

示差熱分析 (DTA) による穀物の熱変性の測定*

村田 敏**・田川彰男**・河野俊夫**・石橋真人**

要 旨

穀物乾燥温度の上部限界を決めるために、穀物切片の示差熱分析 (DTA) を行った。分析に用いた穀物の種類は玄米、小麦、ビール麦および小麦澱粉で、その変性温度 (補外開始温度) はそれぞれ 53.5, 55.1, 54.4°C および 51.0°C であった。なお、反応の最も進むピーク温度は昇温速度の大きいほど高温側に移行するが、これは Kissinger の式を利用して速度論的に解析され、活性化エネルギーとして 256.4, 232.8, 197.7 kJ/mol および 199.2 kJ/mol が求められた。

Measurement of the Heat Degeneration for Cereals by DTA*

Satoshi MURATA**, Akio TAGAWA**,
Toshio KAWANO**, Sadato ISHIBASHI**

Abstract

The chips of several kinds of cereals (brown rice, wheat, barley, and wheat starch) were analyzed by DTA to determine the upper limit temperature for drying. From the analysis, the denaturation temperatures were determined to be 53.3°C, 55.1°C, 54.4°C and 51.0°C, respectively. The peak temperatures at which the most vigorous reaction occurred with increasing heating rate were analyzed by Kissinger's formula of chemical kinetics.

[Keywords] DTA, drying, denaturation, cereals, Kissinger's formula

I 緒 言

穀物乾燥において、乾燥速度を速めるには、熱風温度を上げて穀温を高め、水分拡散係数を大きくすることが、最も基本的な方法である。しかし、これは品質との関係で制限を受ける。この品質に関しては、従来熱風温度と胴割れ^{1),2)}や発芽³⁾との関係について詳しく調べられている。しかし、今日最も重要な課題となっている味覚との関係については、主に官能試験に頼ってきたように思われる。勿論、味覚は物理的なものにも支配されるが、それ以上に化学的なものに支配される。この研究の目的は、穀物の化学的変化すなわ

ち変性が、大きな熱の出入りを伴うことに着目し、DTA 曲線を解析することによって、熱変性温度を科学的に確定することである。穀物の味覚は究極には極く微量成分である香気成分の消失や変化が重要になってくるが、DTA によっては機器の特性からこのような微量成分の検出は不可能で、ここでは澱粉、蛋白、脂肪の熱変性*の検出に限られる。

ただし、普通行われているように、澱粉、蛋白、脂肪の単独の測定ではなく、穀物成分の総合的な効果を求めるために玄米、小麦、ビール麦などの穀物切片について直接熱変性の測定を行い、更に、これらの測定結果を反応速度論によって解析し、各穀物の活性化エネルギーの推算も行ったの

* 昭和62年9月 農機学会九州支部会にて講演

** 九州大学農学部 (〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1
TEL 092-641-1101) Faculty of Agriculture, Kyushu Univ. Higashi-ku, Fukuoka 812

* 一般に変性 (denaturation) は蛋白に対して用いられるが、この場合には澱粉や脂肪を含む広義の意味 de-generation として使う。

でその結果を報告する。

なお、本研究は昭和61年度文部省科学研究補助金一般研究B（課題番号61460222）によったことを記して謝意を表する。

II 測定方法

1. 供試材料 DTA による穀物の熱変性に関する測定に供試された材料は、玄米、小麦、ビール麦、小麦澱粉の4種で、それらの品種、収穫場所、収穫年度を表1に示す。

表1 供試材料
Table 1 Materials

穀名	品種	収穫日	収穫場所
玄米	レイホウ	1986年 11月4日	福岡県粕屋郡須恵町
小麦	チクソコムギ	1987年 6月10日	福岡県朝倉郡夜須町
ビール麦	あまぎ二条	1987年 5月31日	福岡県朝倉郡夜須町
小麦澱粉	上質	—	蒲鉾などのつなぎ用

これらの穀物は以下のような方法によってサンプリングされ、熱変性の測定に供試された。すなわち、その構成成分の主たる澱粉の熱変性である糊化には多量の水分が必要⁴⁾であり、通常の状態の穀物水分では、糊化量が僅少で反応熱が小さくて糊化温度が検出されにくい。そのため、まず穀粒を約24時間蒸留水に浸して十分に吸水させた。次に、約0.5mmの厚さにスライスして(約5mg)アルミニウム製のセル(深さ1.4mm, 内径5.5

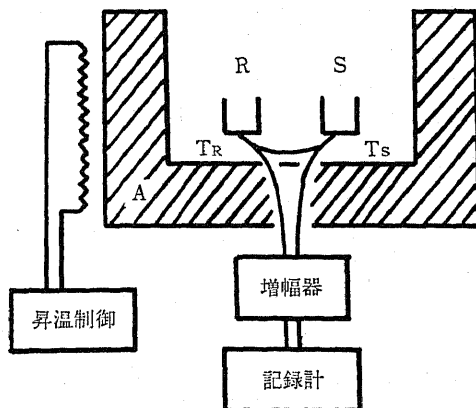


図1 DTA 装置の基本的構造
Fig. 1 Schematic diagram of DTA apparatus

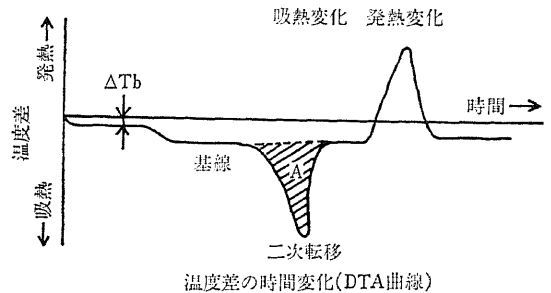
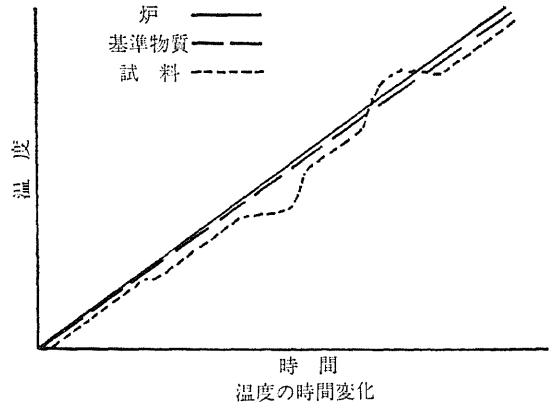


図2 DTA の原理
Fig. 2 Principle of DTA

mmφ) に入れさらに約20~25mgの蒸留水を加えて蓋をし、圧着器にてシールした後、測定に供試した。なお、本測定においては、135°Cの水蒸気圧まで耐え得るよう設計されているシールセルを使用した。

2. DTAの原理 DTAの装置本体の基本的構造を図1に示す。すなわち試料と熱的変化のない物質(基準物質)とを炉内に対称的に置き、一定速度で加熱し、昇温させたときの両者の温度差を、温度または時間に対して測定記録することがDTAの原理である。このDTAの原理を図2に示す。

試料物質に構造変化のないときは、基準物質の温度と同様に試料温度は上昇しているが、例えば試料の融解のような吸熱的变化においては、外部から供給された熱が、その反応に消費されるため、試料の温度上昇はほとんど起こらず、変化の完了後炉温との差に応じた熱伝達によって試料温度が上昇し、温度差はピーク状の変化を示す。一般に試料や基準物質への熱の流れは、それらの温度と炉の温度との差に比例した熱伝達によると

し⁵⁾、熱は温度上昇と熱的变化に使われる。すなわち

$$C_s = \frac{dT_s}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt} = K_s(T_f - T_s) \quad (1)$$

$$C_r \frac{dT_r}{dt} = K_r(T_f - T_r) \quad (2)$$

が成り立つ。ここに C , T , t , ΔH , K , x はそれぞれ熱容量, 温度, 時間, 転移, 融解の熱量, 熱伝達係数, そして変化した試料の量であり, 添字 s , r , f はそれぞれ試料, 基準物質, 炉を表している。式(1)から式(2)の差をとると

$$\frac{dT}{dt} + \frac{\Delta H}{C_s} \frac{dx}{dt} = \frac{(T_b - T)}{\tau} \quad (3)$$

ここに

$$\Delta T = T_s - T_r \quad (4)$$

$$\tau = C_s / K_s \quad (5)$$

$$\Delta T_b = \frac{(C_r - C_s) dT_r / dt - (K_r - K_s)(T_f - T_r)}{K_s} \quad (6)$$

である。ここで試料の転移, 融解, 反応がないときは式(3)の $dx/dt=0$ とおいて解くと

$$\Delta T = \Delta T_b - (\Delta T_b - \Delta T_1) \exp\left(-\frac{(t-t_1)}{\tau}\right) \quad (7)$$

ここに $\Delta T = \Delta T_1(t=t_1)$ である。

測定を始めるときは ($t=0$), $\Delta T_1=0$ であり, 結局, 式(7)は次の式(8)となる。

$$\Delta T = \Delta T_b - \Delta T_b \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8)$$

すなわち測定開始時は ΔT は 0 であるが, t が十分大きくなると, ΔT は ΔT_b に近づく。また図 2 に示すように試料に熱的变化がなければ, ΔT は ΔT_b のまま推移し, ΔT_b は基線と呼ばれる。ここで式(6)における分子の第二項はほとんど変化しないとみなせるため, ΔT_b の大きさは, 第一項の試料と基準物質との熱容量の差 $C_r - C_s$ と昇温速度 dT_r/dt_1 に依存する。本研究における熱変性すなわち澱粉の糊化は, DTA 曲線において二次転移にあたり, これは試料の熱容量 C_s の急変により, ΔT_b の変化として検出される。またその大きさは, 昇温速度 dT_r/dt が大きいほど大きく検出される。

3. 測定方法 DTA システム (島津製作所製) は, 試料部 (DTC-30), 測定部 (DA-30), 制御部 (DT-30), 記録部 (R-22) の 4 つの部分

から成っている。試料部には, 大気の影響を除去するため, 雰囲気ガスとして N_2 ガスが常時流されていて, その流量は流量計 (FC-30) にて 50 ml/min に調整された。本研究は, 反応速度論的解析を行うため, 昇温速度に関して 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min の 5 段階について測定した。また, 記録計に現れるのは昇温速度曲線 (直線) と DTA 曲線であるが, DTA 曲線は電圧 (μV) で出力され, その出力電圧のレンジは昇温速度に応じて (昇温速度が大きければ出力電圧は大きくなる) 5 μV ~ 100 μV の範囲から選ばれた。ここで測定された電圧は, 熱電対 (クロメル-アルメル) の電圧と温度の関係を⁶⁾もとに, 最小二乗法にて必要範囲の電圧対温度の関係の計算を行い, それはより温度に換算された。

2 の項で述べたように, 基線の幅を小さくするためには, 試料側と基準物質側の熱容量の差を小さくする必要がある。そのため, 本研究では基準物質として蒸留水を採用した。蒸留水の比熱は試料と比較して極めて大きく, 蒸留水約 25mg を基準物質とすれば, 試料側 (試料約 5 mg に蒸留水約 24mg を加えたもの) との熱容量の差は無視できた。

また測定温度域は澱粉の糊化に関しては室温から 100°C までとした。なお, 記録用紙の紙送り速度については, ピーク温度, 反応開始温度, 反応終了温度などを明確にするため, 昇温速度が 1, 2°C/min のときには 2.5mm/min, 昇温速度が 5, 10°C/min のときには 20mm/min, 15, 20°C/min のときは 40mm/min が適当であった。

III 測定結果および考察

DTA による穀物の熱変性の測定を行った。得られた DTA 曲線の代表例を図 3 に示す。この図はビール麦に関する昇温速度 2°C/min のときの DTA 曲線で, 明らかに吸熱反応を示しており, 反応開始温度 T_s は 49.4°C, 曲線の立ち上がり部と基線の外挿が交わる点の温度 (補外開始温度) T_o は 54.3°C, ピーク温度 T_p は 60.8°C, 反応終了温度 T_e は 66.0°C であった。ここで, 図 3 に現れたピークの形状は, 同じ条件で測定した小麦澱粉におけるピークの形状と類似しており, しかも

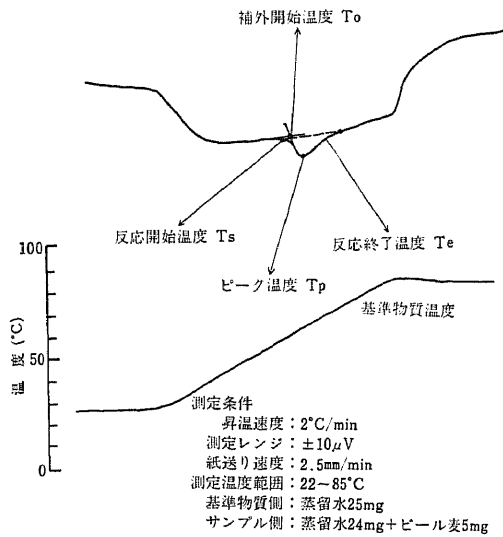


図3 DTA 曲線の代表例
Fig. 3 Standard DTA curves

ピーク温度も近かった。このことから、ビール麦の中に含まれるタンパク質などの共存物質の構造変化による影響は少ないと見なすことができ⁷⁾、したがってこのピークは穀物中に含まれる澱粉の糊化による吸熱反応と見なすことができる。

また、式(8)において、 $\Delta T - \Delta T_b$ の対数を取り、時間または温度に対してプロットすると直線が得られ、最初に直線に乗る点が反応終了温度となる。ビール麦の昇温速度 2°C/min における反応終了温度を表すために図4に $\ln(\Delta T - \Delta T_b) + 10$ と

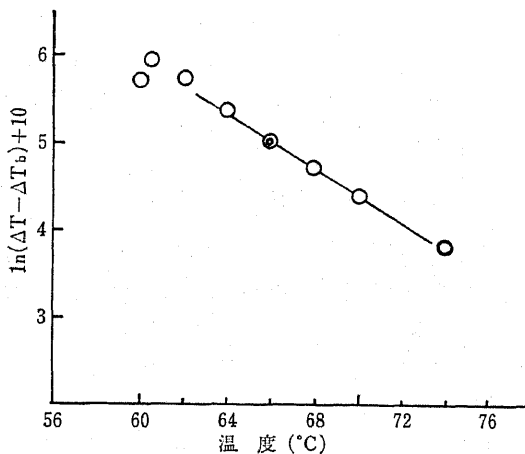


図4 反応終了温度の決定 (ビール麦)
昇温速度: 2°C/min

Fig. 4 Determination of temperature of reaction for barley (Heating rate: 2°C/min)

温度の関係を示す。このように直線に乗る点の温度は約66°Cで、これは図3で得られた反応終了温度とほぼ一致している。このように昇温速度が遅いときは各点の温度を捉えることができたが、昇温速度が速くなるとピーク温度のみしか捉えることができなかった。このことはDTAの原理の項の式(6)からも分かるように、基線の変動は昇温速度と試料と基準物質の熱容量差に依存するため、昇温速度が速いと基線の変動が大きく、明確な形状を得ることができなかったものと思われる。しかし、高橋らの報告⁸⁾によると、補外開始温度 T_o は、試料の水分や、昇温速度にほとんど影響

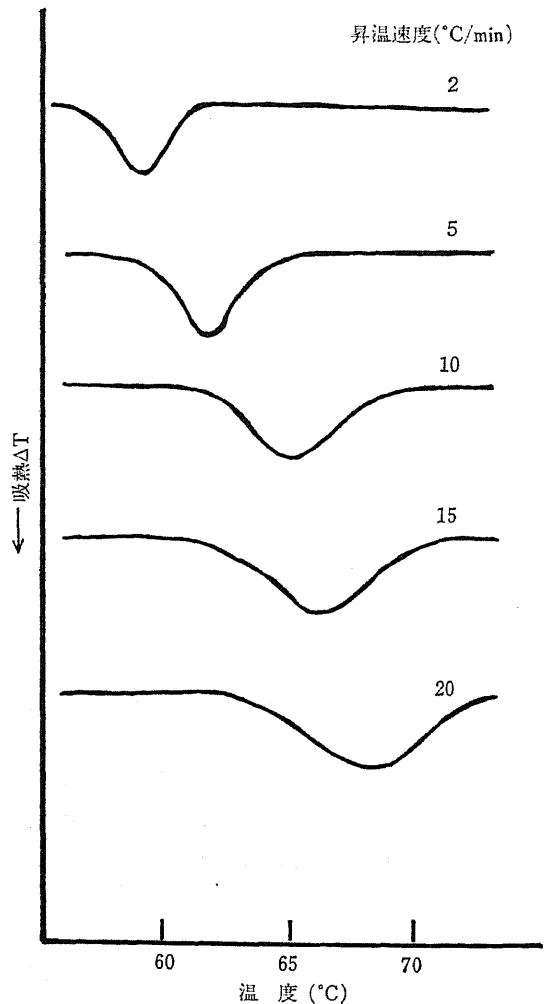


図5 昇温速度の違いによる DTA 曲線 (小麦におけるピーク温度の相違)
Fig. 5 Heating rates and DTA curves (Transfer of peak temperature for wheat)

されないという結果があり、これに従って本研究においては、吸熱ピーク曲線から得られる澱粉の熱変性の温度として、昇温速度 2°C/min で測定した際の温度 T_p を採用し、昇温速度の影響についての解析は、ピーク温度についてのみ行った。

図5に小麦におけるピーク温度の昇温速度による違いを示す。図によると、塩坪⁹⁾が澱粉の懸濁液について調べた通り、昇温速度が速くなるにつれてピーク温度は高温側に移行するのが分かり、これは速度論的に律速されている反応の示差熱分析結果と同様である。熱分析による反応速度論的解析法にはいろいろあるが¹⁰⁾、本研究においては Kissinger¹¹⁾法により解析を行った。Kissingerによると、反応が単一の素反応からなるときは、ほとんど次式が成り立つとして、Arrheniusの式¹²⁾と同型の式を導いた。すなわち

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n \cdot e^{-E/RT} \quad (9)$$

この式の両辺を時間 t で微分すると、

$$\phi = dT/dt \text{ として}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left(\frac{E\phi}{RT^2} - An(1-x)^{n-1} \cdot e^{-E/RT} \right) \quad (10)$$

となる。ここで、反応速度が最大となるのは、式(10)の右辺が0の時であり、そのときの温度を T_m とすると、つぎの式

$$\frac{E\phi}{RT_m^2} = An(1-x)_m^{n-1} \cdot e^{-E/RT_m} \quad (11)$$

が導かれる。式(9)を T ($dt = dT/\phi$ とおく) で積分して整理し、式(11)に代入し、 $1/T$ で微分して微小項を省略すると、次の式

$$d \left(\ln \frac{\phi}{T_m^2} \right) / d(1/T) = - \frac{E}{R} \quad (12)$$

が導かれる。この式(12)が Kissinger の式であり、この式は昇温速度 ϕ とピーク温度の二乗の比の対数が温度の逆数に比例するというを意味する。すなわち、昇温速度 ϕ とピーク温度の二乗の比を対数軸にとり、絶対温度の逆数を横軸に取ってプロットすると、直線関係が成り立ち、この直線の勾配から活性化エネルギーが求められる。これが Kissinger plot である。図6に玄米、図7に小麦、図8にビール麦に関する Kissinger plot を示す。いずれの図においても、図中の直線は最

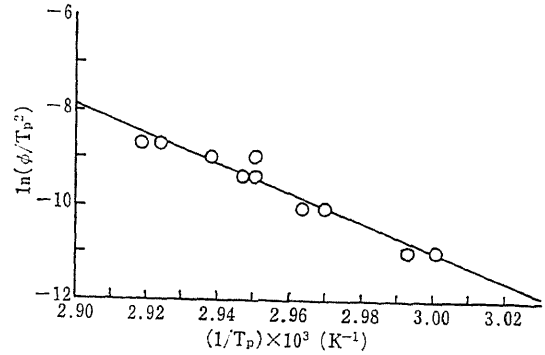


図6 玄米に関する Kissinger plot
Fig. 6 Kissinger plot for brown rice and the fitted curve by the method of least squares.

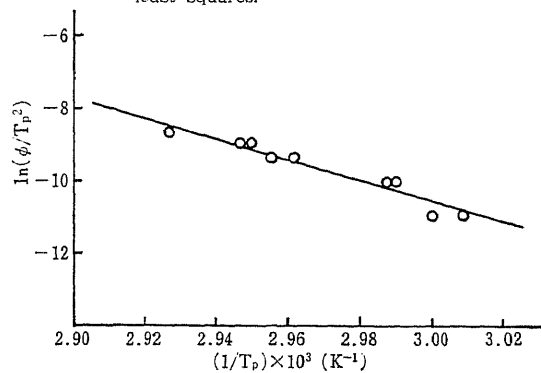


図7 小麦に関する Kissinger plot
Fig. 7 Kissinger plot for wheat and the fitted curve by the method of least squares.

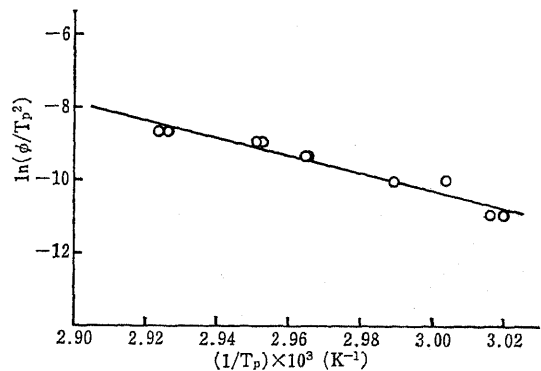


図8 ビール麦に関する Kissinger plot
Fig. 8 Kissinger plot for barley and the fitted curve by the method of least squares.

小二乗法による計算値であり、○印は各昇温速度におけるピーク温度の測定値を式(12)から計算した値をプロットしたものである。

図6, 7, 8のいずれにおいても, 測定値と最小二乗法による計算値とは良く一致し, 澱粉糊化のピーク温度と昇温速度との間の反応速度論的關係は, 式(2)で表されることがわかる。また, 直線の勾配から計算される活性化エネルギーについては, ガス定数Rは $8.31(\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol})$ であるから¹⁸⁾, 図6の玄米では $256.4(\text{kJ}/\text{mol})$, 図7の小麦では $232.8(\text{kJ}/\text{mol})$, 図8のビール麦に関しては $197.7(\text{kJ}/\text{mol})$ となった。これらの活性化エネルギーの値は, 塩坪⁹⁾による澱粉懸濁液における測定値からの値と大差なく, 速度論的に律速された場合の活性化エネルギーであることが分かる。しかし, 塩坪は, 一定温度におけるグルコアミラーゼ法による, 澱粉糊化温度の経時変化の測定から, 活性化エネルギーの値を約 $90(\text{kJ}/\text{mol})$ としており, 約2.5倍程度の差が生じている。これは Kissinger 法が反応が“単一の素過程よりなり, 測定される物理量がほぼ化学反応のみを反映する場合に適用できる”¹⁰⁾ 点に問題があり, 今後詳細な検討が必要である。最後に, 穀物乾燥などの熱的操作を行う上で, 熱変性, 特に穀物中の澱粉の糊化の情報を得ることは重要であり, それについて調べてきたが, 更にまた穀物中のタンパク質および大豆などの主成分である大豆タンパク質の熱変性についても測定し, 検討する予定である。

IV 摘 要

DTA により穀物 (玄米, 小麦, ビール麦) と小麦澱粉の熱変性を測定したところ, 以下の結果が得られた。

1. 遅い昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定されたときの変性温度 (補外開始温度) T_0 は, 玄米, 小麦, ビール麦の3種の穀物と小麦澱粉について, それぞれ $53.5, 55.1, 54.4, 51.0$ であった。

2. 本実験における測定範囲においてあらわれる吸熱ピークは, 単離澱粉の形状と類似し, しかもピーク温度に近い。これより, この吸熱ピーク

は, 主として澱粉の糊化による吸熱反応と見なすことができる。

3. 穀物における DTA 曲線のピーク温度と昇温速度との関係は, 昇温速度が大きくなるほどピークは高温側に移行し, 速度論的に律速されていることが確認できた。

4. 3のピーク温度と昇温速度との関係について, 反応速度論的な解析を行うために, 測定した結果を Kissinger の式に当てはめ, $\ln(\phi/T_0^2)$ を縦軸にとり, $1/T_0$ を横軸にとってプロットし, 最小二乗法によって計算した結果と比較したところ, 両者は良く一致した。

この回帰直線の勾配から, 穀物の活性化エネルギーが推算され, 玄米, 小麦, ビール麦, 小麦澱粉の活性化エネルギーは, それぞれ $256.4, 232.8, 197.7, 199.2(\text{kJ}/\text{mol})$ であった。

参 考 文 献

- 1) 伴 敏三: 人工乾燥における米の胴割れに関する実験的研究, 農機研報告, 8, 1-80, (1971)
- 2) 長戸一雄・江幡守衛・石川雅士: 胴割れ米の発生に関する研究, 日作紀, 36, 82-89, (1964)
- 3) 佐々木泰弘・篠崎浩之: 2区分モデルによる麦類の乾燥特性と発芽力の解明, 農機誌, 48(1), 51-57, (1986)
- 4) 高橋幸資: 澱粉の示差熱分析, 澱粉科学, 29(1), 56-67, (1982)
- 5) 小沢丈夫: 熱分析概論 講演要旨, 島津製作所応用技術部編, (1983)
- 6) たとえば 芝 亀吉: 温度, 計量管理協会編, 62-93, コロナ社, (1962)
- 7) 高橋幸資・清水ふさ子・白井邦郎・和田敬三: 比較的低水分食品中澱粉の糊化温度, 澱粉科学, 29(1), 34-40, (1982)
- 8) 高橋浩司, 白井邦郎, 和田敬三, 川村 亮: 示差熱分析による澱粉の熱的性質の検討, 農化, 第52巻, 第5号, 201-206, (1978)
- 9) 塩坪聰子: 澱粉糊化の熱的性質, New Food Industry, 25(6), 33-48, (1983)
- 10) 神戸博太郎編: 熱分析, 第5章, 講談社, (1975)
- 11) H. E. Kissinger: Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Analytical Differential Thermal Analysis, Analytical Chemistry, 29(1), 1702-1706, (1957)
- 12) たとえば 大竹伝雄: 化学工学Ⅲ 第2版, 岩波全書, 17, 岩波書店, (1978)
- 13) たとえば 岩波理化学辞典, 第3版増補版, 295, 岩波書店, (1981)

(原稿受付昭和63年2月8日・質問期限平成元年7月31日)