

粉末生薬の水分収着特性とそれに及ぼす含有澱粉の役割

坊木佳人*, 山田雅英¹, 伊勢谷健

近畿大学薬学部 (577-8502 東大阪市小若江 3-4-1)

¹ 株式会社ヤマダ薬研 (577-0807 東大阪市菱屋西 4-1-19)

Water Sorption Properties of Powdered Crude Drugs and Hydrophilic Function of Their Starches

Keito Boki*, Yoshihide Yamada¹ and Ken Isetani

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kinki University (3-4-1, Kowakae, Higashiosaka 577-8502, Japan)

¹ Yamada Yakken Co., Ltd. (4-1-19, Hishiyaniishi, Higashiosaka 577-0807, Japan)

Water sorption isotherms of powdered crude drugs and their starches were measured by a gravimetric method. The powder and the starch were prepared from the roots of *Panax ginseng* C.A. Meyer (PG) and *Panax notoginseng* (Burk.) F.H. Chen (PN), the rhizomes of *Pinellia ternata* (Thunb.) Breitenbach (PT) and *Alisma orientale* Juzepczuk (AO), and the seed of *Coix lacrym-jobi* Linné var. *ma-yuen* Stapf (CL). The Guggenheim-Anderson-de Boer equation was well applicable to the water sorption isotherms. The optimum amount of water added to knead and to granulate the powders was approximately 25-28 (w/w)%. The water contents of granules or globules have to be determined on the basis of the isotherms at storage temperature and depend on the species of powders. The water sorption capacity of starch is high at water activity less than approximately 0.5 and it is higher at lower temperatures. The results of Gibbs free energy indicate the change in free energy of a water-starch solution formed by the water sorption was larger than that of the water-powder solution; that is, starch is more hydrophilic than powder. The enthalpy suggests water was sorbed endothermically on powders and exothermically on starches. The entropy suggests freedom of water was decreased in the solution and that those of powder and starch were reversed.

生薬の浸出液を濃縮したエキス剤は、濃縮の違いにより、軟エキス剤と乾燥エキス剤に分けられる。そのうち、主成分含量の規定がある乾燥エキス剤は、必要に応じて適当な賦形剤（形を整えるための添加剤）を加え、規定の含量に調節する必要がある¹⁾。USP（アメリカ薬局方）XXIによれば、乾燥エキス剤に用いる賦形剤として、澱粉や乳糖の他に、カンゾウ末やその生薬抽出かす粉末を挙げている。また外国薬局方には、乾燥エキス剤に対して、水分含量を規定している²⁾場合もある。わが国では、USP XXIと類似した方法で調製されたエキス顆粒剤や丸剤が市販されている。それらの製剤工程では、賦形剤と粉末生薬（単味

で粉末状の生薬）にエキスと水を加えて練合するが、適当量の水を加えないと、水の過不足のため、練合・造粒ができなくなる。現在、それぞれの粉末生薬に対する水の最少必要量が明らかでないため、加える水分量は経験に頼らざるをえない。さらに、造粒後、製品の硬さ保持、またカビ発生とタンパク質変性防止などのため、乾燥過程で水分含量を調節する必要がある。このように、練合時の最適水分量を設定し、乾燥時の水分含量を調節するためには、粉末生薬に対する水の収着挙動を明らかにする必要がある。さらに、粉末生薬は、繊維やタンパク質や澱粉などの親水性成分から構成されているので、粉末生薬の水分収着に及ぼす含有澱粉の影響について明らかにすることは重要である。そのためには、粉末生薬の水分収着特性、ならび

* Corresponding author.

に粉末生薬と含有澱粉の水分収着特性の差異について明らかにする必要がある。

粉末生薬 (powdered crude drug: C と略記) としては、ニンジン末 (C-PG), サンシチ末 (C-PN), ハンゲ末 (C-PT), ヨクイニン末 (C-CL), タクシャ末 (C-AO) 単味を用いた。さらに、それぞれの粉末生薬から調製された澱粉 (crude drug starch: S と略記), すなわちニンジン澱粉 (S-PG), サンシチ澱粉 (S-PN), ハンゲ澱粉 (S-PT), ヨクイニン澱粉 (S-CL), タクシャ澱粉 (S-AO) を用いた。粉末生薬中の澱粉は、柔組織細胞内に澱粉粒として存在しているが、今回は、澱粉と水分だけの相互作用を明らかにするため、常法に従って分離・精製した澱粉を用いた。

水分収着では、収着剤への水分の吸着と吸収が同時に起こり、収着が進むにつれ収着剤は純固体から水和した固体 (溶液状態) へと変化する。すなわち、収着水と収着剤の状態がともに変化する水分収着挙動を定量的に評価するには、溶液の熱力学が適していると報告されている²⁾。そこで、水分収着等温線の結果に溶液の熱力学を適用して、Gibbs 自由エネルギーとエンタルピー、エントロピーを算出し、水分収着特性を検討した。

実験材料と方法

1. 試料

生薬ニンジン (英名 ginseng) は、ウコギ科のオタネニンジン *Panax ginseng* C.A. Meyer (Araliaceae) の根であり、韓国産 4 年根のものである。サンシチ (sanchi ginseng=tienshi ginseng) は、ウコギ科のニンジンサンシチ *Panax notoginseng* (Burk.) F.H. Chen (Araliaceae) の根で、中国雲南省産 (120 頭) のものである。ハンゲ (pinellia tuber) は、サトイモ科のカラスビシャク *Pinellia ternata* (Thunb.) Breitenbach (Araceae) のコルク層を除いた塊茎であり、中国四川省産のものである。ヨクイニン (coix seed) は、イネ科のハトムギ *Coix lacryma-jobi* Linné var. *ma-yuen* Stapf (Gramineae) の種皮を除いた種子で、タイ産のものである。タクシャ (alisma rhizome) は、オモダカ科のサジオモダカ *Alisma orientale* Juzepczuk (Alismataceae) の茎、葉基および根を除いた根茎であり、中国四川省産のものである。ニンジン末 (powdered ginseng), サンシチ末 (powdered sanchi ginseng), ハンゲ末 (powdered pinellia tuber), ヨクイニン末 (powdered coix seed), タクシャ末 (powdered alisma rhizome) は、それぞれニンジン, サンシチ, ハンゲ,

ヨクイニン, タクシャを粉末化したものである。すなわち、全形生薬を 2 両装高速粉碎機 (榮聡鐵工廠製 RT-02 A) を用いて破碎し、細末とした。粉末生薬の乾燥減量は 3.3–5.9% であった。粉末生薬の粗繊維はヘンネベルグ・ストーマン改良法³⁾, 粗タンパク質はセミミクロケルダール法³⁾, 粗脂肪はエーテル抽出法³⁾ で定量した。

2. 澱粉の調製

粉末生薬に 10 倍容量の蒸留水を加え、粗澱粉を空気に接触させないようにしながら、ふるいを用いて繊維状物質を除去した。次に沈澱物に蒸留水を注ぎ、傾斜法により浮遊物を除去し、粗澱粉を得た。除タンパクは Suzuki ら⁴⁾ の方法で、脱脂は Schoch⁵⁾ の方法で行った。精製澱粉を真空乾燥後、400 メッシュふるいを通し、試料とした。澱粉の水分含量は 1.1–3.8% であった。なお、粉末生薬の澱粉含量は、精製澱粉量から求めた。

3. 水分収着等温線の作成

水分収着量の測定は既報⁶⁾ に準じて行った。すなわち、柴田水分吸着表面積測定装置 P-850 型 (柴田科学器械製) を用い、重量法により、閉鎖系で 20°C, あるいは 30°C における収着量を測定し、吸着過程の等温線を求めた。収着量は、水分収着に基づく石英スプリングの伸びを 1/100 mm まで読み取り、伸び係数を乗じて求めた。収着量の変動係数は、2.67% 以下であった。水蒸気圧は油圧力計で 0.1 mmHg 以上の精度で測定した。なお、水蒸気圧の補正は行わなかった。装置内の試料容器に収着剤約 300 mg を入れ、試料の重量補正のため、収着開始前に室温で 12 時間真空脱気 (1.0×10^{-2} mmHg) し、収着量を乾燥基準、すなわち無水質量当たりの水分量で表した。なお、水分活性は、平衡水蒸気圧を飽和水蒸気圧 (20°C, 17.54 mmHg, 30°C, 31.83 mmHg) で除して求めた。水分活性の高い範囲では、収着平衡に達するまで 1–1.5 時間をかけた。同じ試料を、同一温度で、全水分活性範囲 (約 0–1) にわたって 3 回測定し、水分収着等温線を作成した。

4. 水分収着データの平滑化法

収着量と水分活性との関係を表す理論式としては、Henderson 式⁷⁾, Chung and Pfoest 式⁸⁾, GAB (Guggenheim, Anderson, de Boer) 式⁹⁾などが挙げられる。これらの式に実測値を代入して理論曲線を求めた結果、データの平滑化には、全水分活性範囲において GAB 式が最適であった。なおデータの解析には、非線形最小二乗法プログラム WinNonlin (Pharsight Co., Moun-

Table 1. Parameters of GAB equation fitted to water sorption data of starches and crude drugs.

Sample	Temperature (°C)	Starch			Crude drug		
		<i>k</i>	<i>W_m</i>	<i>c</i>	<i>k</i>	<i>W_m</i>	<i>c</i>
PG	20	0.567	0.0971	8.18	0.784	0.0631	5.64
	30	0.702	0.0601	2.37	0.751	0.0742	4.38
PN	20	0.629	0.0807	13.7	0.802	0.0505	2.41
	30	0.640	0.0780	6.39	0.750	0.0648	10.7
PT	20	0.648	0.0884	19.4	0.733	0.0852	2.84
	30	0.612	0.0905	9.67	0.691	0.1050	2.08
AO	20	0.646	0.0872	14.1	0.763	0.0692	5.22
CL	20	0.525	0.1026	18.7	0.712	0.0783	6.78

tain View, CA, USA) を用いた。GAB 式は次式、

$$W = W_m c k a_w / (1 - k a_w) (1 + (c - 1) k a_w) \quad (1)$$

で表され (*W*, 水分吸着量; *a_w*, 水分活性), 実測値に近似する曲線式の定数 *W_m* (標準偏差, 0.002–0.017), *c* (0.493–2.407), *k* (0.008–0.031) を算出した。それらの値を Table 1 に示した。*W_m* は, 収着剤に対する単分子層水分量¹⁰⁾であり, 乾燥時の最終水分量の目安となる¹¹⁾。

5. 溶液熱力学による解析

水分収着等温線に溶液熱力学²⁾を適用する場合, 収着剤が水を含む相を溶液として取り扱う。ただし, 標準状態は, 水に関してはその溶液と同温・同圧での液体の水, 固体に関してはその溶液と同温・同圧での純固体とする。解析法は, Kumagai ら^{2,12)}の方法で行った。Gibbs 自由エネルギー, エンタルピー, エントロピーを算出する式は次のとおりである。

$$\Delta G_w^s = R'T \ln a_w \quad (2)$$

$$\Delta G_a^s = -R'T W_m \ln(1 + (c - 1) k a_w) / (1 - k a_w) \quad (3)$$

$$\Delta G^s = W \Delta G_w^s + \Delta G_a^s \quad (4)$$

$$\Delta H_w^s = -R'T^2 (\partial \ln P_w / \partial T)_w + h_w^v - h_w^* \quad (5)$$

$$\Delta H_a^s = - \int_{\Delta H_{s(a=0)}^s}^{\Delta H^s} W d(\Delta H_w^s) \quad (6)$$

$$\Delta H^s = W \Delta H_w^s + \Delta H_a^s \quad (7)$$

$$\Delta S_w^s = (\Delta H_w^s - \Delta G_w^s) / T \quad (8)$$

$$\Delta S_a^s = (\Delta H_a^s - \Delta G_a^s) / T \quad (9)$$

$$\Delta S^s = W \Delta S_w^s + \Delta S_a^s \quad (10)$$

ただし, ΔG_w^s は水の部分比自由エネルギー変化 (標準状態との差) であり, $W \Delta G_w^s$ は収着剤への水の収着しやすさを表す。 ΔG_a^s は固体の部分比自由エネルギー変化であり, 収着に伴う収着剤の溶液状態の程度を表す。 ΔG^s は水と固体の積算比自由エネルギー変化であり, 収着に伴う溶液状態での自由エネルギー変化を表す。 ΔH_w^s は水の部分比エンタルピー変化,

ΔH_a^s は固体の部分比エンタルピー変化, ΔH^s は水と固体の積算比エンタルピー変化である。 $W \Delta H_w^s$, ΔH_a^s , ΔH^s が負であれば発熱反応, 正であれば吸熱反応である。 ΔS_w^s は水の部分比エントロピー変化であり, $W \Delta S_w^s$ は収着に伴う水の自由度を表す。 ΔS_a^s は固体の部分比エントロピー変化であり, 収着に伴う収着剤の自由度を表す。 ΔS^s は水と固体の積算比エントロピー変化であり, 収着に伴う溶液状態での自由度を表す。 R' は 0.462 [kJ/kg・水・K], T は絶対温度, P_w は水蒸気圧, h_w^v は水蒸気の kg 当たりのエンタルピー, h_w^* は純粋な液体の水の kg 当たりのエンタルピーである。

結果と考察

1. 粉末生薬の主要成分量

Table 2 は, 粉末生薬 PG (ニンジン) と, PN (サンシチ), PT (ハング), AO (タクシャ), CL (ヨクイニン) の粗繊維と, 粗タンパク質, 粗脂肪, ならびに澱粉の含量を示している。成分量は, 生薬の種類によって大きく異なっており, 粗タンパク質では AO が⁸⁾, 粗脂肪では CL が最大値を示している。

澱粉の含量は, PG と PN では 10% 以上であるが,

Table 2. Principal components of powdered crude drugs (%).

Sample	Crude fiber	Crude protein	Crude fat	Starch
PG	4.3	13.2	1.3	10.6
PN	3.3	7.4	0.3	12.9
PT	0.9	5.4	0.4	6.0
AO	1.6	25.4	5.2	5.5
CL	1.3	15.4	10.7	6.0

PT と、AO, CL では6% ほどである。

2. 粉末生薬への水分注入量と乾燥時水分量の予測

粉末生薬 (C) の20℃における水分収着等温線を Fig. 1に示した。等温線の型は、X 軸に凸な曲線であり、Brunauer らの吸着等温線の型によれば¹³⁾、Ⅲ型に分類される。収着量 (W) は、水分活性 (a_w) の増大に伴い増加しているが、たとえば $a_w=0.5$ における W は、C-PG, C-PN, C-PT 0.08 kg/kg, C-AO 0.09

kg/kg, C-CL 0.10 kg/kg であり、粉末生薬間に大差は認められない。

粉末生薬にエキスを水を加え、練合・造粒を行うに必要な水分注入量を予測するため、20℃, $a_w=1.00 \pm 0.02$ における粉末生薬の水分収着量を求めた (Table 3)。粉末と液体の湿潤状態での充填様式は、funicular 域 (F-2 域: 粉末, 連続; 液体, 連続; 空気, 不連続) と、capillary 域 (粉末, 不連続; 液体, 連続; 空気, なし), slurry 域 (capillary 域より液体が少し多くなった状態) に区別される¹⁴⁾。湿潤粉末の水分量は造粒操作と関係が深く、押し出し造粒法 (生薬粉末に結合剤溶液を加えて練合し、押し出して成形造粒する) と転動造粒法 (湿潤粉末を回転容器内で転がし、粉体に加えられた液体の表面張力と粉体間の毛管現象により粉体を球形粒とする) に最適な水分の充填域は、funicular 域 (F-2) である¹⁴⁾。 $a_w=1.00 \pm 0.02$ は、水蒸気相と水相とが平衡状態にあり、funicular 域と cap-

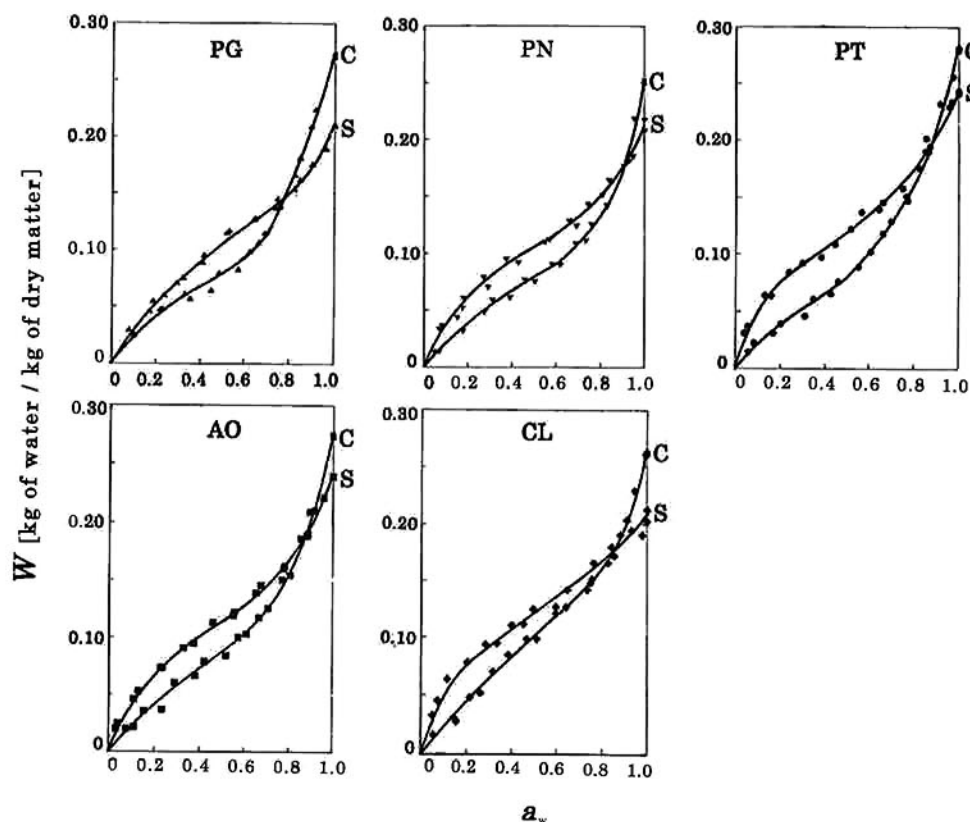


Fig. 1. Moisture sorption isotherms of powdered crude drugs and their starches at 20 °C.

PG, *Panax ginseng*; PN, *Panax notoginseng*; PT, *Pinellia ternata*; AO, *Alisma orientale*; CL, *Coix lacryma-jobi*; C, isotherm of powdered crude drug; S, isotherm of crude drug starch; W, water content; a_w , water activity.

illary 域の境目に相応する。したがって、Table 3 の水分量 (0.25–0.28 kg/kg) が、練合時に加える最適水分量の目安となる。なお、粉末生薬の 20°C と 30°C の $a_w = 1.00 \pm 0.02$ における W は同じであり (Fig. 2), 水分注入量は温度の影響を受けないことがわかった。

造粒後、乾燥過程で水分含量が調節されるが、その目安となる W_m ¹¹⁾ を求めた (Table 1)。20°C における粉末生薬の W_m 値は、0.0505–0.0852 kg/kg であり、生薬間による差が大きくなっている。次に、PG, PN, PT のデータによれば、30°C の水分含量は、20°C より

約 18–28% 多くなっている。仮に、高めの温度の等温線から求めた W_m に基づいて乾燥し、低い温度で保存すると、保存中に水分活性が高くなり、カビ発生などの危険性が考えられる。したがって、乾燥時の最終水分量は、保存温度での等温線から算出された W_m を考慮して設定する必要がある。

3. 粉末生薬の水分収着量に及ぼす澱粉の影響

澱粉 (S) の水分収着等温線は、S 型の曲線を示し (Fig. 1), Brunauer らの吸着等温線の型によれば¹³⁾, II 型に分類される。澱粉の $a_w = 0.5$ における W は、S-PG と S-PN 0.10 kg/kg, S-PT と S-CL 0.12 kg/kg, S-

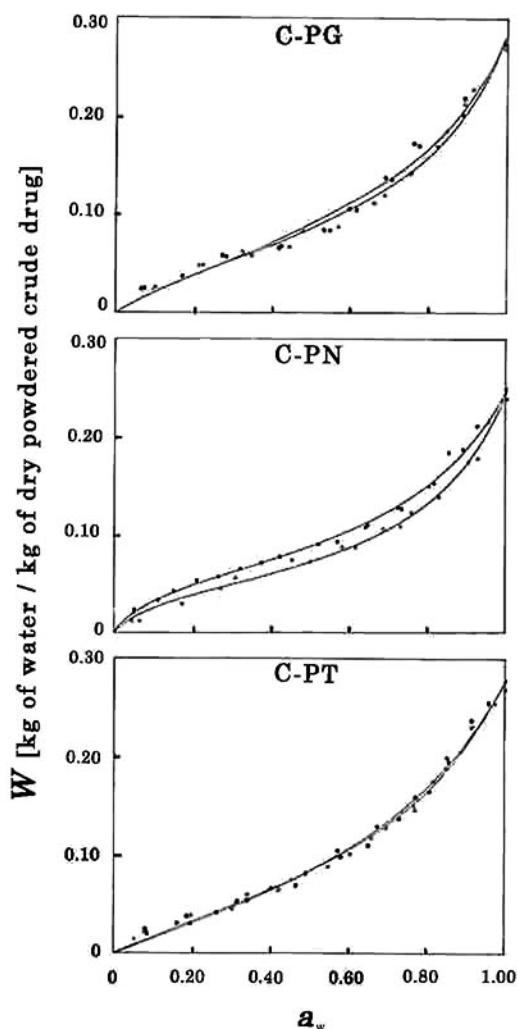


Fig. 2. Moisture sorption isotherms of powdered crude drugs at 20 and 30°C.

C-PG, powdered crude drug *Panax ginseng*; C-PN, powdered crude drug *Panax notoginseng*; C-PT, powdered crude drug *Pinellia ternata*; W , water content; a_w , water activity; ○, data for 20°C; ●, data for 30°C.

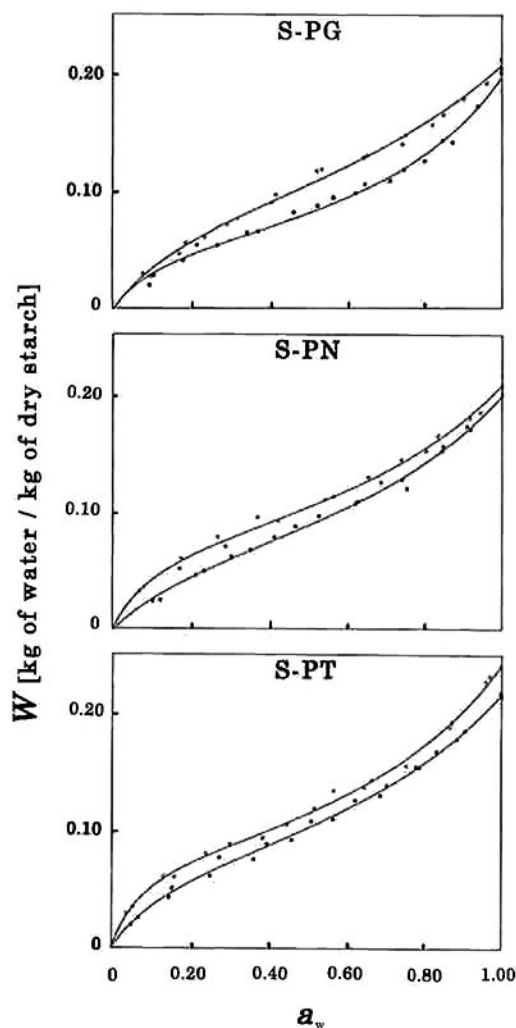


Fig. 3. Moisture sorption isotherms of crude drug starches at 20 and 30°C.

S-PG, *Panax ginseng* starch; S-PN, *Panax notoginseng* starch; S-PT, *Pinellia ternata* starch; W , water content; a_w , water activity; ○, data for 20°C; ●, data for 30°C.

AO 0.11 kg/kg であり、粉末生薬の W に比べ、1.1–1.5 倍多くなっている。そして、低い水分活性 ($a_w < 0.2$) では、1.5–2.7 倍多くなっている。澱粉の等温線は、 $a_w = 0.8$ 付近で粉末生薬のそれと交差し、それ以上では、粉末生薬の方が高くなっている。収着量の結果から、澱粉は粉末生薬に比べ、水分の収着点が多いといえる。すなわち、澱粉は粉末生薬の水分収着に対して、約 0.8 以下の水分活性内で、しかも低い a_w ほど、 W を増大させる能力が強いと推察される。Fig. 3 には、澱粉の 20°C と 30°C における等温線を示しているが、粉末生薬とは逆に、収着温度が低いほど W が多い。したがって、粉末生薬中の澱粉自体には、全水分活性内で、収着温度が低いほど、水分収着量を増大させる力が潜んでいるといえる。

澱粉と粉末生薬の等温線の結果から、収着挙動、収着型、収着量、ならびに温度による収着力などに差異のあることが認められた。これは、粉末生薬の水分収着が、澱粉だけでなく、他の構成成分であるタンパク質や繊維質、無機質などの影響を受けているためと考えられる。

4. 粉末生薬と澱粉の水分収着に対する溶液熱力学による考察

著者らは、Gibbs 自由エネルギーと、エンタルピー、エントロピーを用いて、粉末生薬と澱粉の水分収着挙動の差異を明らかにしようとした。本稿での「溶液状態」とは、湿潤収着剤が、capillary 域に近い funicular 域にあることを指している¹⁴⁾。

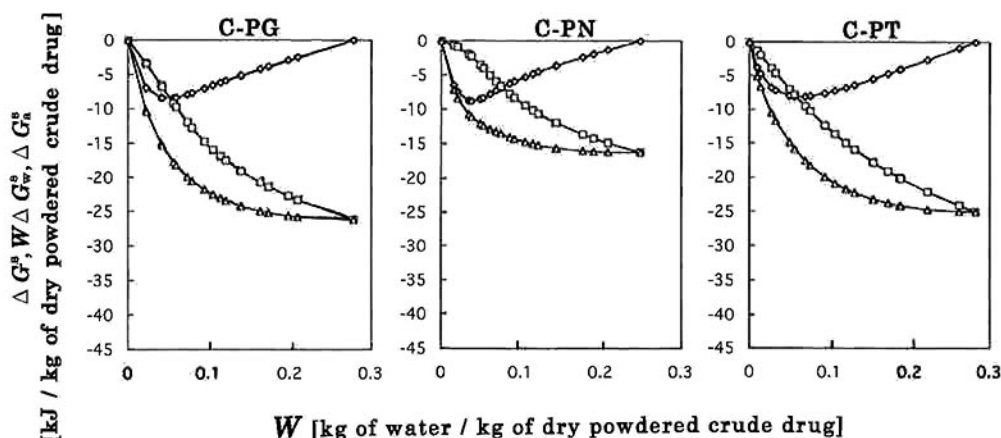


Fig. 4. Dependence of Gibbs free energy values on water content for powdered crude drugs at 20°C.

C-PG, C-PN, C-PT described in Fig. 2; W , water content; ◇, $W \Delta G_w^\circ$; □, ΔG_a° ; △, ΔG_s° .

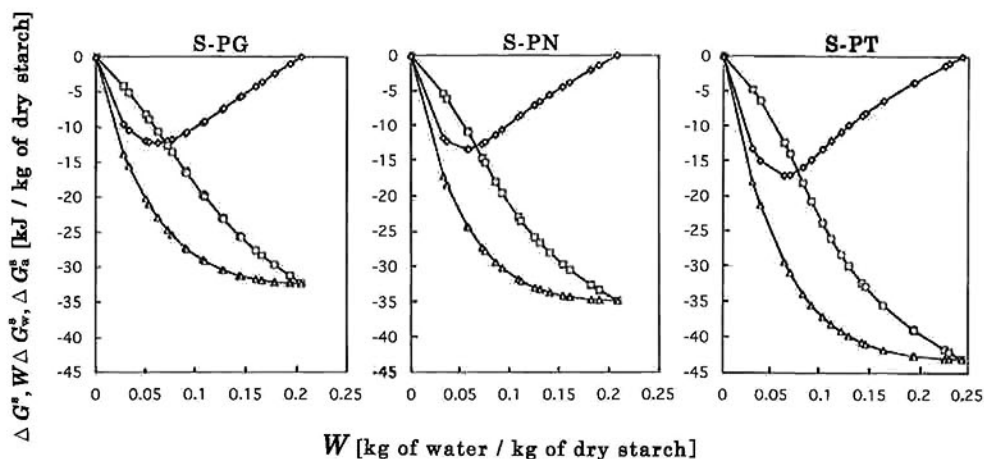


Fig. 5. Dependence of Gibbs free energy values on water content for crude drugs starches at 20°C.

S-PG, S-PN, S-PT described in Fig. 3; W , water content; ◇, $W \Delta G_w^\circ$; □, ΔG_a° ; △, ΔG_s° .

4.1 Gibbs 自由エネルギー

粉末生薬と澱粉の W に対する Gibbs 自由エネルギー変化を、それぞれ、Fig. 4 と 5 に示した。 $W \Delta G^s$ (◇印の曲線) は、 W が約 0.05 kg/kg 付近で負の最大値を示し、 W が多くなると、徐々に減少しゼロになる。 $W \Delta G^s$ 曲線の最大値は、粉末生薬では約 -8.5 kJ/kg と生薬間に差はなく、水の収着されやすさは同じであると思われる。一方、澱粉では、S-PG (-12.5 kJ/kg)、S-PN (-13.4 kJ/kg)、S-PT (-17.2 kJ/kg) の順に大きく、収着されやすさは同順位であった。 $W \Delta G^s$ 曲線の結果から、水は粉末生薬より、澱粉に収着されやすいと考えられる。

ΔG^s (□印の曲線) は、 W が多くなると伴い、大きくなっている。C-PG と C-PT の ΔG^s は、ほぼ同じ

値であり、C-PN の ΔG^s より大きく、 $W=0.25$ 付近で -25 kJ/kg となっている。粉末生薬への水の収着されやすさ ($W \Delta G^s$) に差はなかったが、収着した生薬粉末の溶液状態 (ΔG^s) には差が生じ、C-PG と C-PT は C-PN より、溶液状態になっている。しかし、これは粉末生薬の粗繊維あるいは粗タンパク質の含量 (Table 2) には依存しなかった。一方、澱粉の ΔG^s は、 $W=0.25$ 付近で -32 ~ -43 kJ/kg となり、S-PG < S-PN < S-PT の順であり、それらの溶液状態の程度も同順位である。澱粉は、水酸基による水素結合が容易なため、粉末生薬に比べ、よりいっそう溶液状態になりやすいと考えられる。

澱粉の ΔG^s (△印の曲線) は粉末生薬の ΔG^s より大きな値を示している。これらの結果から、水分収着

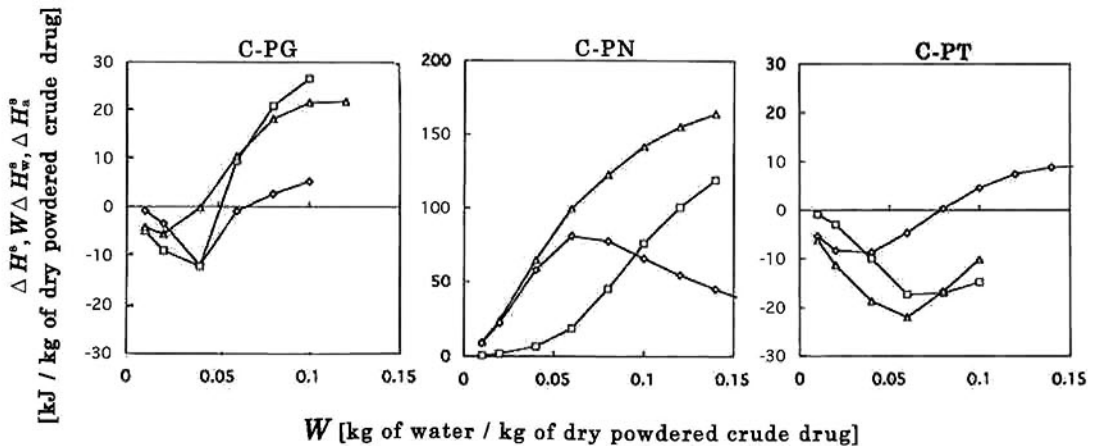


Fig. 6. Dependence of enthalpy values on water content for powdered crude drugs.

C-PG, C-PN, C-PT described in Fig. 2; W , water content; ◇, $W \Delta H^s$; □, ΔH^a ; △, ΔH^s .

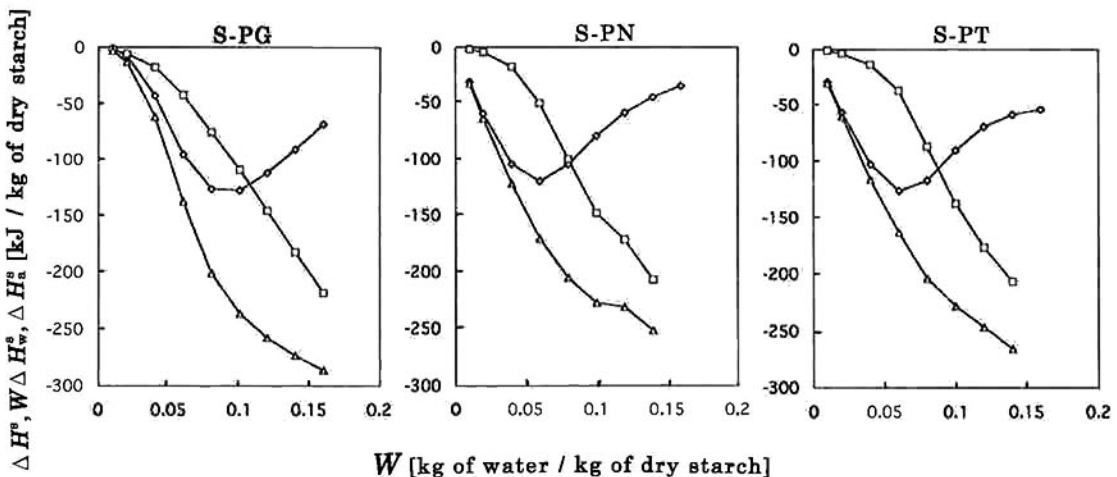


Fig. 7. Dependence of enthalpy values on water content for crude drug starches.

S-PG, S-PN, S-PT described in Fig. 3; W , water content; ◇, $W \Delta H^s$; □, ΔH^a ; △, ΔH^s .

に伴う自由エネルギー変化は、澱粉の方が粉末生薬より大きいことになる。これは、粉末生薬には繊維質が含まれ、澱粉の方が親水的であるためと考えられる。

4.2 エンタルピー

粉末生薬と澱粉の W に対するエンタルピー変化を、それぞれ、Fig. 6 と 7 に示した。粉末生薬の C-PG の $W \Delta H_w^\circ$, ΔH_a° , ΔH^s は、 W が 0.05 付近までは負の値であり、それ以上では正の値である。C-PN のエンタルピーはすべて正の値である。C-PT は、 $W \Delta H_w^\circ$ のみ $W=0.08$ 付近から正の値であり、 ΔH_a° と ΔH^s は負の値である。粉末生薬 C-PG と C-PT では、 W が約 0.05–0.08 (Fig. 6) 以下では、わずかに発熱反応が、

それ以上の W では C-PN と同様、吸熱反応である。全体的には、粉末生薬は吸熱反応である。他方、澱粉の $W \Delta H_w^\circ$, ΔH_a° , ΔH^s はすべて負の値であり、発熱反応である。澱粉の ΔH^s (式(7))は、 $S\text{-PN} < S\text{-PT} < S\text{-PG}$ の順であり、収着した溶液状態での安定性も同順位と考えられる。

4.3 エントロピー

粉末生薬と澱粉の W に対するエントロピー変化を、それぞれ、Fig. 8 と 9 に示した。粉末生薬 C-PT の縦軸のスケールを C-PN のスケールと同じにすると、1/8 以下となり、ゼロに近い曲線となる。したがって、C-PT の収着前後によるエントロピー変化はないもの

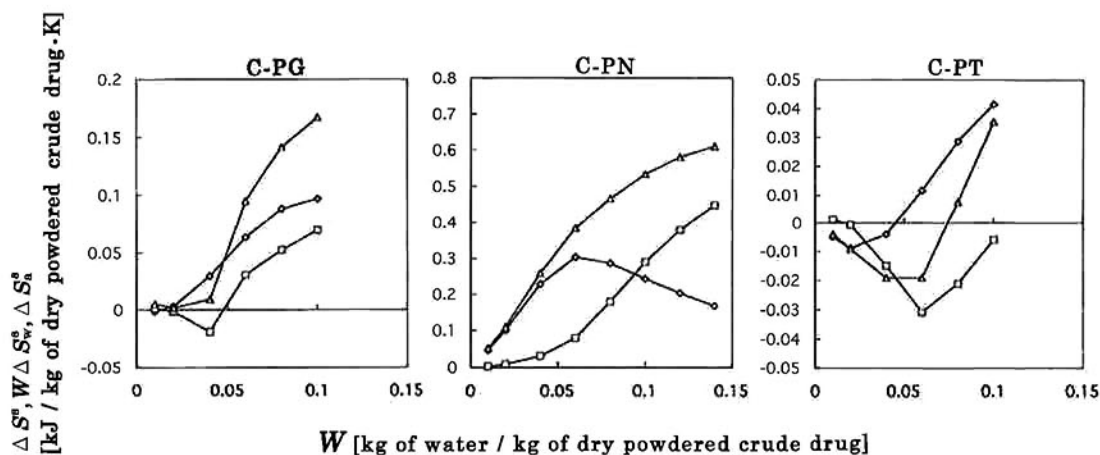


Fig. 8. Dependence of entropy values on water content for powdered crude drugs.

C-PG, C-PN, C-PT described in Fig. 2; W , water content; $\diamond$, $W \Delta S_w^\circ$; $\square$, ΔS_a° ; $\triangle$, ΔS^s .

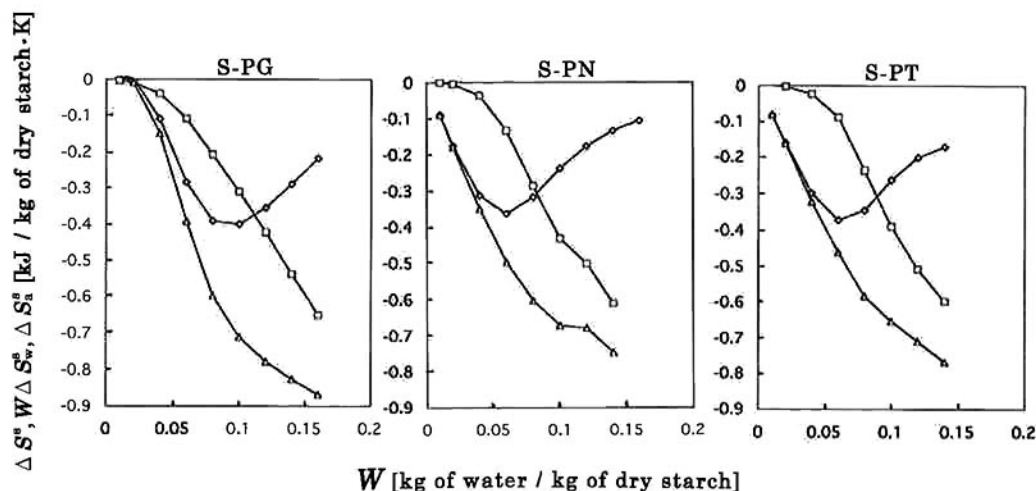


Fig. 9. Dependence of entropy values on water content for crude drug starches.

S-PG, S-PN, S-PT described in Fig. 3; W , water content; $\diamond$, $W \Delta S_w^\circ$; $\square$, ΔS_a° ; $\triangle$, ΔS^s .

と考えられる。

C-PG の $W \Delta S^s$ 曲線から、収着する水のエントロピー変化は、収着が進むにつれて大きくなる。しかし、C-PN に収着する水のエントロピー変化は、 $W = 0.06$ 付近までは大きくなり、さらに収着が進むと徐々に小さくなる。次に、 ΔS^s は、C-PG と C-PN の場合、 W が多くなるにつれて、大きくなっている。すなわち、水を含むことによって粉末生薬は柔らかくなり、粉末生薬の自由度は増大したと考えられる。粉末生薬・水の積算エントロピー変化 ΔS^s は全般的に正であり、エントロピー変化は大きくなっている。C-PT の曲線はゼロに近似され、収着水と C-PT、ならびに C-PT・水のエントロピーは、収着前後で変化しなかったと考えられる。

澱粉の ΔS^s 曲線 (図省略) は、 W がゼロ付近で負の値が最も大きく、 W が多くなるにつれて小さくなる。この結果から、収着前には自由度の高かった水が、澱粉に収着され、自由度を失い、エントロピーが小さくなったと考えられる。一方、収着後の澱粉のエントロピー変化 (ΔS^s) は、 W が多くなるにつれ、大きくなっている。これは、収着が進み W が多くなるにつれて、澱粉のエントロピーが、収着前より大きく変化したためであると考えられる。すなわち、水が澱粉に収着されると、収着水は自由度を失い、逆に、含水澱粉は自由度の高い溶液状態に変化すると考えられる。

水分収着等温線のデータの平滑化の解析にご協力いただいた近畿大学薬学部岩城正宏教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 財団法人公定書協会：エキス剤。「第十三改正日本薬局方解説書」，廣川書店，東京，pp. A-67-A-70 (1996)。

- 2) H. Kumagai, M. Iwase, H. Kumagai, A. Mizuno and T. Yano: Application of solution thermodynamics to the water sorption isotherm of food materials. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **58**, 475-481 (1994).
- 3) 日本薬学会編：「衛生試験法・注解 1990 付 追補 (1995)」，金原出版，東京，pp. 293-322 (1995)。
- 4) A. Suzuki, M. Kaneyama, K. Shibamura, Y. Takeda, J. Abe and S. Hizukuri: Characterization of lotus starch. *Cereal Chem.*, **69**, 309-315 (1992).
- 5) T.J. Schoch: Non-carbohydrate substance in the cereal starches. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2954-2956 (1942).
- 6) K. Boki, S. Ohno and S. Shinoda: Determination of sweet potato starch mixed in kudzu starch by moisture sorption method. *J. Food Sci.*, **54**, 487-488 (1989).
- 7) S.M. Henderson: A basic concept of equilibrium moisture. *Agric. Eng.*, **33**, 29-32 (1952).
- 8) D.S. Chung and H.B. Pfoest: Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. *Trans. ASAE*, **10**, 549-557 (1967).
- 9) C. van den Berg and S. Bruin: Water activity and its estimation in food systems. in *Water Activity: Influences on Food Quality*, L.B. Rockland and G.F. Stewart, eds., Academic Press, New York, pp. 1-61 (1981).
- 10) R.B. Anderson: Modification of the Brunauer, Emmett and Teller equation. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 686-691 (1946).
- 11) 本間清一：乾燥。「新エスカ 21 食品加工学」，栄養学・食品学・健康教育研究会編，同文書院，東京，pp. 45-50 (1987)。
- 12) 熊谷 仁：収着線の熱力学的解析。「食品物理化学」，松野隆一，矢野俊正編，文永堂出版，東京，pp. 55-57 (1996)。
- 13) S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller: On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723-1732 (1940).
- 14) 鮫島政義：顆粒剤。「医薬品の開発 第 11 巻 製剤の単位操作と機械」，仲井由宣編，廣川書店，東京，pp. 21-61 (1989)。

(2001 年 3 月 23 日受付；2001 年 8 月 10 日受理)