核磁気共鳴と示差熱分析による落がん粉中の 水の状態についての研究*

富山久美, 林 淳一
(同志社女子大学家政学部食物学科)

昭和 47 年 1 月 12 日 受 理

The State of Water in "Rakugan-ko" Studied by Proton Magnetic
Resonance and Differential Thermal Analysis
(On the State of Water in Food Part I)

By Kumi TOMIYAMA and Jun-ichi HAYASHI
Department of Food Science, Doshisha Women's College

State of water in "Rakugan-ko" was studied by PMR and DTA. "Rakugan-ko" is the raw material of Japanese cake "Rakugan," and is prepared by roasting of cooked waxy rice powder. Mixing with water, "Rakugan-ko" specimen containing 13~80% water were prepared. From the line width of 60 MHz high-resolution PMR signal of water at 25 and 80°C, it was found that water is in three different states. From thermogram obtained by heating 10°C/min from room temperature to 200°C, two endothermic peaks near 80 and 120°C were observed, which are caused by evaporation of water. From these results, it was concluded that water in "Rakugan-ko" is in three different states, which are two bound states and one free state. Furthermore, from the measurement of the specimen preserved at 5°C for 3~5 days, it was confirmed that retrogradation is the change of bound water to free water.

(Received January 12, 1972)

緒 言

食品中の水の状態には、結合水と自由水とがあるといわれている。デンプンと水の関係については、以前から研究があり、最近では Gur-Arieh⁽¹⁾ や Bushuk⁽²⁾ によって研究されているが、この二つの関係については、まだ十分に解明されているとはいえない。これをもっと深く知るために、核磁気共鳴吸収 (NMR) と示差熱分析 (DTA) を用いて研究した。NMR⁽³⁾ と DTA⁽⁴⁾ を食品の研究に用いた例は 2, 3 あるが、研究はまだ初期の段階である。

そこで、種々のモチ米加工である白玉粉、道明寺粉、落がん粉、寒梅粉中の水の状態について調べたが、ここでは主として落がん粉について述べる。他の粉については、別の報文で報告する予定である。

実 験 方 法

1. 試料 試料は、モチ米加工品である落がん粉を用いた。落がん粉は、モチ米を蒸してから乾燥させ、これを粉碎してこの中の一番微細な粉をいって作るものである。落がん粉の粒度は、40~80 mesh のものが大部分で、その顕微鏡写真を Fig. 1 に示した。落がん粉の粒子は全体に丸みをもっていて、加熱によって、ふくらんだことを示している。赤外線水分計で測定した水分は、12.8% であった。他の成分の化学分析は行っていないが、製法から考えてモチ米の化学組成と大差なく、主成分はデンプンであると思われる。市販の落がん粉**と純水をこねあわせて、水分 12.8~82.7% の試料を調製した。試料は粘稠性の高い、つきたてのモチのようなものである。試料の乾燥を防ぐためサランラップで包み、

* 食品中の水の状態について (第 1 報)。

** 寺本製粉所製。

Fig. 1. Microphotograph of "Rakugan-ko" (×50).

密閉容器に入れ 5°C で保存した。NMR 測定には、試料をこねた直後と、保存して 3 日目のものを用いた。DTA の測定は、こねた直後から保存 7 日間までの試料について測定した。ここで、こねた直後といっているのは、こねてから 1 時間後のことをいっている。

2. 測定方法 NMR は 60MHz 高分解能 NMR 装置 (日本電子 JNM-C-60 型) で、25° と 80°C における水素核のシグナルを測定した。装置の測定条件は、種々検討して最適条件を選び、以後はこの条件に一定して測定した。試料量は約 0.6ml であった。DTA は示差熱分析計 (真空理工製 DT-1500-M) で、試料約 10mg を 10°C/min で 200°C まで昇温した。

実験結果

1. NMR 測定結果

落がん粉を水でこねて作った試料の NMR スペクトルは、Fig. 2 のように幅の広いシグナルが一つあらわれるだけである。これは水素核によるものと思われるが、試料の中にも、また水分子中にも水素核が含まれているので、これを区別しなければならない。Fig. 3 は、試料中の水分含量とシグナル面積との関係を示しているが、水分含量とシグナル面積との間には、ほぼ直線関係のあることがわかる。NMR シグナルの半値幅と水分の関係を示した。Fig. 4 に示した。半値幅と水分との関係を示す曲線は、三つの部分にわかれる傾向を示した。水分約 30~50% の範囲では、半値幅は水分によってあまり変化せず、その両側の水分範囲では、半値幅は水分によって大きく変

Fig. 2. 60MHz PMR Spectra of "Rakugan-ko" with Various Water Contents Which are Shown in Diagram (just after mixing) 25°C.

Fig. 3. Water Contents and Area of PMR Signal of "Rakugan-ko."

Fig. 4. Half Width of 60MHz PMR Signal of "Rakugan-ko" Just after Mixing and Preserved at 5°C for 3 Day.

—○— 25°C, —×— 80°C.

化する。80°C の測定も、25°C の測定と同様の傾向を示すが、半値幅は全体に大きくなった。3 日間保存した試

Fig. 5. Thermogram of "Rakugan-ko" with Various Water Contents Which are Shown in Diagram (heating rate 10°C/min).

Fig. 6. Temperature of Two Main Peaks of Thermogram of "Rakugan-ko," Just after Mixing and Preserved at 5°C for 3 Days.

—○— high temperature peak,
—×— low temperature peak.

料についても傾向は変わらないが、こねた直後のような半値幅の変化しない部分は見られない。

2. DTA 測定結果

各種水分落がん粉のこねた直後の DTA 図の代表的な例を, Fig. 5 に示した。ピークは, すべて吸熱変化である。水分 13% では 80°C にピークがあらわれるだけであるが, 水分が増すとピークは 80°C 前後のピークと, 120~150°C のやや複雑なピークの二つになり, さらに水分が増すと, またピークは一つになった。この吸熱ピークの温度を示したのが, Fig. 6 である。Fig. 6 には,

3 日間保存した試料についての結果も示したが, このときは水分 50% までピークは一つで, それ以上になるとピークは二つにわかれた。

考 察

1. NMR について

NMR は, ふつう液体試料について測定されている。ここで用いた試料は, 粘稠性の高いものであるが, その中で水は液体状態で存在すると考えられるので, 以下液体状態の水について考察を進めることにする。Fig. 3 に示されたように, NMR スペクトルにあらわれるシグナルの面積は, 水分量と比例関係にあるので, このシグナルは水分子中の水素核によるものであるといえる。落がん粉中に含まれる水素核は, そのまわりの電子分布がそれぞれ異なるため, ここにあらわれたシグナルとは別の, もっと幅の広いシグナルを与えるものと思われる。40 MHz の広幅 NMR スペクトルでは, この二つのシグナルが分離してあらわれ, さきほどの予想は確かめられた。したがって, この報文にあらわれるシグナルは, 水分子中の水素核によるものと考えてよい。ただし, 落がん粉中の OH 基と水分子とは, H 原子が交換している可能性がある。

液体の NMR シグナルは, 大体においてローレンツ型である。本実験で得られたシグナルの形も, ほぼローレンツ型とみなされるので, 以後ローレンツ型として考察した。シグナルの形をローレンツ型とすると, 半値幅はスピンスピン緩和時間に逆比例の関係にあることが知られている。また Bloembergen ら⁽⁵⁾によって, 液体分子の粘度と NMR シグナルの半値幅とは, 関係があることが確かめられている。すなわち, 半値幅はスピンスピン緩和時間に比例することになり, さらに室温以上の水の場合には, 相関時間が小さいため, この条件ではスピンスピン緩和時間は粘度に比例する関係式が得られる。したがって, 半値幅と液体分子の粘度との間には, 比例関係が成り立つことになる。Fig. 4 のように, 三つの部分にわかれるということは, 水分子に粘度の高い状態と低い状態と, その中間の状態があるということを示している。食品中の水には, 自由水と束縛水ということがいわれているけれども, ここでいう粘度の高い水は, 束縛された水と関係づけられるように思われる。Fig. 4 にもどって, まず中間の部分で粘度が変わらないことについては, 次のように考えられる。シグナルの面積は,

Fig. 3 に示したように、水分が増すと直線的に増加したことから、ここで共鳴する水素核の数がふえたことを示している。一方、シグナルの半値幅から得られる粘度は、水素核の運動のしやすさを示すものであり、水分が増しても粘度の変わらない部分があることは、この部分では水が多く入ってきて、その束縛状態は同じであるということである。

落がん粉と水との関係は、水分 30% までの低水分領域では、水が落がん粉の表面に収着した状態であり、水分 30~50% の平らな部分では、落がん粉のふくれたすき間に水が包含されるのであろう。そして水分が 50% 以上になると、もう包含されなくて、自由な水がふえていくと思われる。

80°C の測定については、水分子の粘度は全体に高くなるが、液体は一般に温度が高くなると粘度は低くなるものであるのに、ここでは逆の傾向を示している。これは糊化の方向に進み、水が落がん粉と結合したためと考えられる。

次に 3 日たつと、水分子の粘度は減少しているが、これは保存によって水の状態が変わったこと、すなわち老化して自由水がふえたことを示すものであろう。

2. DTA について

水分が増すと、吸熱ピークの高さが増し、面積も増大することから、このピークは水の蒸発による吸熱ピークと考えられる。水の蒸発以外に起こりうる熱変化としては、粉の湿潤、膨潤、糊化による熱変化があるが、柴田ら⁽⁶⁾はコムギデンプンの湿潤熱として、 -2.45 kJ/mole (発熱)、膨潤熱として 1.67 kJ/mole (吸熱) を報告し、また Collison ら⁽⁴⁾は、コムギデンプンの糊化熱として、 $1 \sim 7 \text{ kJ/mole}$ (吸熱) を報告している。三雲法の変法で求めた落がん粉の α 化度は 82.5% で、かなり糊化が進んでいるので、コムギデンプンについての Collison らの値から推算すると、落がん粉の未糊化部分の糊化による熱変化は、 $0.15 \sim 1.05 \text{ kJ/mole}$ と見積られる。これらの熱変化は、いずれも水の蒸発熱 40.4 kJ/mole の数パーセント以下であり、著者らの測定による吸熱変化は、主として水の蒸発によるものと考えてよい。水分 30~50% の試料で、高温側の吸熱ピークはかなり複雑な様相を示しているが、 200°C まで昇温後、試料を取り出してみると、ふくれて試料容器からはみ出していることが認められた。すなわち、加熱中に餅を焼くときと同様に、ふくらんで殻をつくり、水蒸気の圧力でこれがこわれると、

Fig. 7. Thermogram of α -Alumina with Different Water Contents.

---- specimen containing much water.

水蒸気の噴出とともに試料の温度が低下し、さらに加熱を続けると同様の現象が繰り返されるために、熱分析図に複雑なピークがあらわれるものと考えられる。他のモチ米加工粉についての測定結果と比較すると、この間の事情はよくわかるが、これについては別の報文⁽⁷⁾で詳細に報告する予定なので、いまは低温側と高温側との二つのピークについて考察することにする。

Fig. 5 に示されるように、水分 13% の試料では 80% 付近に、一つの吸熱ピークが見られるだけである。これよりもやや水分の多い試料では、ピークの立ち上りは変わらないが、ピークの高さが増すとともに、頂点は高温側に移動する。この関係を理想的に示したのが、Fig. 7 である。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で水分の多い試料は、水の蒸発による吸熱ピークがより増大し、頂点はより高温側に移動している ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は熱分析の標準物質として用いられるもので、常温 $\sim 200^\circ\text{C}$ の間で熱変化は起こらない)。水分 13% あるいは、これよりもやや水分の多い試料では、試料中の水は落がん粉と結合して、束縛されていると考えられるが、水分 30% の試料になると、ピークは二つにわかれる。高温側のピークは、落がん粉と結合して束縛されている水の蒸発によるものと考えられるが、さきに述べた理由によって、やや複雑な様相を示している。落がん粉と結合できる水の量には限度があるので、その限度を越えた水は、低温側にもう一つの吸熱ピークを作る。これは落がん粉と結合していない、比較的自由度の高い水であるから、より低温で蒸発する。さらに水分の多い試料では、低温側の吸熱ピークが増大し、最後には高温側の吸熱ピークと重なって、一つの大きなピークと

Fig. 8. Thermogram of "Rakugan-ko" Preserved at 5°C.

Numerals in diagram show the day after mixing (heating rate 10°C/min).

なる。

3 日間 5°C で保存した各種水分の試料は、水分 30～50% の試料では、吸熱ピークは一つになった。この経過をもう少し詳しく見るために、Fig. 8 に水分 30% の試料について、こねた直後から 5 日目までの DTA 図を示した。これをみると、150°C の高温にあらわれていたピークは、日数がたつとともにその高さが低くなっていき、一方低温のピークは高くなっていく。これは、落がん粉によって束縛をうけていた水が、保存中にだんだん少なくなり、しだいに自由水が増していくことを示している。水分量の異なる他の試料についても、同様のことがいえる。すなわち、5 日間を経過する間に、落がん粉中の水の状態が束縛をうけていた状態から、自由度の高い状態に変わることを示すものである。この現象は、デンプンの老化と関係があると思われる。

3. 落がん粉中の水の状態について

NMR と DTA の両方を総合してみると、DTA では束縛水と自由水の二つの状態のあることが示されたが、NMR の結果からすれば、束縛水の中にさらに二つの状態を考えなければならないことになる。落がん粉について考えてみると、落がん粉は製造工程から考えて、非常に複雑な熱処理をうけており、最後には、いつてふくらませてある。空気比較式比重計で求めた密度は 0.77 g/ml で、空間率 0.465 であることから、ふくらんで細かいひびわれが多くあることが想像できる。このような落がん粉を水でこねると、水はしだいに表面に収着していく。このとき、水は束縛された状態にある。さらに水を加えて、水分 30% 以上になると、落がん粉内部のすき間にまで水が入っていく。この状態では水は完全に自由ではないが、ある程度束縛された状態にあると思われ

る。50% が限界で、それ以上水を加えた場合には、水は自由な状態にあると思われる。この水分 30～50% の間に起こることは、落がん粉のすき間の多い特殊な構造によるものと思われる。モチ米から作った白玉粉、道明寺粉、寒梅粉について同様の測定をおこなうと、加工の少ないものほど、中間の粘度の変わらない部分が少なかったことは、ここで述べたことと一致する。これについては、別の報文で報告する予定である。

NMR であらわれる水の二つの束縛状態が DTA であらわれないのは、DTA 測定中には加熱しなければならぬので、加熱中に水の状態が変わることも考えられる。また二つの束縛状態があっても、それによるピークが重なりあってしまうために束縛状態について一つのピークしか観測できないものと思われる。その点では、水分子の状態をそのまま観測することができる NMR は、有力な手段である。

要 約

食品中の水の状態に注目して、落がん粉をとりあげて NMR 測定と DTA 測定をおこなった結果、

① NMR から落がん粉中にある水の粘性を、また DTA から水の蒸発のしやすさを知り、落がん粉中の水の状態を知ることができた。

② 落がん粉中の水の状態には、自由水と束縛水とがあるが、束縛水には二つの状態、すなわち一つは落がん粉の表面に収着した水、もう一つは落がん粉のふくれたすき間に包含された水があると思われる。

③ デンプンの老化は、束縛された水が自由な水に変わっていくことであることを確かめることができた。

本報告の一部は昭和 46 年 4 月、日本農芸化学会大会において発表した。

終りに、NMR 装置の使用を許された京都大学教養部、ならびに助言をいただいた京都大学出口安夫教授に感謝いたします。

- (1) C. Gur-Arie, A. I. Nelson and M. P. Steinberg: *J. Food Sci.*, **32**, 442 (1967).
- (2) W. Bushuk and C. A. Winkler: *Cereal Chem.*, **34**, 73 (1957).
- (3) 鈴木たね子, 竹内 誠: 日食品工会誌, **17**, 110 (1970); 相沢益男, 水口 純, 鈴木周一, 外山 紘, 鈴木昭夫, 林 昭一: 第 9 回 NMR 討論会講演要旨集, p. 90 (1970); E. Jaska: *Cereal*

- Chem.*, 48, 437 (1971).
- (4) H. Morita : *Anal. Chem.*, 28, 64 (1956); *ibid.*, 29, 1095 (1957); R. Collison and A. Dickson: *Stärke*, 23, 45 (1971).
- (5) N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound : *Phys. Rev.*, 73, 679 (1948).
- (6) 柴田茂久, 古川 孝, 鈴木繁男: 第5回熱測定討論会講演要旨集, p. 52 (1969).
- (7) 富山久美, 林 淳一: 家政誌投稿中.
-