測定条件は、プランジャー径8mm, 圧縮速度200mm/min, 接触点から5mm, 2回圧縮させて硬さ及び凝集性を求めた。

測定は一つのサンプルにつき5回ずつ行い、その平均値を硬さ及び凝集性とした。

*愛知工業大学

(7) サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)

エクストルーダー処理生成物のでん粉成分の分子量分布はSephacrose CL-2B(ファルマシア)を充填したカラム(内径26mm, 長さ70cm)を用いて前報⁹⁾と同様に測定した。

(8) 統計解析

得られた値は, 統計解析ソフトウェアSPSS8.0J(エス・ビー・エスエス)を用い多重比較検定等の統計解析を行った。

2. 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ECHの影響

コーンスターチ/ポリ乳酸混合物にECHを添加した時のエクストルーダー処理生成物の膨化度, かさ比重, 水溶解性, 硬さ及び凝集性について表に示した。膨化度は, ECHを添加すると無添加に比べわずかに低下した。しかし, ECH無添加でも, 同様の条件で製造された生成物より約30%低かった⁷⁾。これは, ECHはアルカリ下で反応するために, 添加したアルカリによって, でん粉の粘性が低下し, 試料内部の水蒸気を十分保持できなかったことに起因しているものと推察される。かさ比重においても, ECHの添加量の増加に伴い増加した。いずれにしても, アルカリあるいはECHを添加することで, 膨化性はかなり低下した。一方水溶解性については, 統計的な有意差は認められなかったものの, ECH添加によって低下する傾向を示した。通常, でん粉のエクストルーダー処理生成物の水溶解性は約80%程度と報告されている。Fangら³⁾は, ノーマルあるいはワキシーコーンスターチにPLAを混合したエクストルーダー処理生成物の水溶解性は, 水分含量やPLA含量には依存せず, 21~28%程度であることを報告している。またKojimaら⁸⁾は, コーン

ミールにECHを添加したときのエクストルーダー処理生成物の水溶解性について報告し, 本報と同程度の値を示している。

硬さは, ECH無添加に比べ, 添加したものは硬くなる傾向を示し, 膨化度の低いものほど硬くなった。また復元率を示す凝集性については, いずれの試料間にも統計的な有意差は認められなかった。しかし, 相対的に高い値を示しており, 硬いことによって, その変形も少ないものと考えられた。

(2) 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

濃度を変えてECHを添加した時のコーンスターチと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, でん粉成分の分子量分布を検討した。結果を図に示した。未処理のでん粉は, Kav=0付近にアミロペクチン画分と見られるピークが, Kav=0.6~1.2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⁹⁾。一般に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^{9,10)}。しかし本実験においては, Kav=0付近のアミロペクチン画分とみられるピークは減少せず, 低分子化が示されなかった。Kojimaら⁸⁾は, コーンミールにECHを添加したエクストルーダー生成物を同様にSEC分析を行っているが, 架橋が生じると高分子画分は不溶化することを報告している。本実験においては, 不溶化はあまり認められず, 低分子化した分子同士が架橋した可能性も考えられる。また, ECH添加試料については, 膨化が不十分で, このこともでん粉の低分子化を抑制している要因であると推察できる。すなわち, でん粉の低分子化は, 単にエクストルーダー内でのスクリュウによる剪断力のみでなく, むしろダイノズルから急激な膨化が行われる時点において低分子化が生ずるのではないかと推察される。

表 ECH添加エクストルーダー処理生成物の物理化学的特性

ECH(%)	膨化度 ¹⁾	かさ比重 ²⁾ (kg/m ³)	水溶解性 ³⁾ (%)	硬さ ⁴⁾ (kPa)	凝集性 ⁵⁾
0	10.5 ± 1.17	240 ± 24.2	15.1	1 476 ± 477	0.714 ± 0.052
0.5	8.35 ± 0.336	567 ± 22.0	12.0	7 789 ± 599	0.831 ± 0.044
1.0	9.60 ± 0.568	389 ± 78.2	12.5	3 241 ± 434	0.718 ± 0.009
2.0	8.83 ± 0.788	590 ± 78.3	8.4	5 795 ± 2 065	0.765 ± 0.040

1)Least Significant Difference(LSD)=0.503 (P<0.05), 2)LSD=77.4 (P<0.05), 3)LSD=4.27 (P<0.05),

4)LSD=1505 (P<0.05), 5)LSD=0.060 (P<0.05)

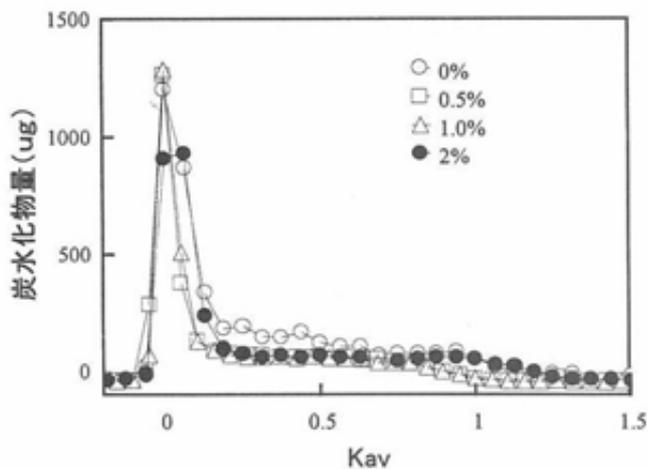


図 ECH添加エクストルーダー生成物の分子量分布

以上の結果より、ECHを添加すると、耐水性の増強が認められたが、膨化度の低下や、硬すぎるなどの点が見られ、更に改良する必要があると考えられる。

3. 要約

でん粉系発泡性緩衝材の開発を目的として、ECHをコーンスターチ/ポリ乳酸混合物に混合して、エクストルージョンで化学修飾を試み、エクストルーダー処理生成物の性質の変化を検討した。

(1)ECHの添加は膨化性を低下させ、緩衝材としての物性改善は認められなかった。しかし、水溶解性は、ECHの添加量の増加とともに減少傾向にあり、架橋によって、耐水性が増強しているものと考えられた。

(2)サイズ排除クロマトグラフィーの結果から、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は、ECHを添加しても、低分子化が示されなかった。

(3)ECH添加生成物の膨化性とサイズ排除クロマトグラフィーの結果を考えると、エクストルージョンにおけるでん粉の低分子化はスクリーによる剪断のみでなく、ダイノズルから排出されるときに生じるのではないかと推察した。

文 献

- 1) Hirata, T., Bhatnagar, S. and Hanna, M.A.: *Starch/Stärke*, **49**, 283-288 (1997).
- 2) Kojima, M., Ogawa, K. and Kohayakawa, K.: *J. Appl. Glycosci.*, **47**, 13-19 (2000).
- 3) Fang, Q., and Hanna, M. A.: *Cereal Chem.*, **77**, 779-783 (2000).

- 4) 小川耕史：愛知工業大学卒業論文 (1999).
- 5) Roberts, H.T.: Nondegradative reactions of starch. In *Starch Chemistry and Technology*, Vol.1, Eds Whistler, R.L. and Paschall, E.F. Academic Press, NY. pp.481-483 (1964).
- 6) 児島雅博・戸田信次・小早川和也・村瀬 誠：愛知県食品工業技術センター年報, **41**,11 (2000).
- 7) 紀藤祐介：愛知工業大学卒業論文 (2001).
- 8) Kojima, M., Hanna M. A. and Gennadios, A.: *Cereal Chem.*, **74**, 526-529 (1997).
- 9) Chinnaswamy, R. and Hanna, M. A.: *Cereal Chem.*, **67**, 490-499 (1990).
- 10) Davidson, V.J., Paton, D., Diosady, L.L. and Larocque, G. *J. Food Sci.*, **49**, 453-458 (1984).