

熱分析装置

Applications of Thermal Analysis Instruments

熱分析シリーズアプリケーション

医薬品・食品



目次

1	油脂の融解	1.1 チョコレート 1 1.2 オリーブ油 3 1.3 マーガリン 4
2	食用油の酸化劣化	2.1 ベに花油 5 2.2 オリーブ油 6
3	でんぷんの糊化	3.1 小麦粉 7 3.2 とうもろこし 8
4	でんぷんの老化	4.1 食パン 9
5	でんぷんゲル中の水の測定	5.1 さつまいもでんぷんのゲル 11 5.2 小麦粉でんぷんのゲル 12
6	酒	6.1 ウイスキー 13 6.2 フランデー 14
7	魚肉	7.1 鯉の刺身 15 7.2 鶏肉 17
8	結晶水と付着水の測定	8.1 サッカリンナトリウム 19
9	凍結乾燥条件の検討	9.1 30 %ブドウ糖水溶液 21 9.2 60 %ブドウ糖水溶液 22 9.3 3 %食塩水 23
10	医薬品の融解	10.1 アスピリン 25 10.2 ポリエチレングリコール 26
11	結晶多形の検討	11.1 スルファチアゾール 27 11.2 インドメタシン 29 11.3 座薬 31 11.4 カルバマゼピン 33 11.5 スルファピリジン 35 11.6 トリパルミチン 36
12	医薬品と添加物の相互作用	12.1 安息香酸と酸化マグネシウム 37 12.2 インドメタシンとPVP (ポリビニルピロリドン) 38
13	熱安定性試験	13.1 シクロバルビタール 39
14	TG-DTA測定	14.1 酒石酸ナトリウム 41 14.2 シクロデキストリン 42 14.3 アスパルテーム 43 14.4 セルロースナノファイバ 44
15	タンパク質	15.1 タンパク質の熱変性 45 15.2 タンパク質の熱変性 — pHによる影響 — 47

1 油脂の融解

1.1 チョコレート

■解説

種々の食用油脂の融解過程はDSCで測定されています。チョコレートに含まれているカカオ油脂には、6種類の結晶形が存在します。そのうちV型結晶形は熱的安定性が良いと言われています。このV型結晶は約34℃付近で融解しますのでDSCで測定することによってチョコレート中のV型の生成状態を知ることが出来ます。図1.1.1はチョコレートを3℃/minで加熱した時のDSC曲線です。図1.1.2は同一のチョコレートを融解後-50℃まで冷却、固化させ、それを再加熱した時のDSC曲線です。2回目測定では1回目測定で見られた30.4℃のピークが消失していることがわかります。カカオ油脂の結晶形が変化したことを示します。

■分析条件

装置名：DSC-60
試料名：チョコレート
試料量：22.87mg
雰囲気ガス：窒素
ガス流量：30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：3℃/min

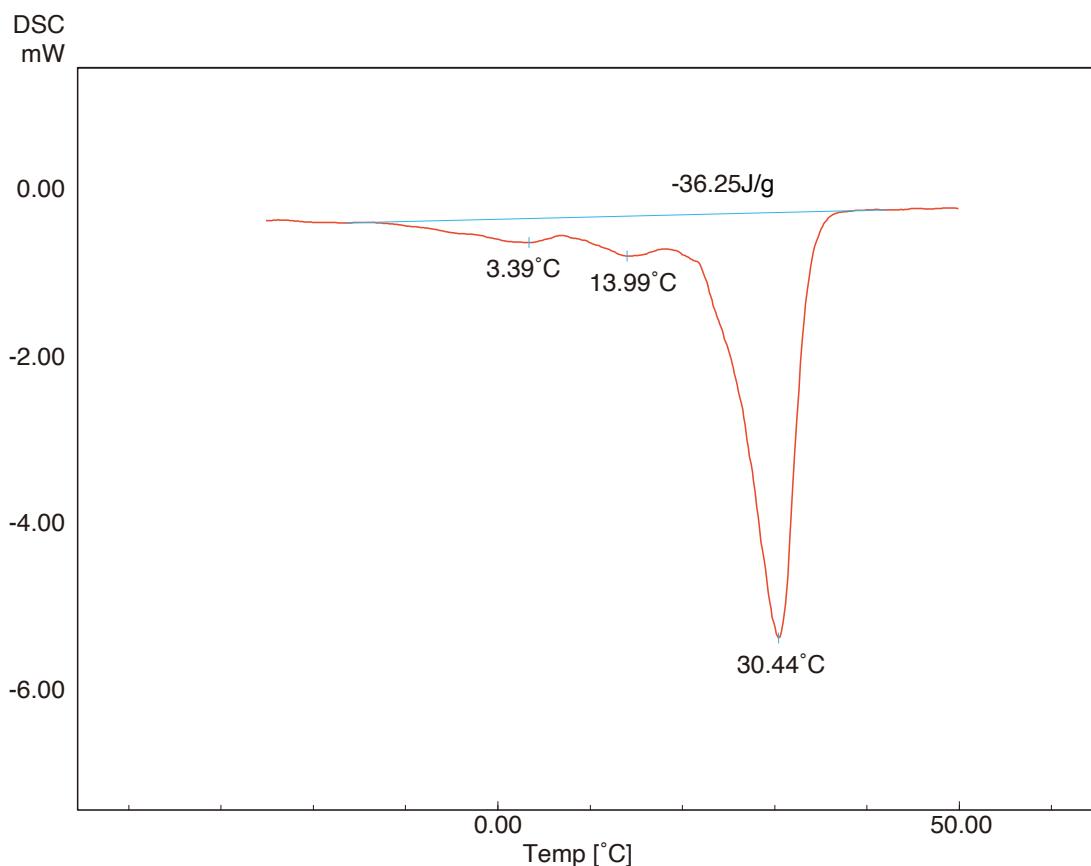


図 1.1.1 チョコレートの1回目測定

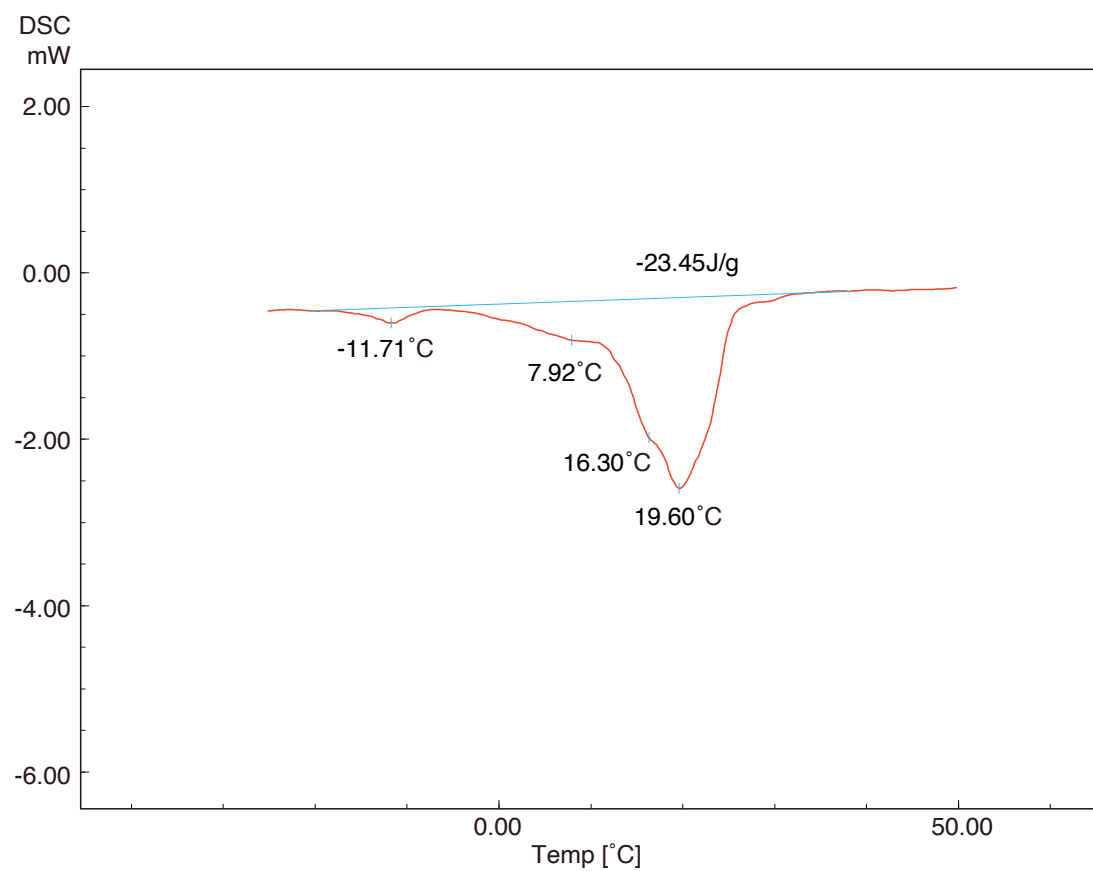


図 1.1.2 チョコレートの2回目測定

1.2 オリーブ油

■解説

ここではオリーブ油の融解を測定しました。
-29.8℃に結晶化による発熱ピーク、-5.4℃に融解
ピークが見られます。

■分析条件

装 置 名 : DSC-60
試 料 名 : オリーブ油
試 料 量 : 18.2mg
雰囲気ガス : 窒素
ガ ス 流 量 : 30mL/min
【温度プログラム】
加 熱 速 度 : 3℃/min

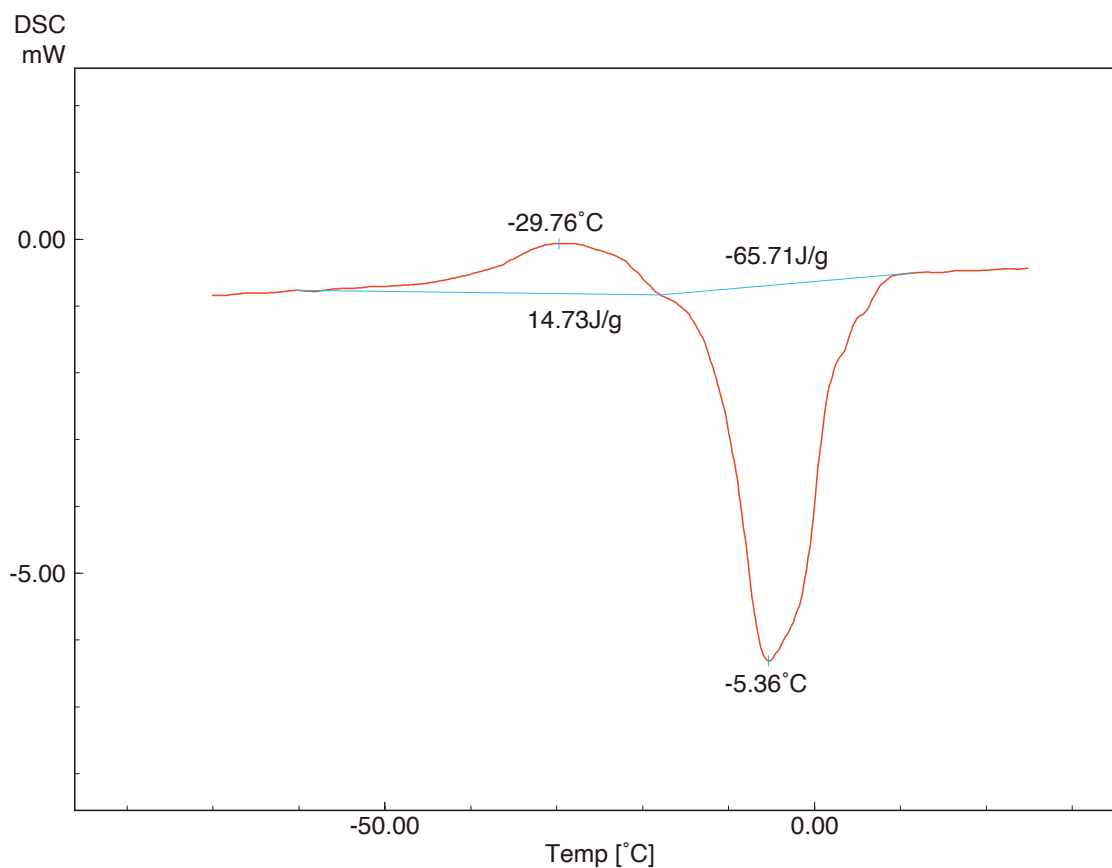


図 1.2.1 オリーブ油のDSC曲線

1.3 マーガリン

■解説

マーガリンに含まれる油脂はいろいろな種類の脂肪酸から構成されたトリグリセリドが多数集合しています。このマーガリンでは-33℃から22.4℃までの約55℃の広い温度にわたって数種のトリグリセリドの融解ピークが見られます。ここでは部分面積解析プログラムを使用してピークを縦切りすることによってピーク開始温度から任意の温度までの部分融解熱量を測定しました。

■分析条件

装置名：DSC-60
使用ソフト：部分面積解析プログラム
試料名：マーガリン
試料量：19.57mg
雰囲気ガス：窒素
ガス流量：30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：3℃/min

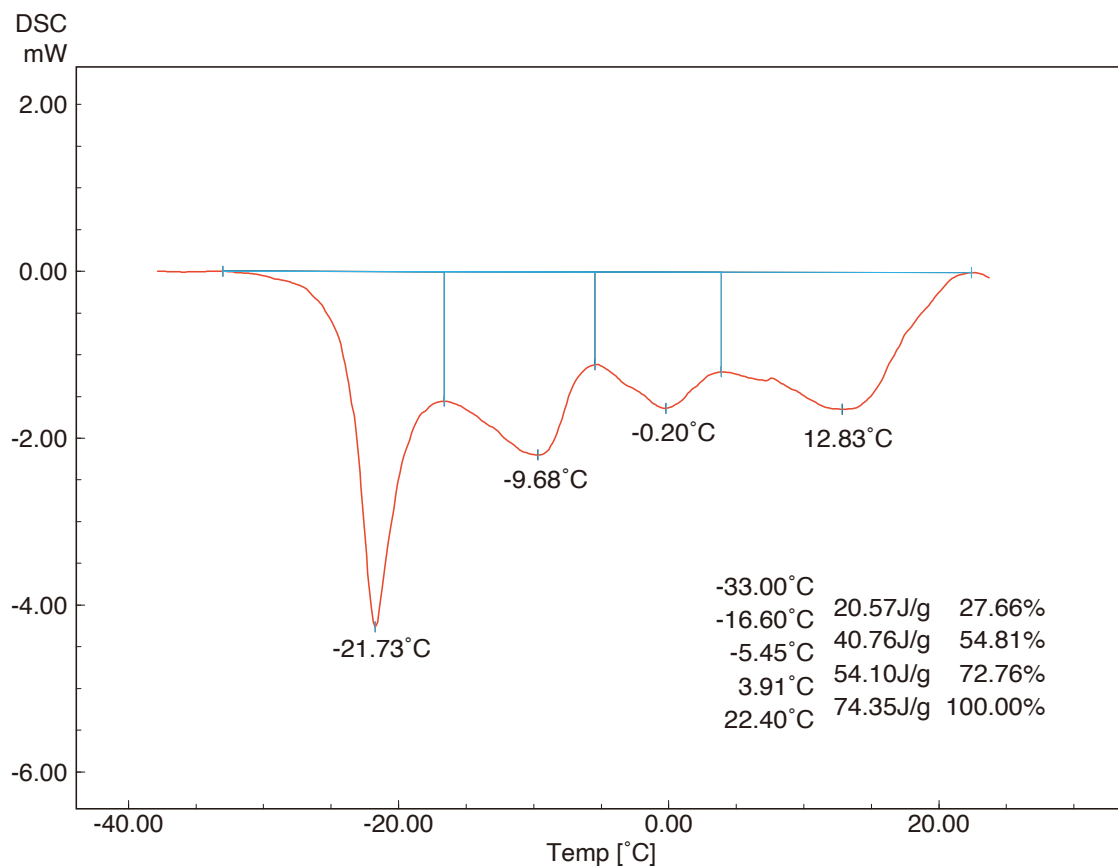


図 1.3.1 マーガリンのDSC曲線

2 食用油の酸化劣化

2.1 ベに花油

■解説

食用油の味、におい、色などは長期間の貯蔵や加熱によって変化します。その主たる原因は酸化反応と思われます。酸化による質量変化はTGによって測定することができます。その結果は貯蔵条件や寿命の推定、抗酸化剤の評価などに応用されます。ここではベに花油を空気中で加熱しました。166.2℃から酸素の吸収が始まり0.11%の増量が検出されました。この量は試料の表面積に影響されます。ここでは直径10φのセルを使用しました。

■分析条件

装置名：TGA-50
試料名：ベに花油
試料量：34.23mg
雰囲気ガス：空気
ガス流量：30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：2℃/min

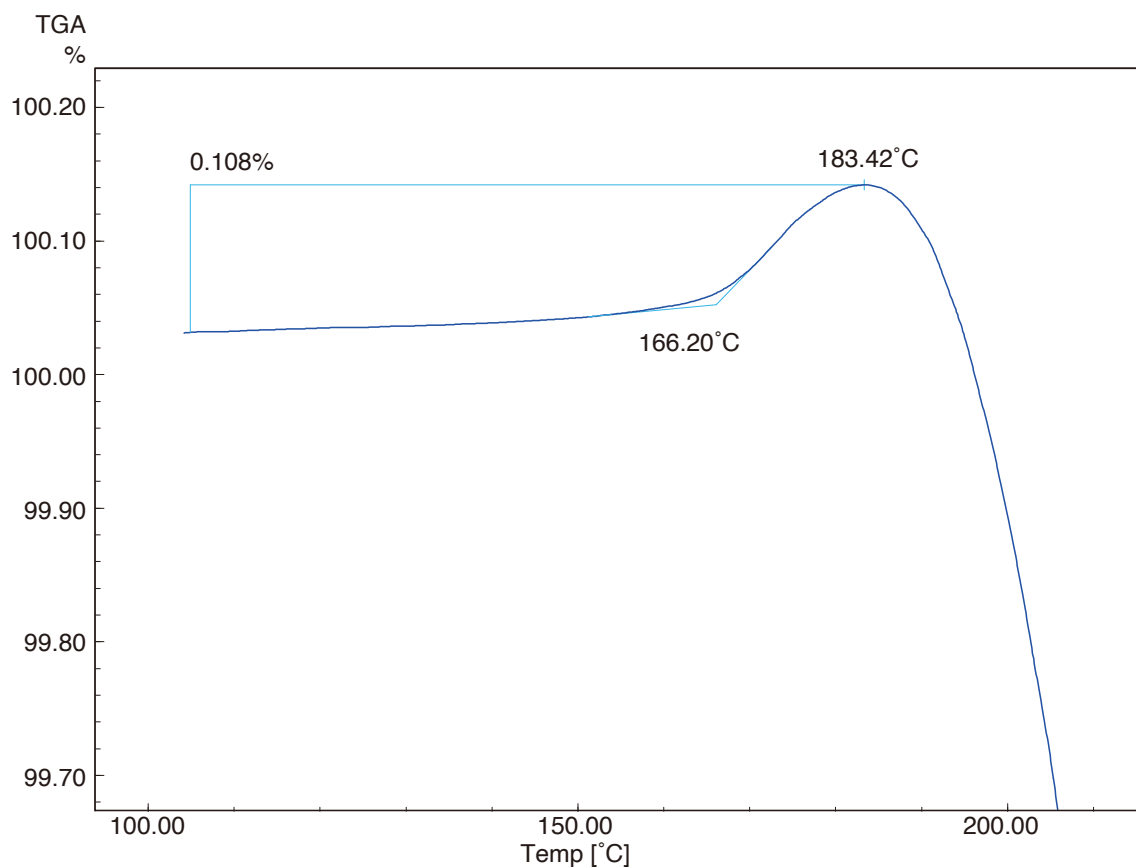


図 2.1.1 ベに花油の空気中のTG曲線

2.2 オリーブ油

■解説

ここではオリーブ油を空気中で加熱しました。
163.6 °Cにおいて酸素の吸収が始まり0.08 %の増量
が検出されました。

■分析条件

装 置 名 : TGA-50
試 料 名 : オリーブ油
試 料 量 : 37.72mg
雰囲気ガス : 空気
ガ ス 流 量 : 30mL/min
【温度プログラム】
加 熱 速 度 : 2 °C /min

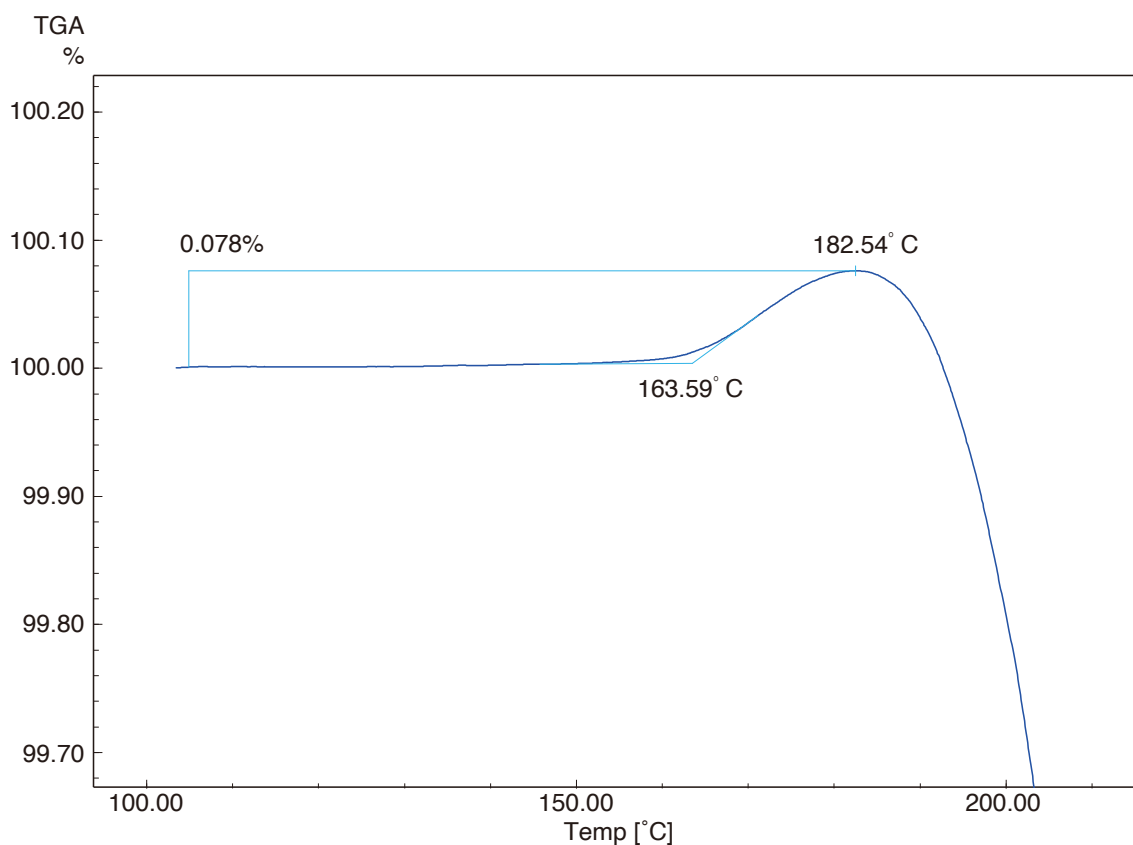


図 2.2.1 オリーブ油の空気中のTG曲線

3 でんぷんの糊化

3.1 小麦粉

■解説

でんぷんは水とともに加熱すると糊化します。糊化反応は吸熱を伴うためDSCで測定することができます。ここでは小麦粉でんぷん（濃度 17.4 %）を測定しました。

■分析条件

装置名：DSC-60
試料名：小麦粉でんぷん
試料量：24.2mg（小麦粉でんぷん＋水）
雰囲気ガス：窒素
ガス流量：30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：5℃/min

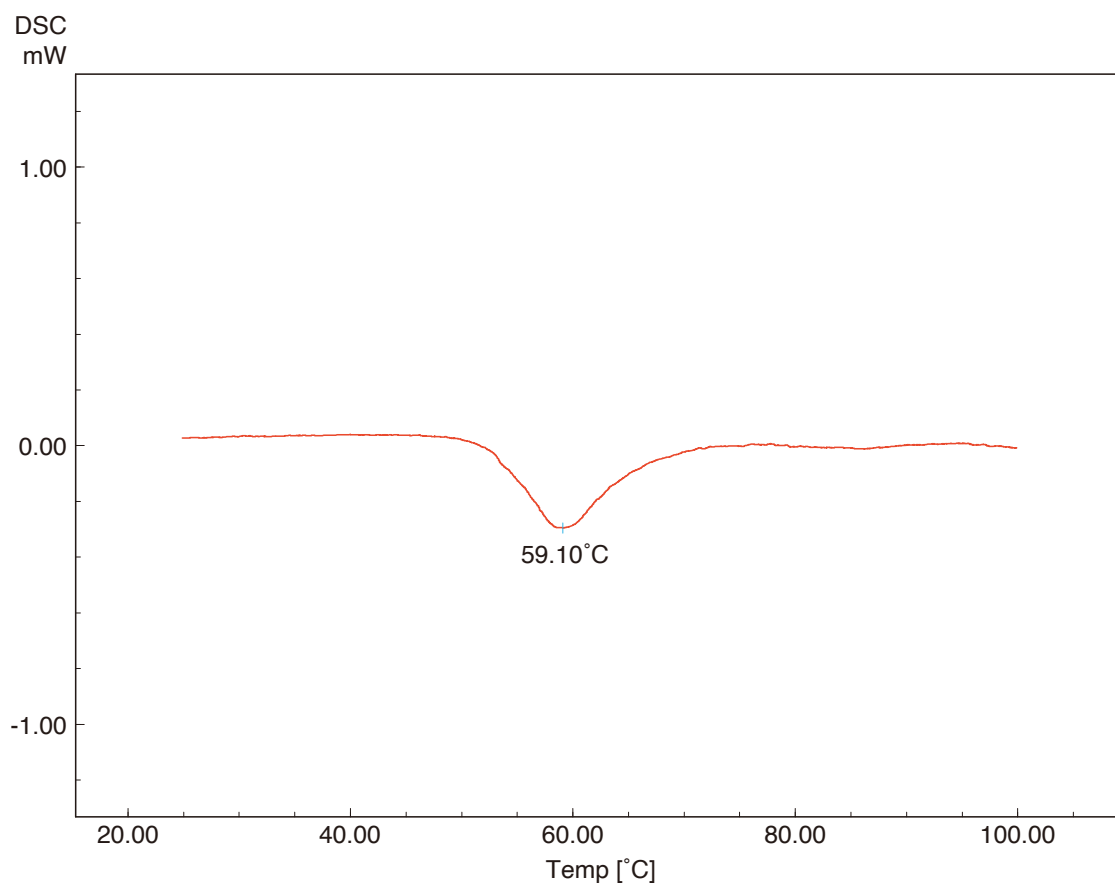


図 3.1.1 小麦粉（17.4 %）の糊化温度

3.2 とうもろこし

■解説

ここではとうもろこしでんぷん（濃度 19.9 %）を測定しました。でんぷんに糖や食塩を添加すると糊化温度が変化することが知られています。

■分析条件

装置名：DSC-60

試料名：とうもろこしでんぷん

試料量：25.0mg（とうもろこしでんぷん+水）

雰囲気ガス：窒素

ガス流量：30mL/min

【温度プログラム】

加熱速度：5℃/min

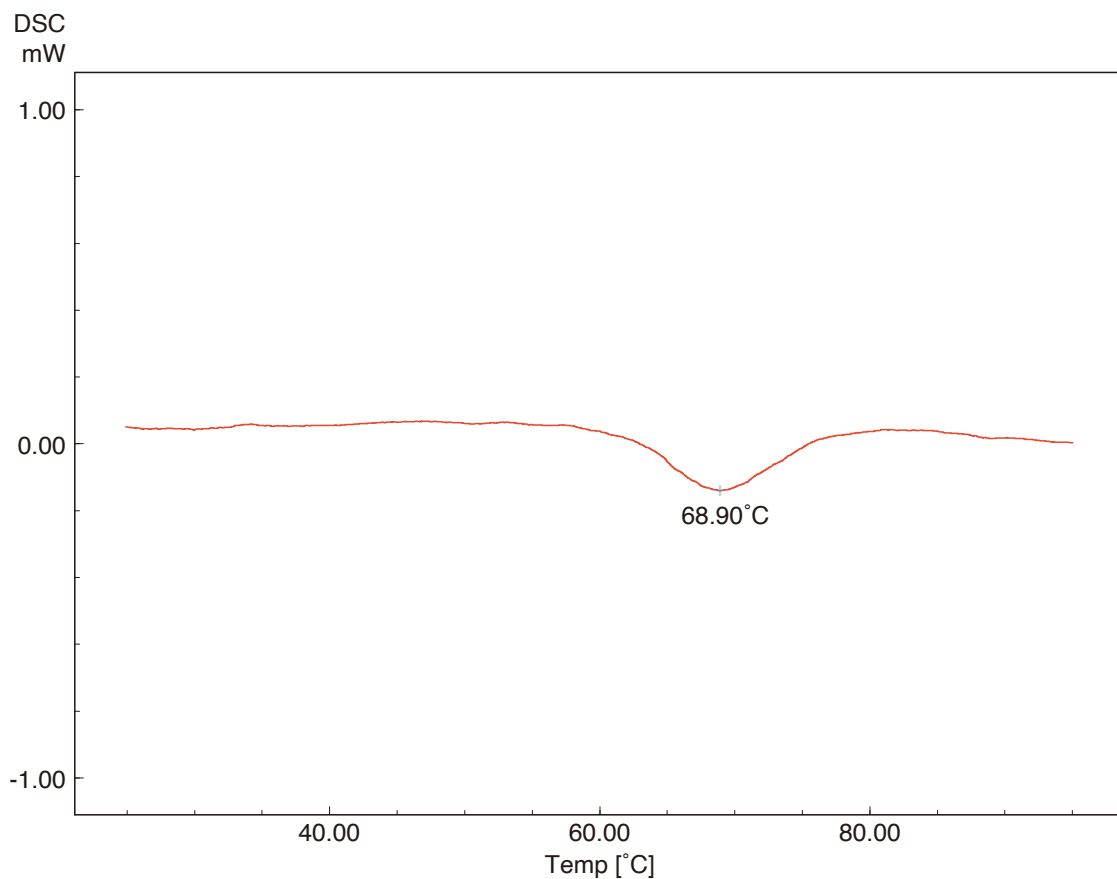


図 3.2.1 とうもろこし（19.9 %）の糊化温度

4 でんぷんの老化

4.1 食パン

■解説

食パンの老化測定を行い、食パンを焼き上げた後の日数経過と老化の関係を調べました。日数が経過するにつれて転移熱量が大きくなっていますが、9日経過以降、転移熱量が変化していないことが分かります。この結果から、今回測定した食パンは、焼き上げた直後から老化が進行し、9日目で進行が止まることがわかります。尚、でんぷんは、その種類や糖分、油脂の有無などによって老化速度は変わります。

■分析条件

装置名：DSC-60 Plus

試料名：食パン

試料量：10mg

雰囲気ガス：窒素

ガス流量：50mL/min

【温度プログラム】

加熱速度：10℃/min

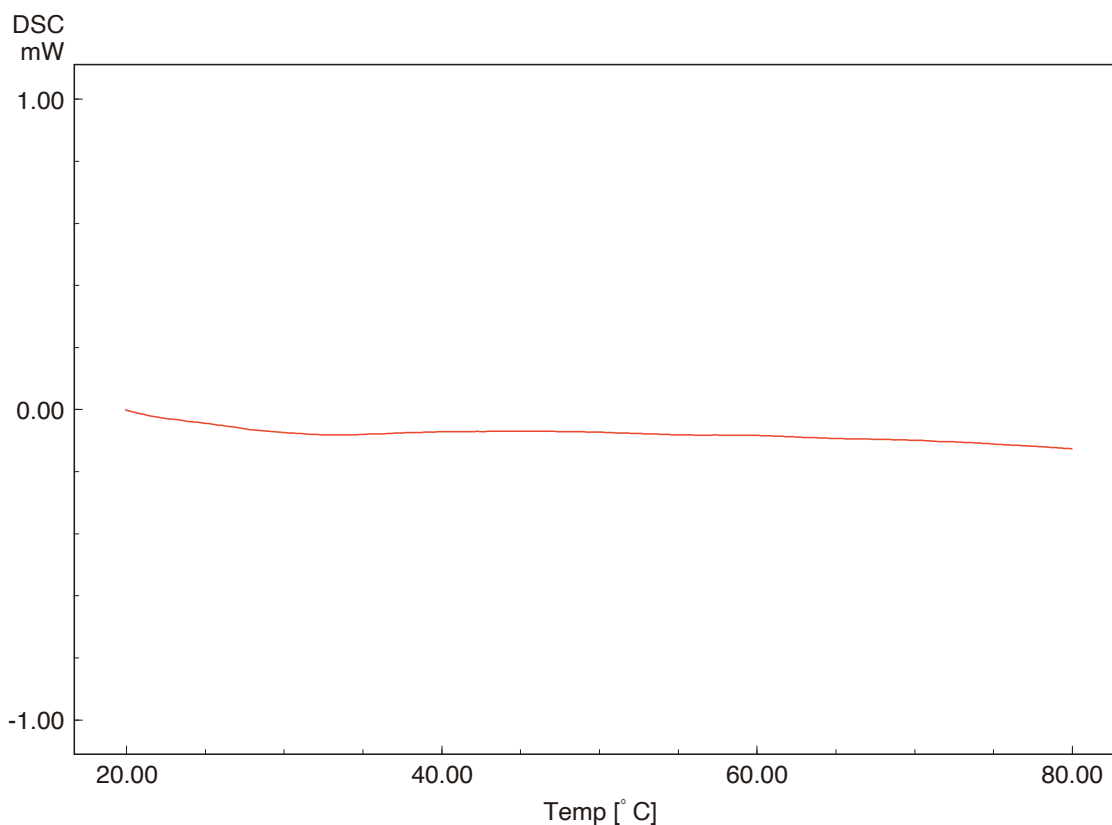


図 4.1.1 焼き上げ直後の食パンのDSC曲線

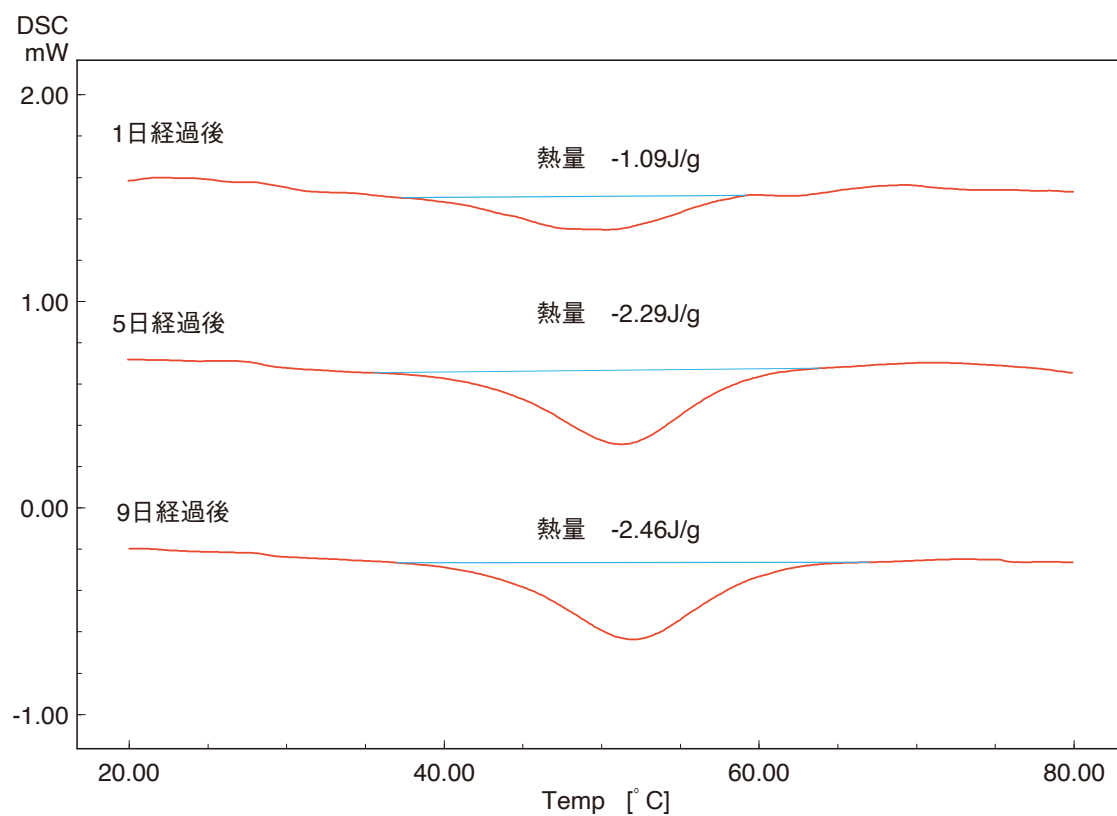


図 4.1.2 1 ～ 5 日経過後の食パンのDSC曲線

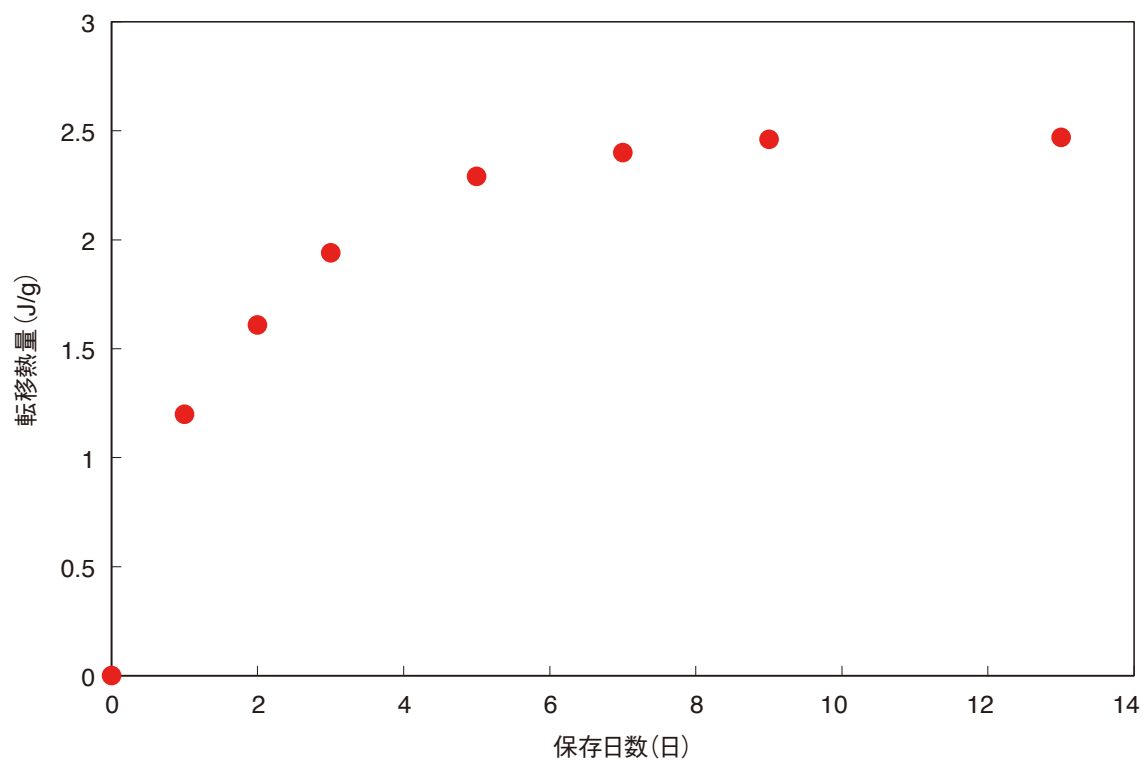


図 4.1.3 食パンの保存日数と転移熱量の関係

5 でんぷんゲル中の水の測定

5.1 さつまいもでんぷんのゲル

■解説

でんぷんゲルに含まれる水には弱く結合した自由水と強く結合した束縛水が存在しています。これらの水の融点は結合状態によって変化します。 -8.7°C のピークは束縛水の融解、 -3.8°C のピークは自由水の融解によります。

■分析条件

装置名 : DSC-60

試料名 : さつまいもでんぷん (糊化したもの)

試料量 : 11.98mg (さつまいもでんぷん+水)

雰囲気ガス : 窒素

ガス流量 : 30mL/min

【温度プログラム】

加熱速度 : $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

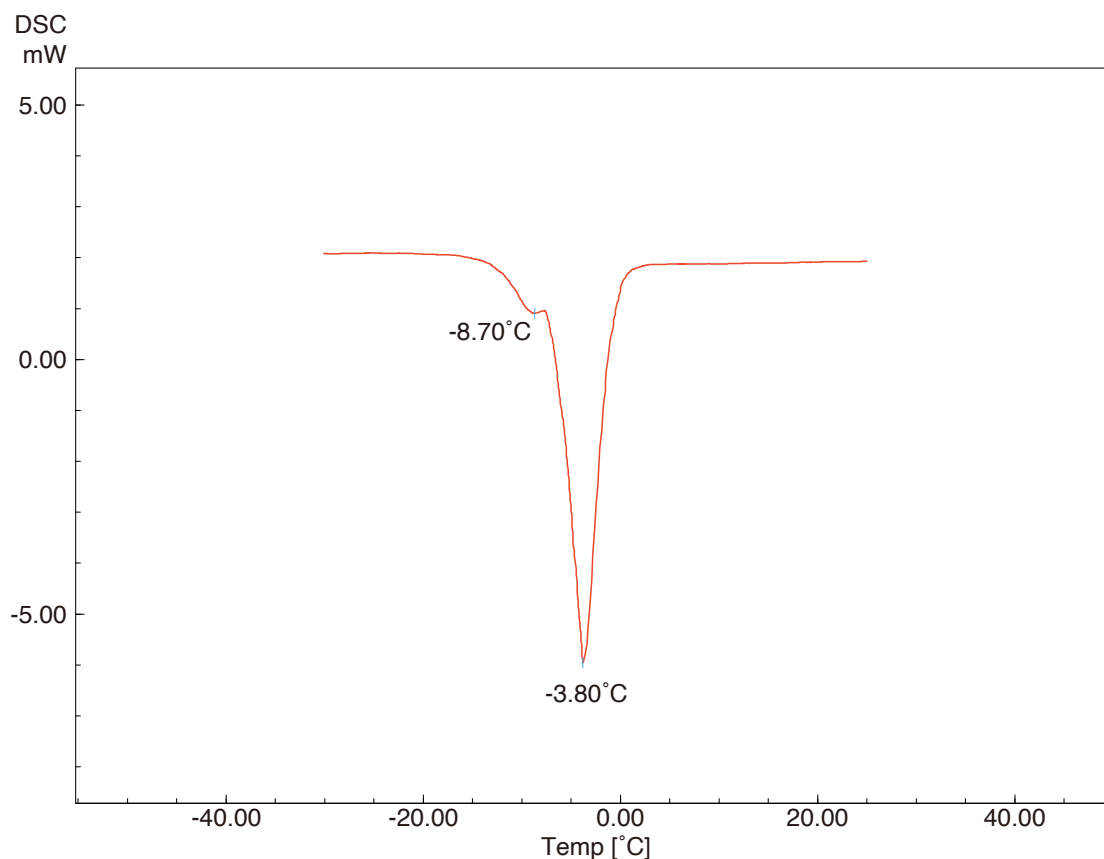


図 5.1.1 さつまいもでんぷんゲル中の水の融解

5.2 小麦粉でんぷんのゲル

■解説

小麦粉でんぷんゲルでは-9.8℃に束縛水の融解、-4.3℃に自由水の融解が見られました。

■分析条件

装置名：DSC-60

試料名：小麦粉でんぷん（糊化したもの）

試料量：12.12mg（小麦粉でんぷん＋水）

雰囲気ガス：窒素

ガス流量：30mL/min

【温度プログラム】

加熱速度：2℃/min

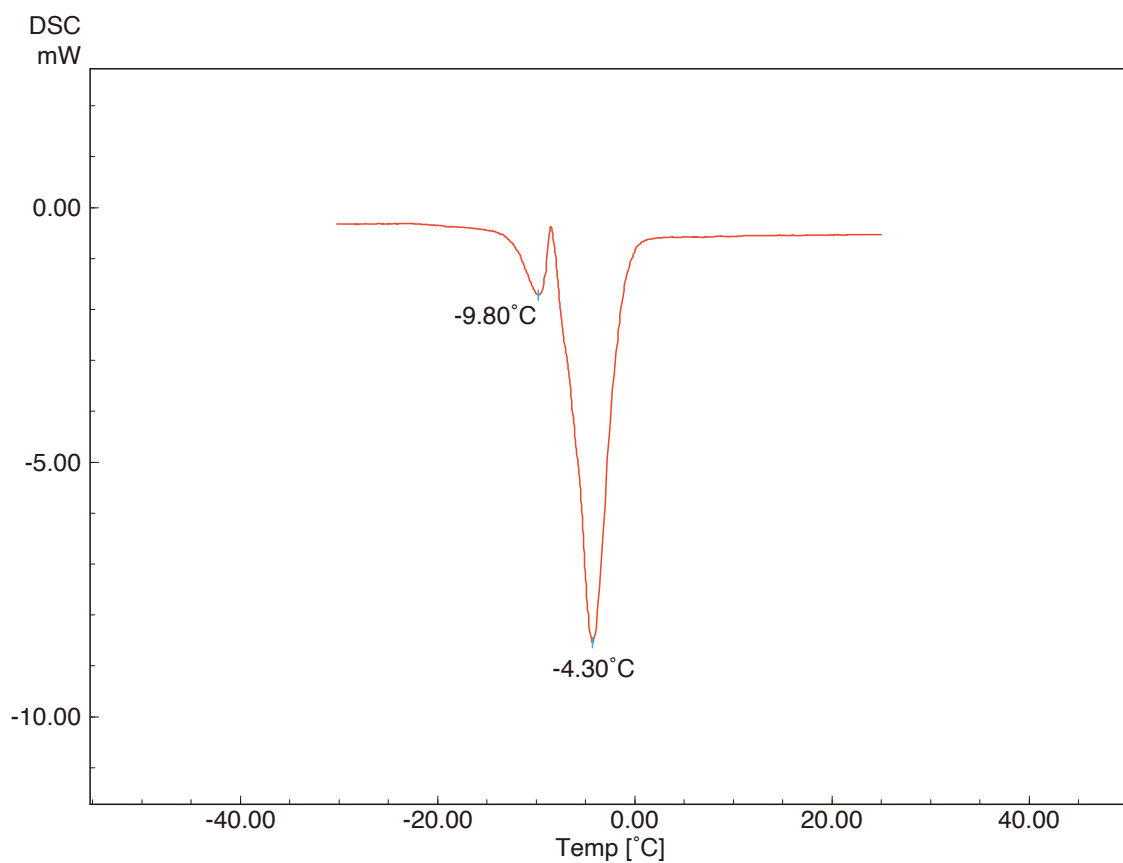


図 5.2.1 小麦粉でんぷんゲル中の水の融解

6.1 ウィスキー

■解説

ウィスキーをシールセルに入れ密閉してDSCで測定しました。-74.2℃に見られる発熱ピークは、結晶化によると思われます。-65.9℃のピークはエタノールの融解、-49.8℃のピークは水とエタノールの共融、-25.6℃は水の融解によるピークと推定され、共融のピーク高さは貯蔵期間によって変化していると言われています。

■分析条件

装置名：DSC-60
試料名：ウィスキー
試料量：13.7mg
雰囲気ガス：窒素
ガス流量：30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：10℃/min

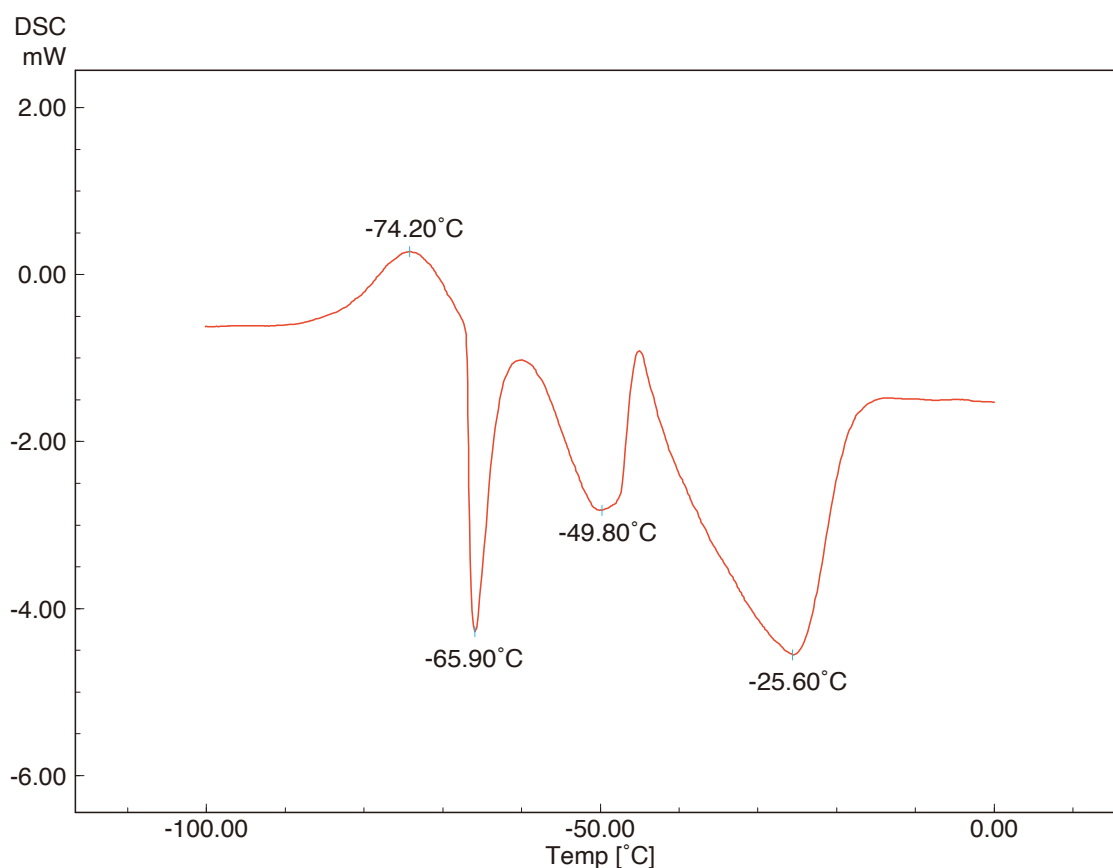


図 6.1.1 ウィスキーのDSC曲線

6.2 ブランデー

■解説

ブランデーをシールセルに入れ密閉してDSCで測定しました。-49.8℃の吸熱ピークはエタノール、-20.4℃の吸熱ピークは水の融解によると推定されます。

■分析条件

装置名：DSC-60 Plus

試料名：ブランデー

試料量：15.99mg

雰囲気ガス：窒素

ガス流量：30mL/min

【温度プログラム】

加熱速度：10℃/min

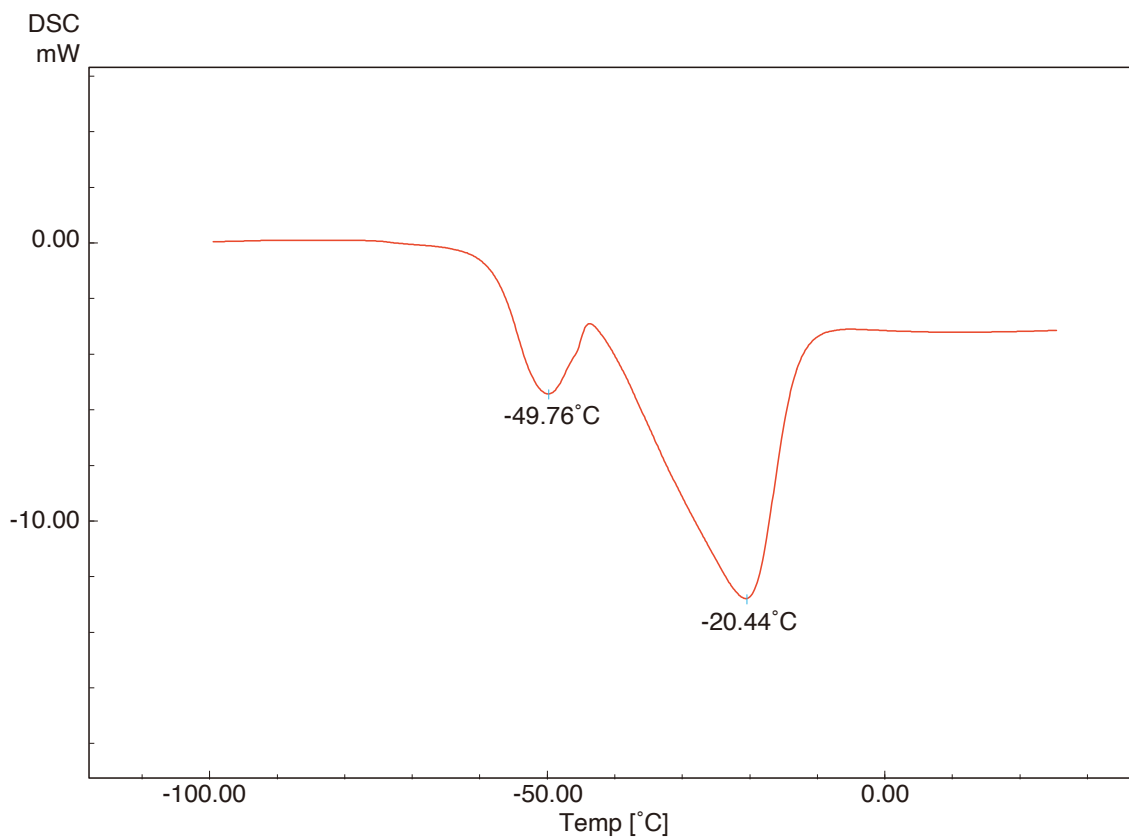


図 6.2.1 ブランデーのDSC曲線

7.1 鯉の刺身

■解説

鯉の刺身の鮮度をDSCで測定しました。鮮度の高い魚肉では42.8℃に発熱ピークが、56.3℃と75.8℃に吸熱ピークが検出されました（図7.1.1）。6時間経過後の魚肉では37.0℃に微小な発熱ピークが、54.3℃と75.7℃に吸熱ピークが検出されました（図7.1.2）。24時間経過後の魚肉では42.3℃、55.1℃、73.1℃に吸熱ピークが見られ、発熱ピークが消失しました（図7.1.3）。42.3℃の吸熱はミオシンの変性によるピーク、75℃付近のピークはアクチンの変性によるピークと考えられています。また40℃付近で発生する発熱ピークは魚肉中に残っているATPによって引き起こされるミオシンとアクチンの収縮に対応すると言われ、残存ATP量は時間の経過（鮮度の低下）とともに減少します。

■分析条件

装置名：DSC-60
 試料名：魚肉
 試料量(図7.1.1)：25.4mg
 (図7.1.2)：24.5mg
 (図7.1.3)：26.5mg
 雰囲気ガス：窒素
 ガス流量：30mL/min
 【温度プログラム】
 加熱速度：5℃/min

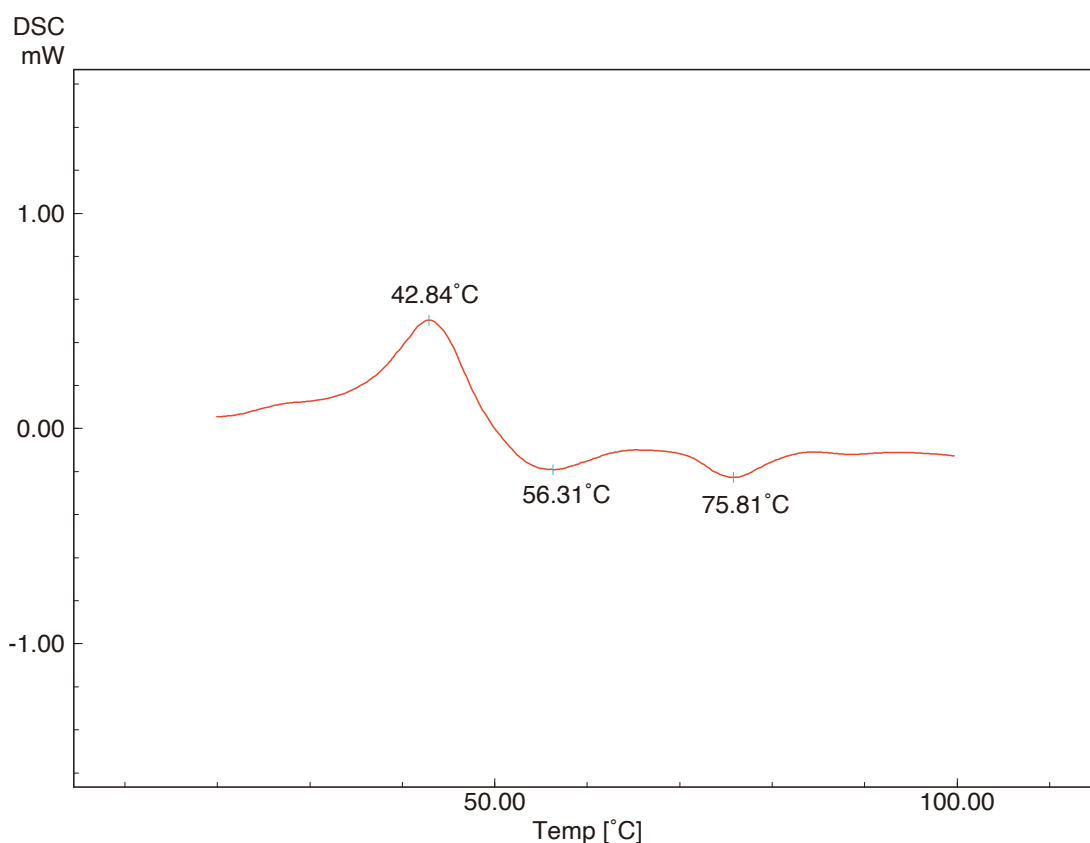


図 7.1.1 鮮度の高い魚肉のDSC曲線

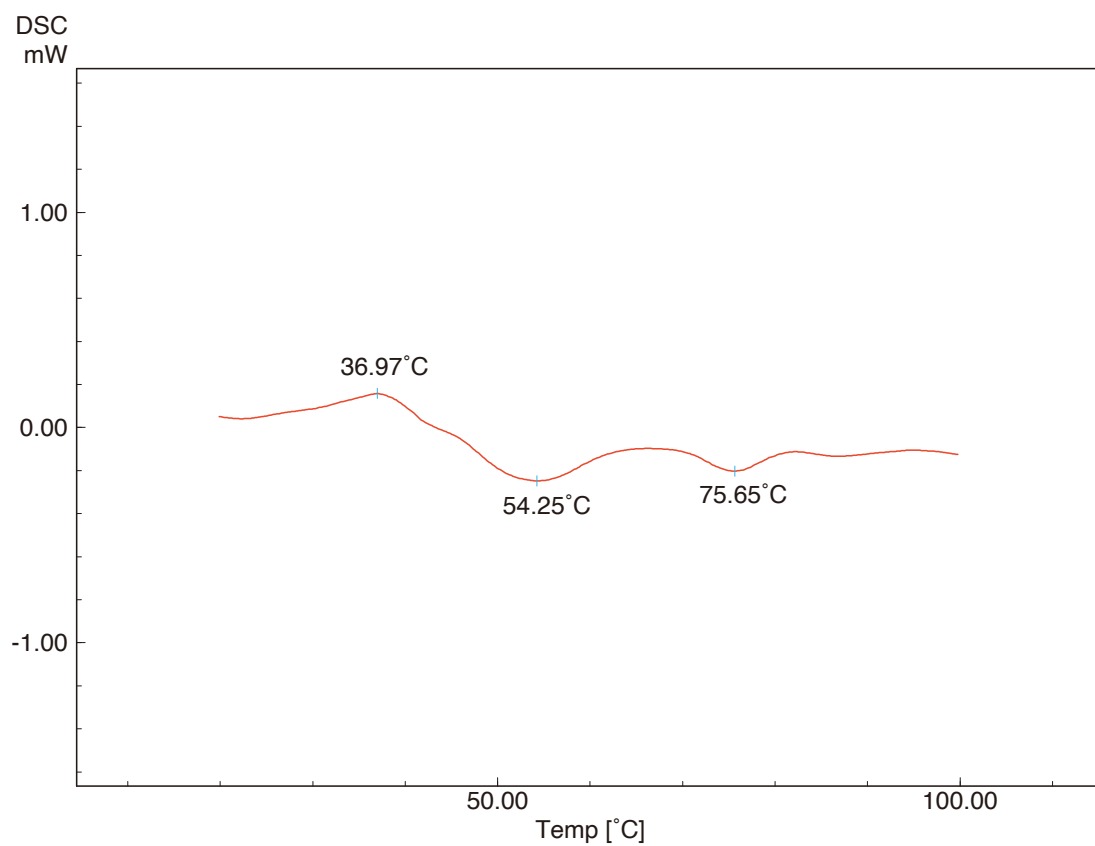


図 7.1.2 6 時間経過後の魚肉のDSC曲線

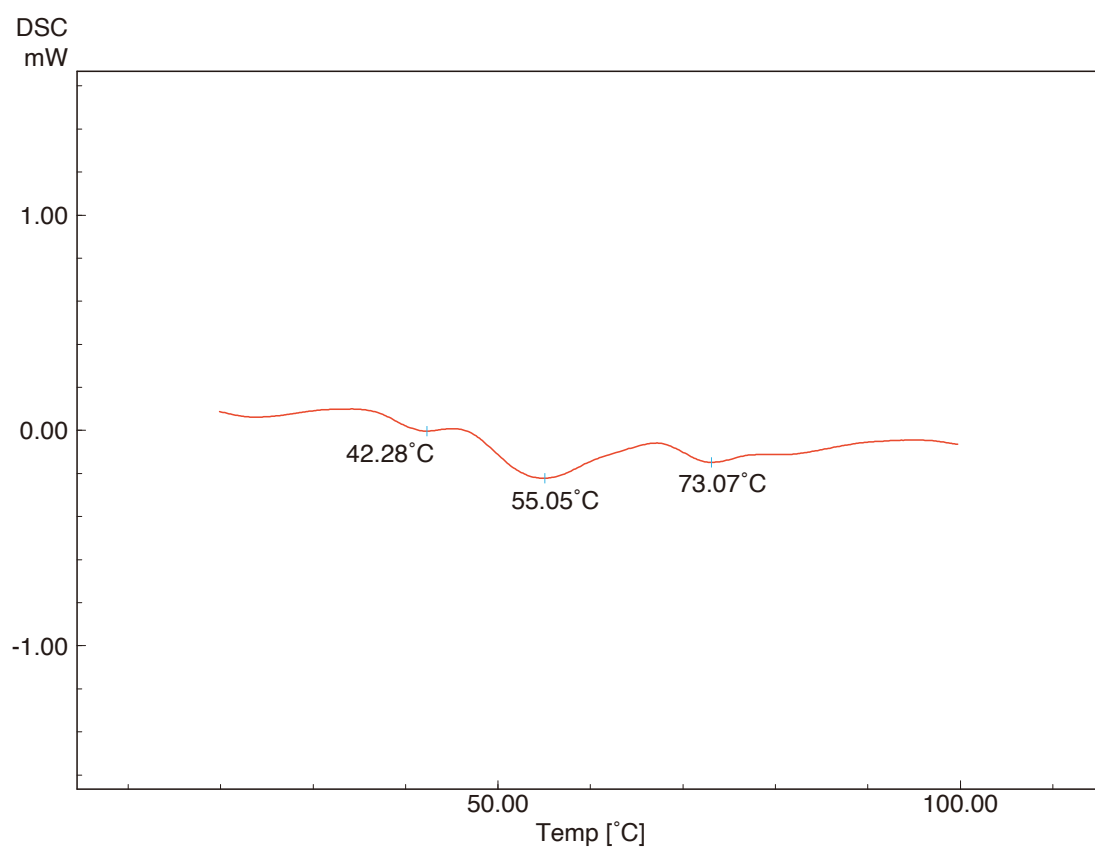


図 7.1.3 24 時間経過後の魚肉のDSC曲線

7.2 鶏肉

■解説

図 7.2.1 に見られる吸熱ピークは、それぞれ 57.3 °C がミオシン、63.9 °C が結合組織、77.9 °C がアクチンの変性に対応しています。図 7.2.2 は鶏むね肉唐揚げの中心温度 70 °C 到達確認後、それぞれ 0 分、1 時間、2 時間、4 時間保温後、直ちにショックフリーザーにて冷却、凍結したサンプルを解凍後、加熱した結果です。保温 1 時間まではアクチンと思われるタンパク質の変性による吸熱ピークが見られます。これは、変性していないタンパク質がまだ残っていることを意味します。これに対して保温時間が 2 時間を超えると吸熱ピークは見られなくなり柔らかさがなくなります。

■分析条件

装置名 : DSC-60 Plus

試料名 : 鶏肉

試料量 : 12.0mg(図 7.2.1)

雰囲気ガス : 窒素

ガス流量 : 30mL/min

【温度プログラム】

加熱速度 : 10 °C /min

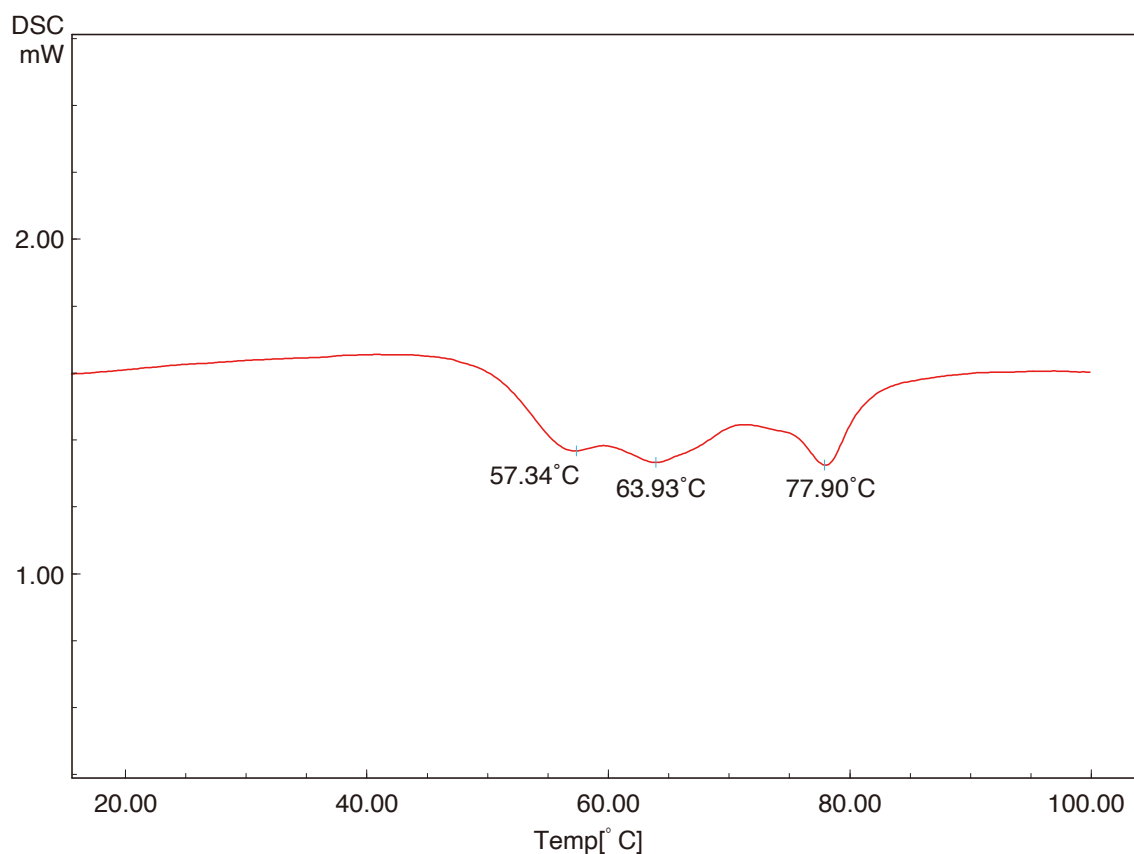


図 7.2.1 鶏肉 (未加熱) の DSC 曲線

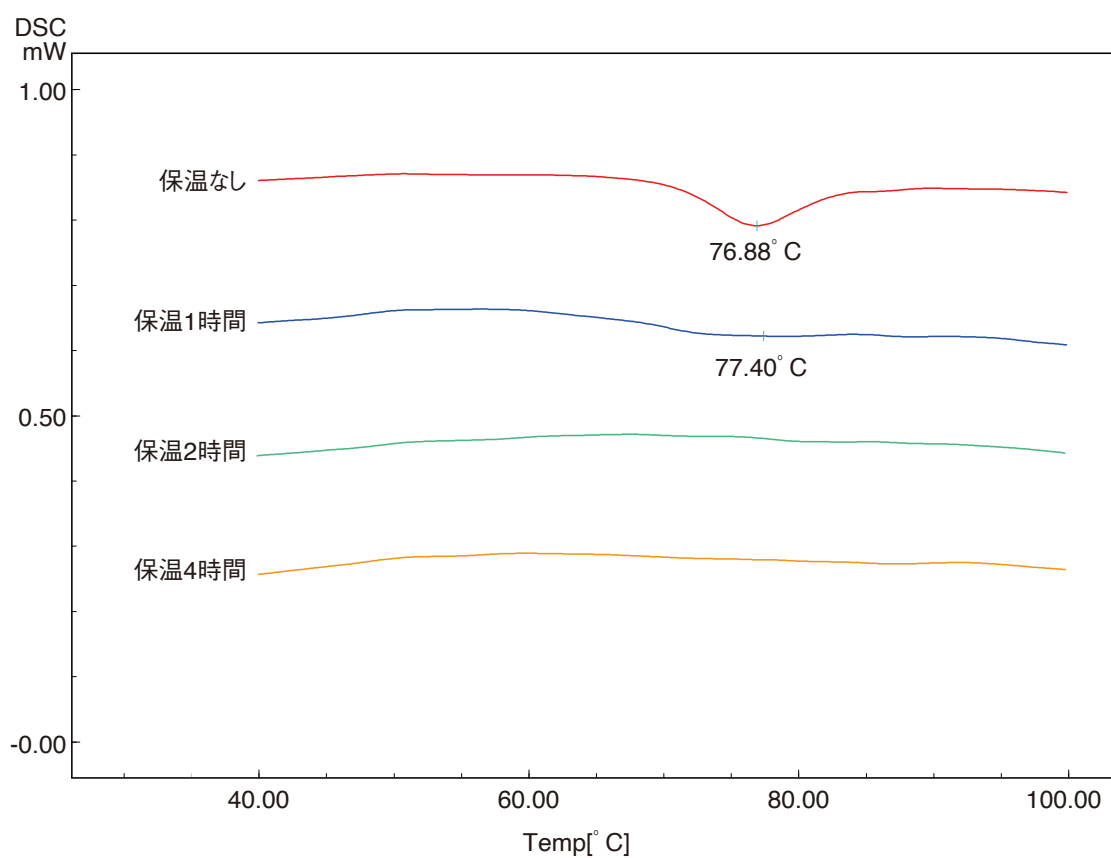


図 7.2.2 保温時間の異なる唐揚げのDSC曲線

8 結晶水と付着水の測定

8.1 サッカリンナトリウム

■解説

甘味料として使用されているサッカリンナトリウムをTGで測定すると2段階の脱水による減量が見られます(図8.1.1)。通常100℃未満で脱水する水は付着水、100℃以上で脱水する水は結晶水ですが、厳密には100℃未満で脱水する結晶水も存在します。付着水か結晶水かの識別は耐圧密閉セルに入れ、DSCで測定して吸熱ピークが見られると結晶水、見られないと付着水と判定します。サッカリンナトリウムは2つの吸熱ピークが測定され(図8.1.2)、61.6℃と151.2℃の両ピークとも結晶水に相当すると考えられます。

■分析条件

装置名(図8.1.1) : TGA-50
(図8.1.2) : DSC-60
試料名 : サッカリンナトリウム
試料量(図8.1.1) : 17.2mg
(図8.1.2) : 14.1mg
雰囲気ガス : 窒素
ガス流量 : 30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度 : 10℃/min (TGA、DSCとも)

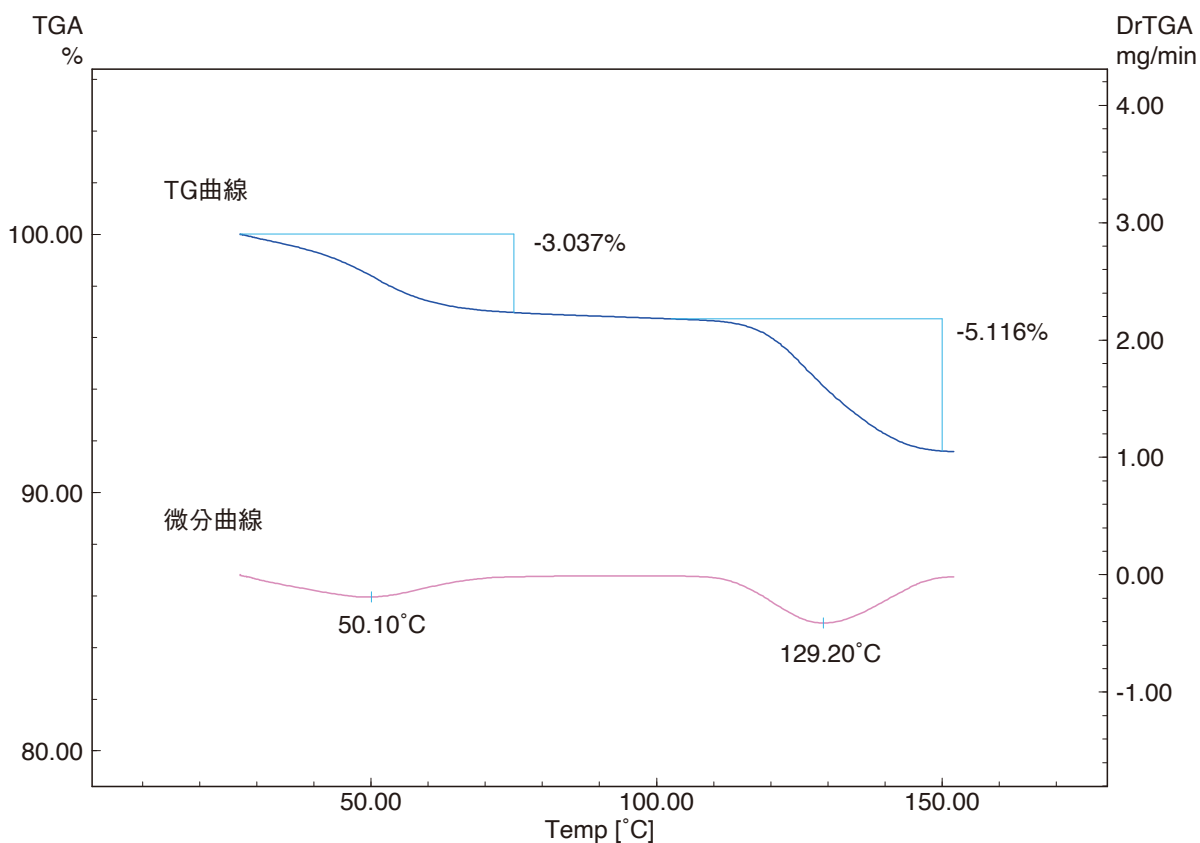


図 8.1.1 サッカリンナトリウムのTG-DTG曲線

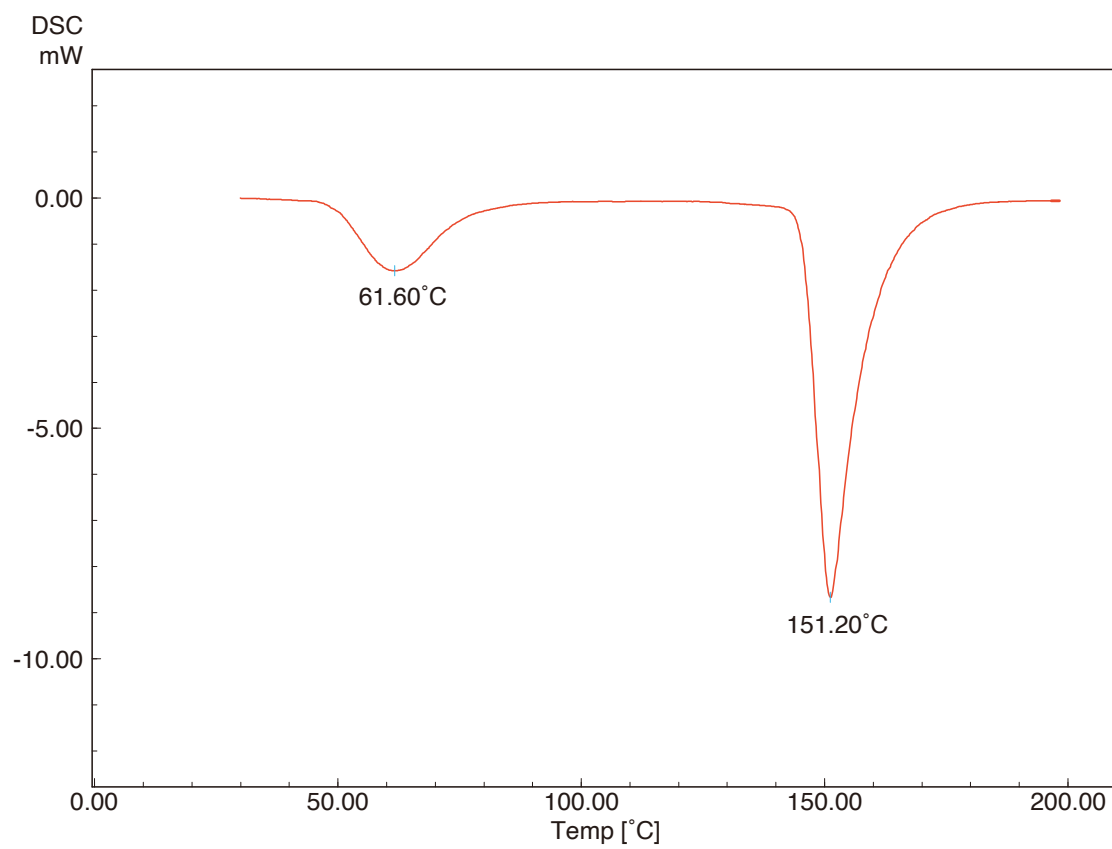


図 8.1.2 サッカリンナトリウムのDSC曲線

9 凍結乾燥条件の検討

9.1 30 %ブドウ糖水溶液

■解説

ブドウ糖水溶液の濃度と凍結状態の関係はDSCによって測定することができます。

この濃度では凍結によって部分的に非晶質化しており、微小なガラス転移が -62.7°C に、また結晶化による発熱ピークが -47.3°C に検出されています。 -17.6°C の大きな吸熱ピークは融解に相当します

■分析条件

装置名：DSC-60

試料名：30 %ブドウ糖水溶液

試料量：8.0mg

雰囲気ガス：窒素

ガス流量：30mL/min

【温度プログラム】

加熱速度： $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

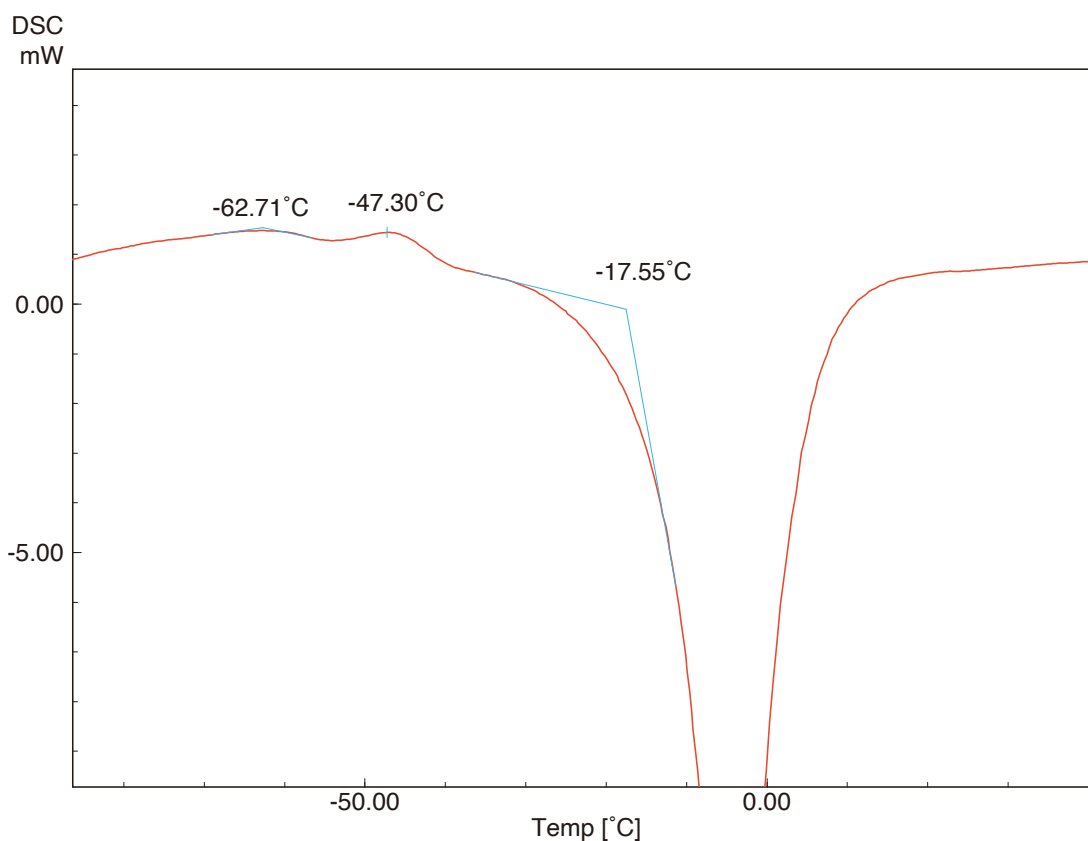


図 9.1.1 30 %ブドウ糖水溶液のDSC曲線

9.2 60 %ブドウ糖水溶液

■解説

-89.2 °Cにガラス転移が、-36.8 °Cに結晶化による発熱ピークが見られました。このピーク面積と-22.7 °Cの融解ピーク面積がほぼ等しいことから凍結後の試料状態は、大部分が非晶質化していると考えられます。

■分析条件

装置名 : DSC-60
試料名 : 60 %ブドウ糖水溶液
試料量 : 8.0mg
雰囲気ガス : 窒素
ガス流量 : 30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度 : 10 °C /min

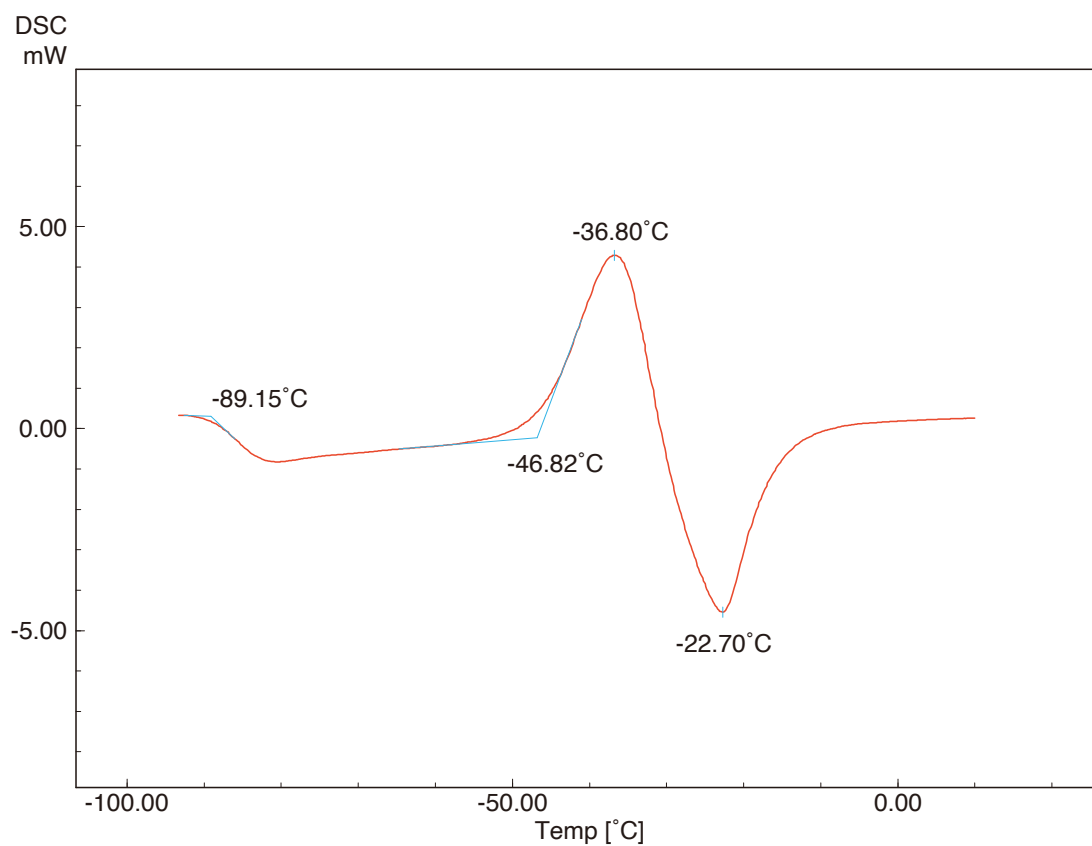


図 9.2.1 60 %ブドウ糖水溶液のDSC曲線

9.3 3 %食塩水

■解説

濃度3%の食塩水では共融ピークが -23.6°C に検出されています。一般に共融温度は凍結乾燥を行う温度の指標となります。

■分析条件

装置名 : DSC-60
試料名 : 3 %食塩水
試料量 : 6.99mg
雰囲気ガス : 窒素
ガス流量 : 30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度 : $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

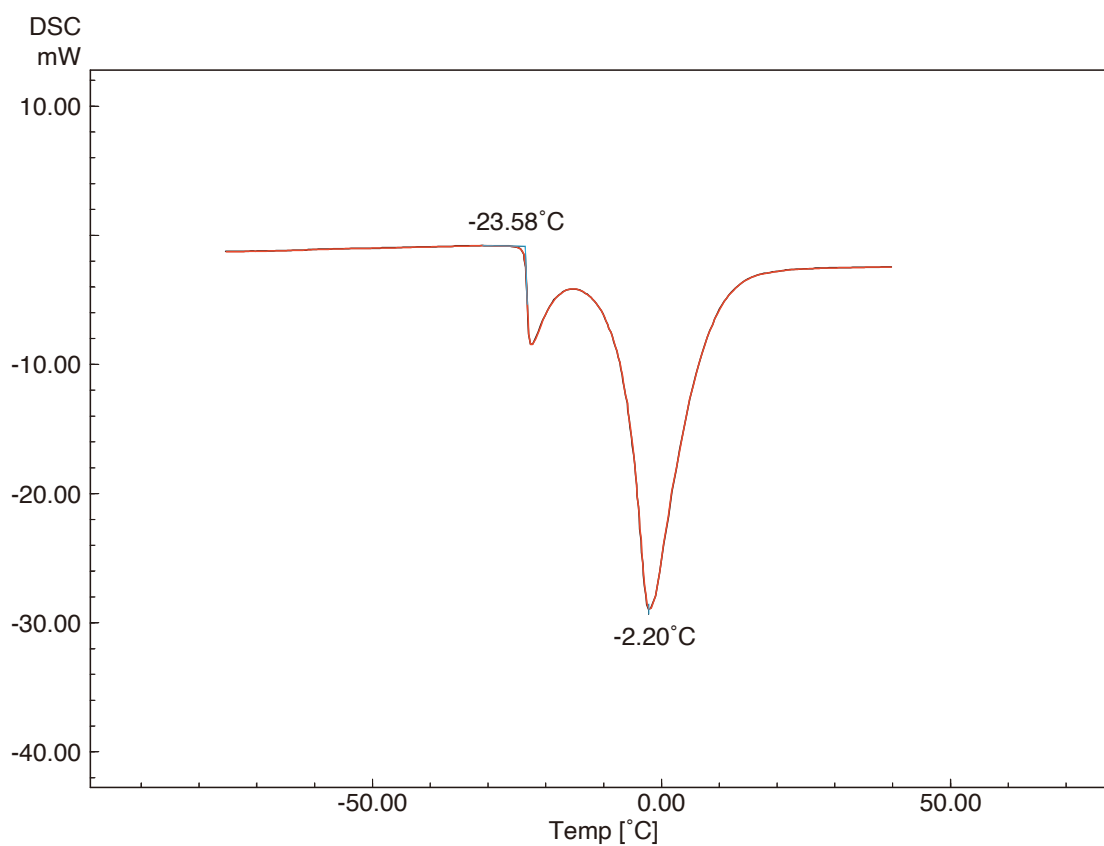


図 9.3.1 3 %食塩水のDSC曲線



10.1 アスピリン

■解説

融点や融解熱は、医薬品の基本的な熱物性値の1つであり、DSCによって求められます。ここでは解熱鎮痛、抗炎症作用のあるアセチルサリチル酸（アスピリン）を測定しました。

融点が135.9℃、融解熱量が167.0J/gと求まりました。

■分析条件

装置名：DSC-60

試料名：アスピリン

試料量：3.09mg

雰囲気ガス：窒素

ガス流量：30mL/min

【温度プログラム】

加熱速度：5℃/min

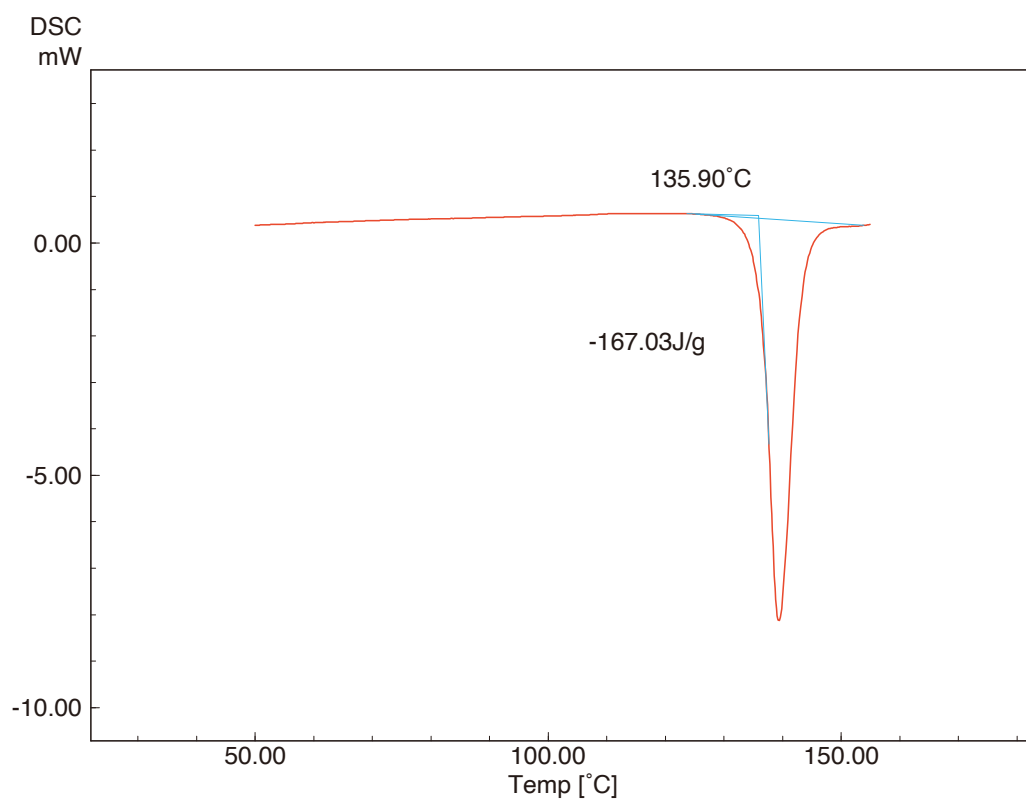


図 10.1.1 アスピリンのDSC曲線

10.2 ポリエチレングリコール

■解説

分子量が異なるポリエチレングリコール (PEG) の融解ピーク温度を測定しました。分子量が増加するほど融解ピーク温度が高温にシフトしていますが、高分子量のPEG間では明確な区別が難しくなっています。

■分析条件

装置名 : DSC-60+TAC-60i
試料名 : PEG400
試料量 : 3.59mg
試料名 : PEG1000
試料量 : 3.38mg
試料名 : PEG2000
試料量 : 3.08mg
試料名 : PEG4000
試料量 : 3.33mg
試料名 : PEG6000
試料量 : 3.14mg
試料名 : PEG50000
試料量 : 3.15mg
雰囲気ガス : 窒素
ガス流量 : 50mL/min
【温度プログラム】
加熱速度 : 10 °C /min

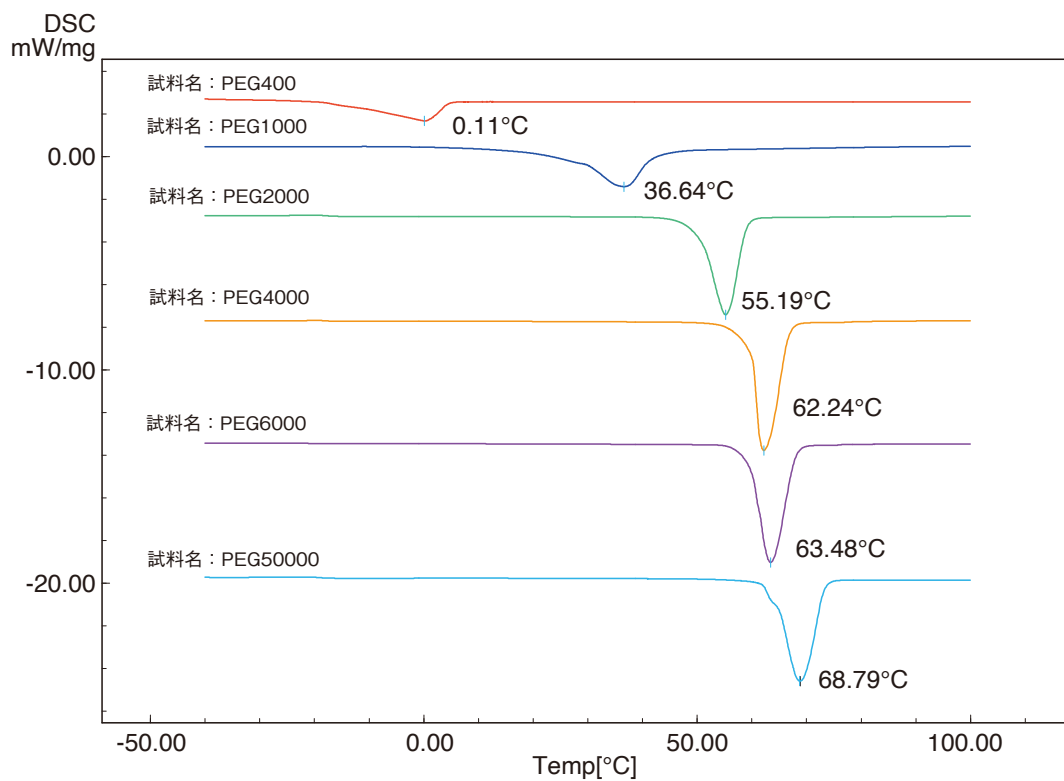


図 10.2.1 ポリエチレングリコールのDSC 曲線

11 結晶多形の検討

11.1 スルファチアゾール

■解説

一般に同じ物質であっても結晶形が異なると溶解性が異なると言われています。従って結晶多形の測定は医薬品分野では非常に重要です。結晶多形はDSCで測定可能です。図 11.1.1 は未処理のスルファチアゾールのDSC測定結果で169.5 °Cと202.0 °Cに2つの吸熱ピークが見られます。図 11.1.2 は乳鉢で粉砕したスルファチアゾールの測定結果で低温側のピーク温度が160.3 °Cを示し、未処理品(169.5 °C)に比べ変化しました。これは今回測定した試料には主に2つの結晶形が含まれ、低温側でピークを示す結晶形は不安定なため粉砕により変化したものと考えられます。

■分析条件

装置名 : DSC-60 Plus
試料名 : スルファチアゾール
試料量(図 11.1.1) : 3.79mg
(図 11.1.2) : 3.78mg
雰囲気ガス : 窒素
ガス流量 : 50mL/min
【温度プログラム】
加熱速度 : 5 °C /min
ホールド温度 : 230 °C

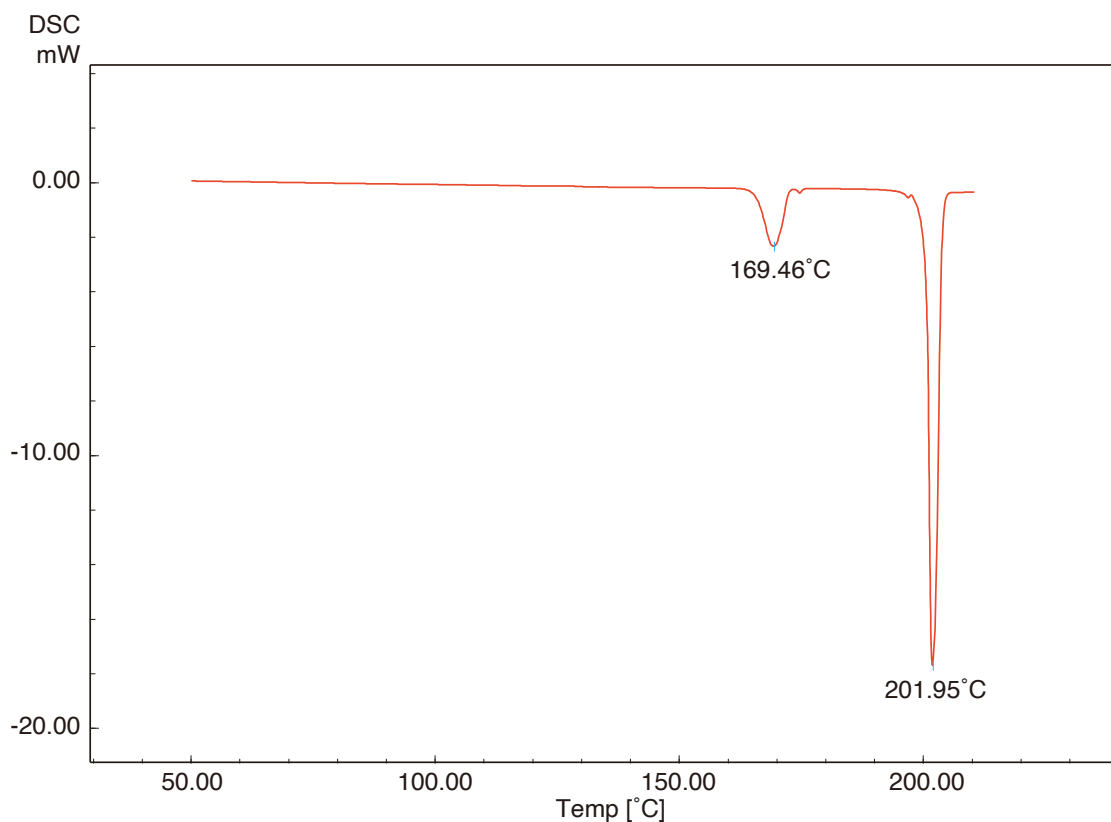


図 11.1.1 スルファチアゾール (未処理) のDSC曲線

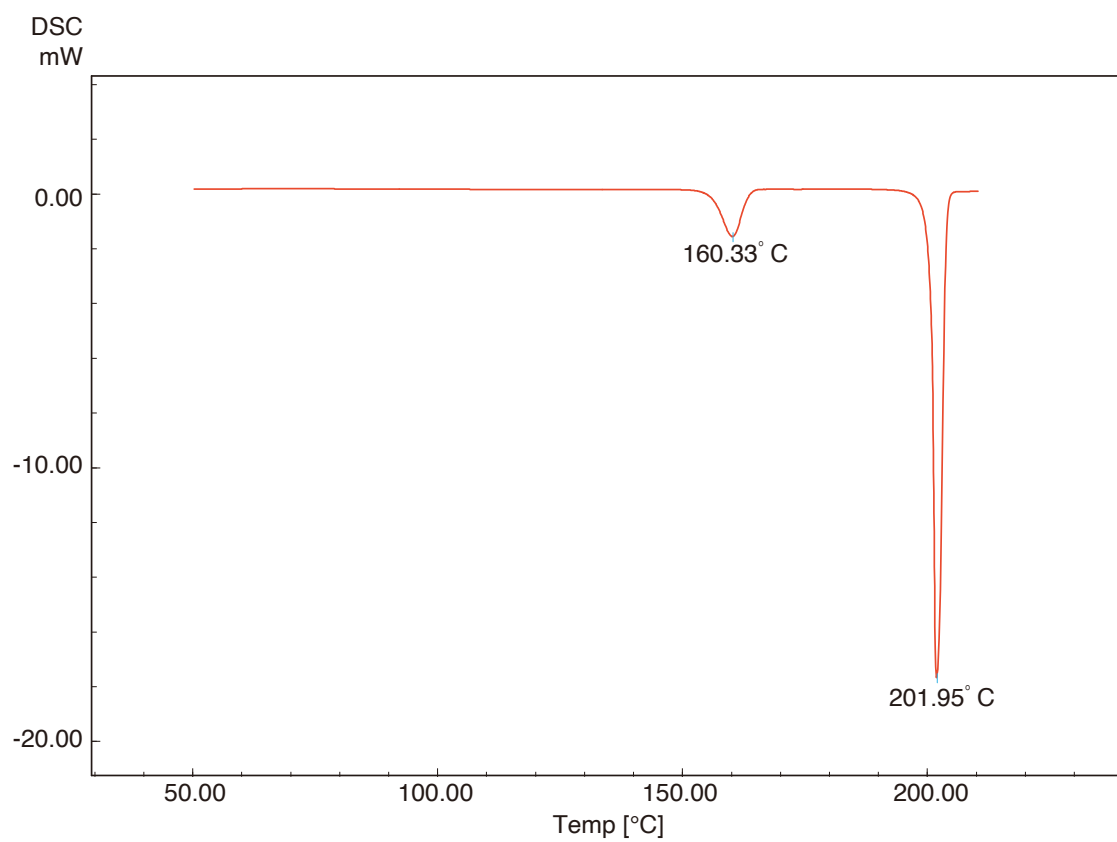


図 11.1.2 スルファチアゾール (乳鉢で粉碎) のDSC 曲線

11.2 インドメタシン

■解説

ここでは抗炎症作用のあるインドメタシン2 試料を測定しました。図 11.2.1 では159.7 °Cに融解が見られますが、図 11.2.2 では156.7 °Cで融解しています。また145.9 °Cにも微小な吸熱ピークが存在しています。2 試料に差が認められ、結晶多形が示唆されました。

■分析条件

装置名 : DSC-60
試料名 : インドメタシン
試料量 (図 11.2.1) : 2.97mg
(図 11.2.2) : 3.09mg
雰囲気ガス : 窒素
ガス流量 : 30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度 : 10 °C /min

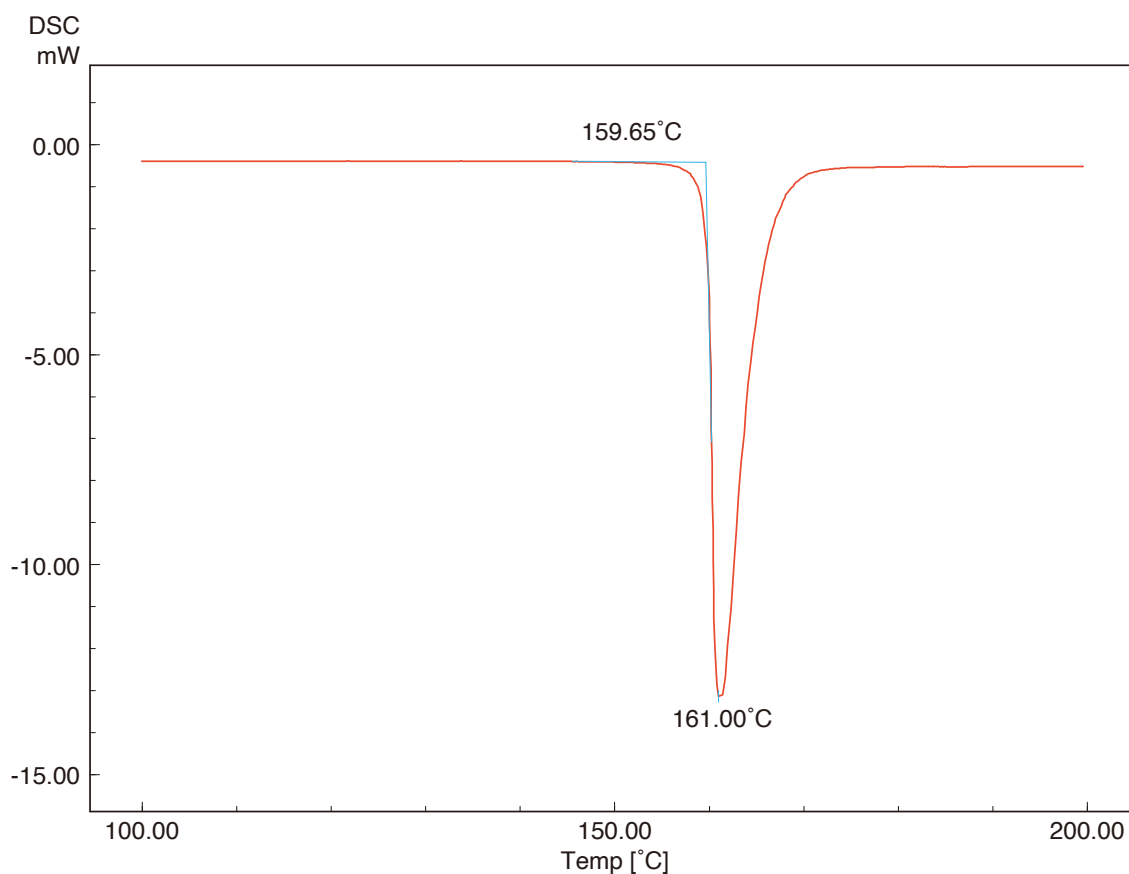


図 11.2.1 インドメタシン (No.1) のDSC曲線

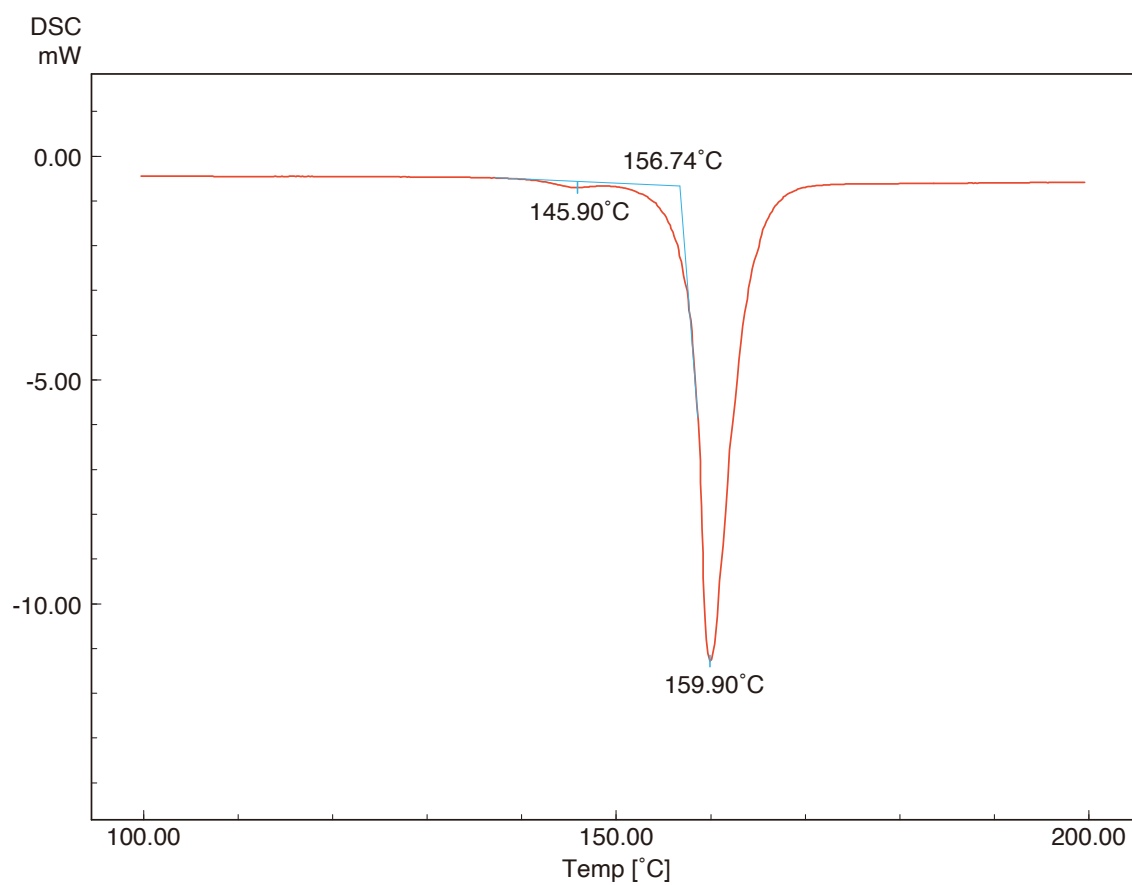


図 11.2.2 インドメタシン (No.2) のDSC曲線

11.3 座薬

■解説

座薬に使用されているトリグリセライドは数種の結晶形を持っており、これらの結晶形は熱処理によって変化します。市販品の座薬（図 11.3.1）は 37.6 °C に融解ピークが見られますが、融解後冷却して結晶化した試料（図 11.3.2）ではピーク温度が 32.9 °C となっており融解過程が大きく変化していることが分かります。

■分析条件

装置名：DSC-60
試料名：座薬
試料量：8.92mg
雰囲気ガス：窒素
ガス流量：30mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：3 °C /min

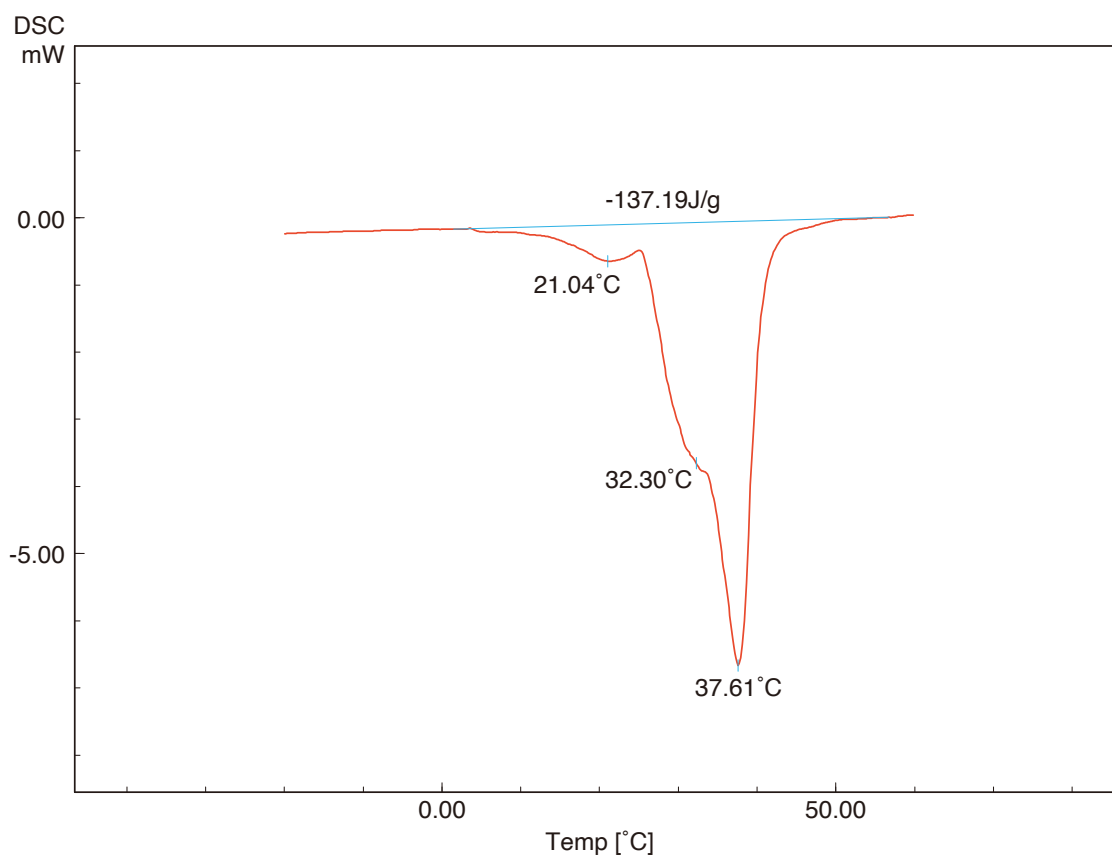


図 11.3.1 市販品の座薬のDSC曲線

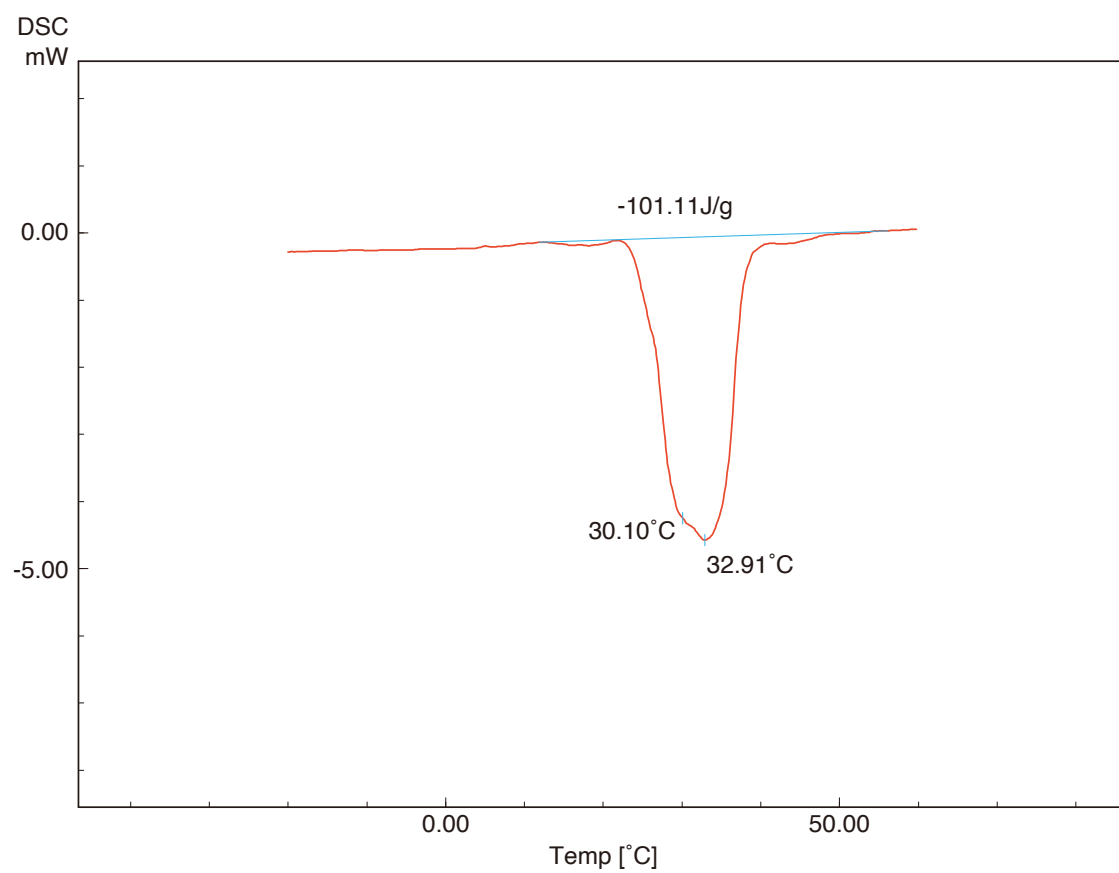


図 11.3.2 市販品の座薬の再加熱時のDSC曲線

11.4 カルバマゼピン

■解説

カルバマゼピンは抗てんかん薬として使用されており、3つの結晶形が存在することが知られています。ここではカルバマゼピンⅠ形（図11.4.1）とⅢ形（図11.4.2）を測定しました。それぞれ190℃付近に鋭い吸熱ピークが見られます。これはⅢ形結晶の融解に相当します。Ⅰ形試料では170℃から180℃にかけて吸発熱ピークが見られます。これはⅠ形結晶が融解後、安定形であるⅢ形へ再結晶化を起こしたためと考えられます。

■分析条件

装置名：DSC-60
試料名：カルバマゼピンⅠ
：カルバマゼピンⅢ
試料量：2.7mg（両試料とも）
雰囲気ガス：窒素
ガス流量：50mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：5℃/min

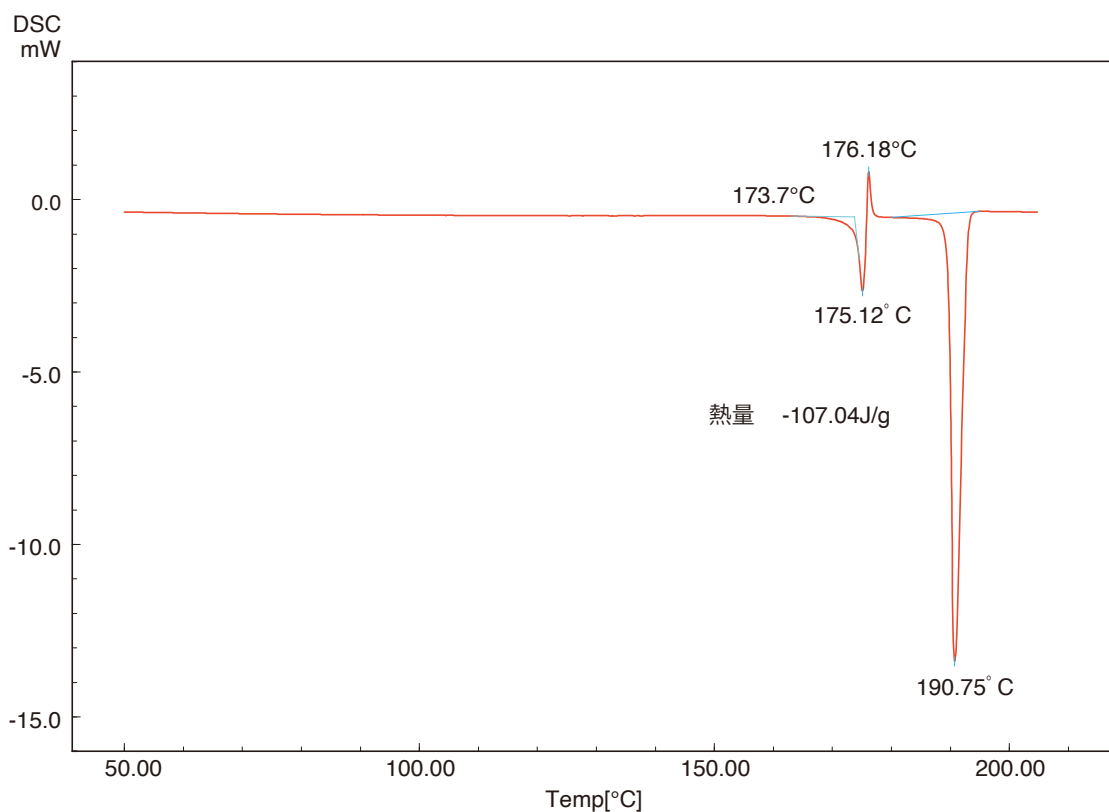


図 11.4.1 カルバマゼピンⅠのDSC曲線

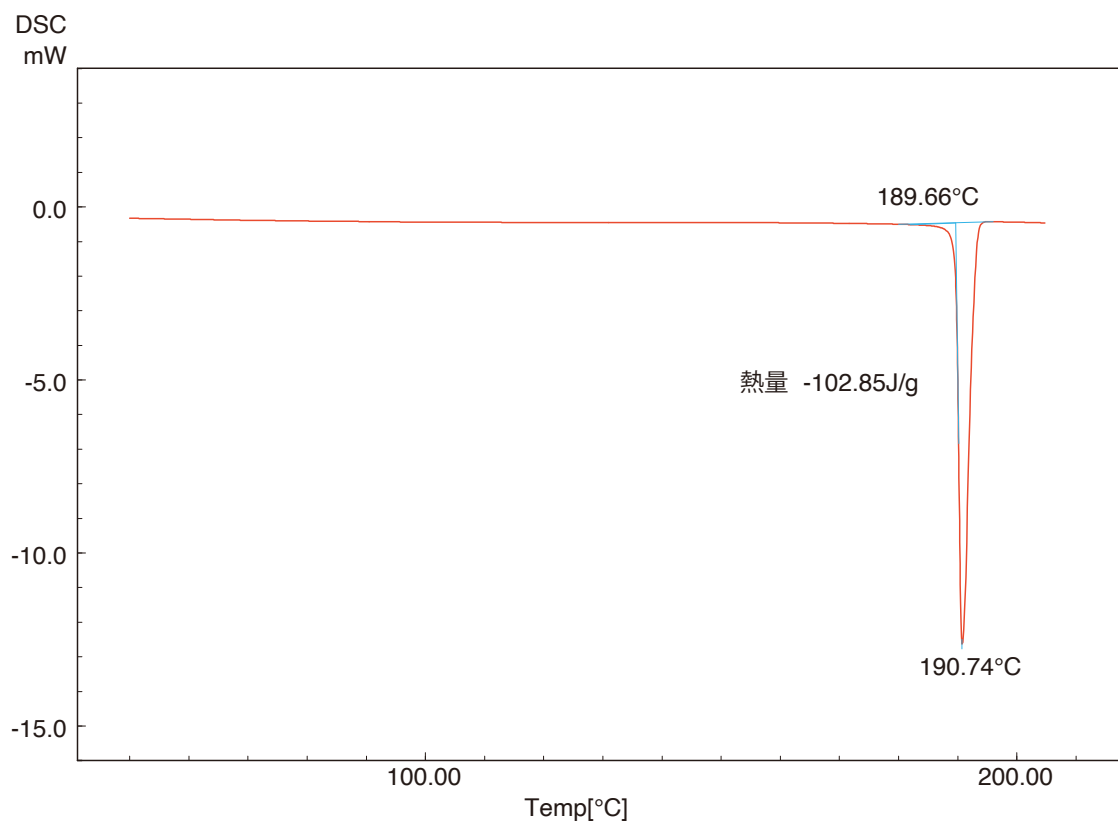


図 11.4.2 カルバマゼピンⅢのDSC曲線

11.5 スルファピリジン

■解説

スルファピリジンを205℃まで加熱（1st run）後、冷却して再加熱（2nd run）しました。1st runでは192℃付近で安定相の融解のみ見られましたが、2nd runでは54.8℃でガラス転移が見られ、101℃付近で結晶化が起こり、182℃付近で準安定相の融解が観察されました。

■分析条件

装置名：DSC-60
試料名：スルファピリジン
試料量：6.11mg
雰囲気ガス：窒素
ガス流量：50mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：5℃/min

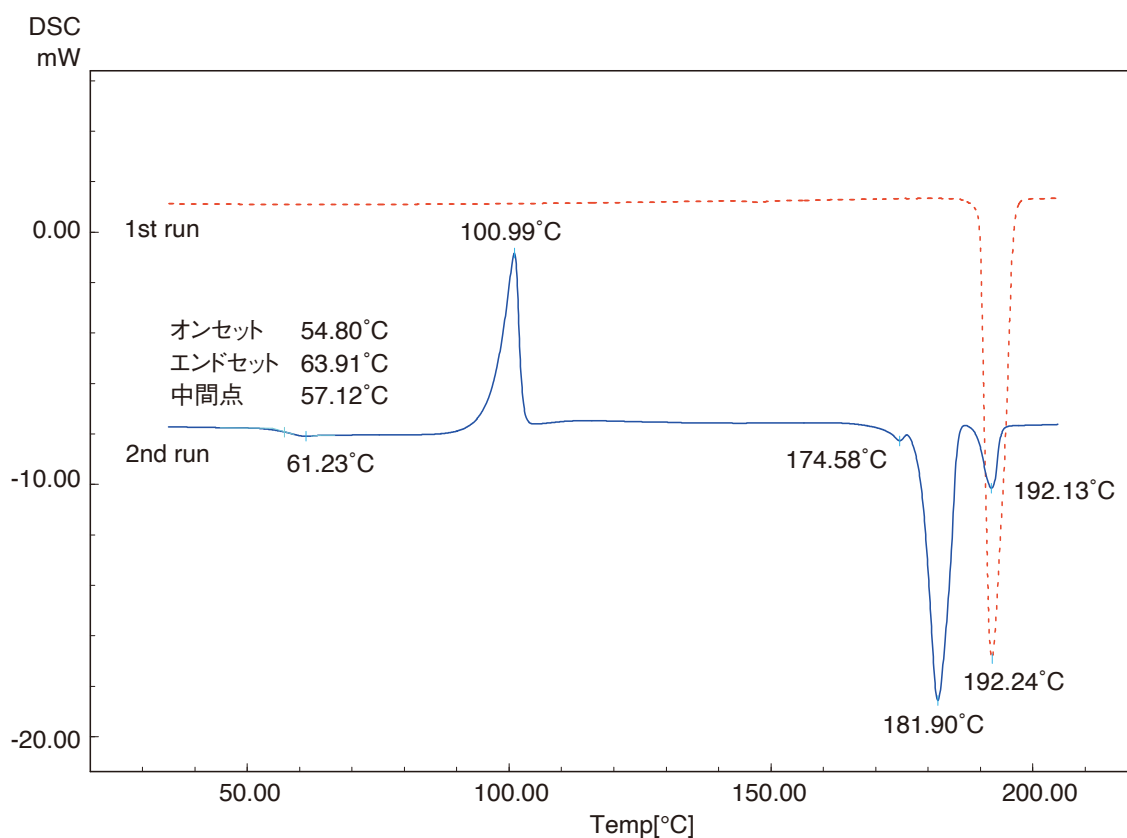


図 11.5.1 スルファピリジンのDSC曲線

11.6 トリパルミチン

■解説

トリパルミチンも複数の結晶形を持つことが知られています。1st runに見られる 61.6 °C の吸熱ピークは安定した結晶形である β 形の融解に相当します。次にCooling（冷却過程）では 42.5 °C に発熱ピークが見られます。これは準安定型結晶である α 形の結晶化に相当します。2nd run では 45 °C ~ 58 °C 付近に見られる吸発熱ピークでは α 形の融解と β 形の結晶化が同時に起こっています。また β 形の不完全な結晶化によって 61 °C 付近の β 形融解熱量が小さくなっています。

■分析条件

装置名 : DSC-60 + TAC-60i

試料名 : トリパルミチン

試料量 : 1.41mg

雰囲気ガス : 窒素

ガス流量 : 50mL/min

【温度プログラム】

加熱速度 : 5 °C /min

冷却速度 : 5 °C /min

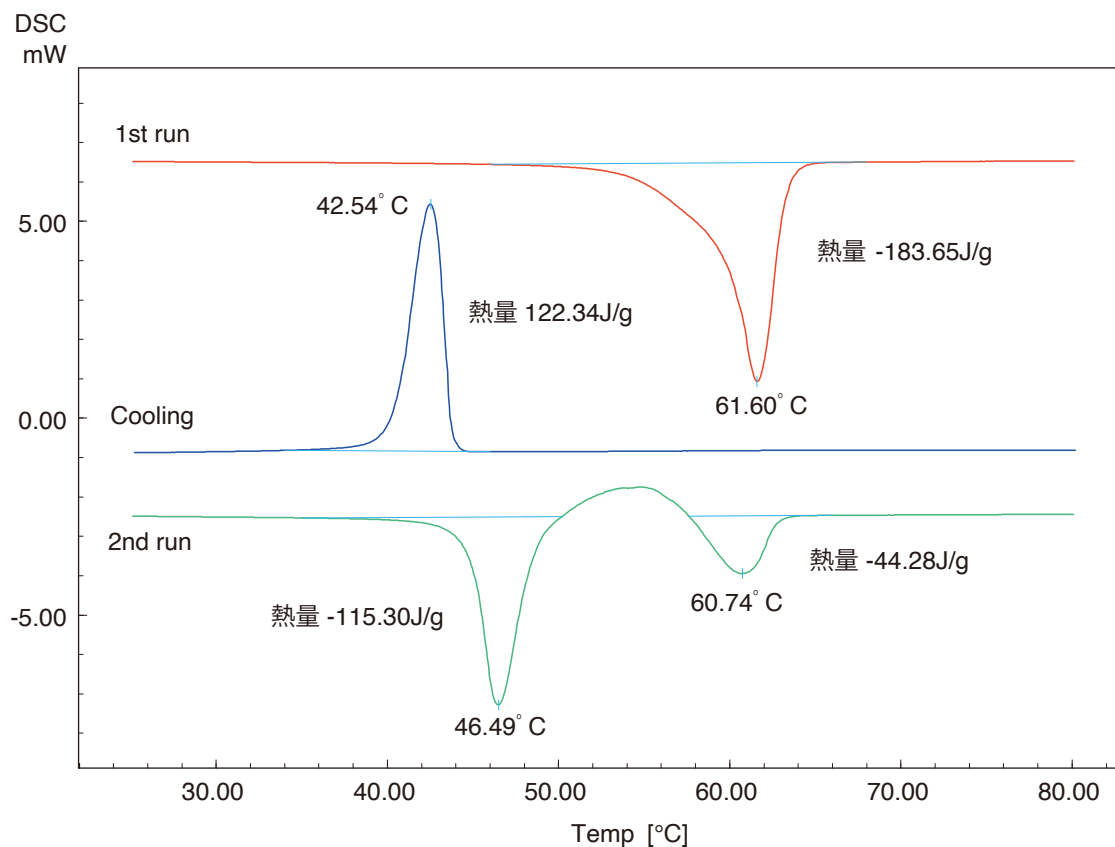


図 11.6.1 トリパルミチンのDSC曲線

12 医薬品と添加物の相互作用

12.1 安息香酸と酸化マグネシウム

■解説

医薬品には種々の成分が混合されます。成分が相互に反応して変化していないかをDSCで調べることができます。ここでは、安息香酸と酸化マグネシウムの相互作用についてDSCで検討しました。曲線1では安息香酸単体を測定しました。122.7℃に融解が見られます。曲線2では酸化マグネシウム単体を測定しましたが、何も変化は検出されていません。曲線3では安息香酸と酸化マグネシウムを1:1に機械的に混合してDSC測定を行いました。各単体のDSC曲線とは、全く異なるパターンを示し、両者の間で何らかの相互作用が起こっていることがわかります。

■分析条件

装置名 : DSC-60
試料名(曲線1) : 安息香酸
試料量 : 4.83mg
試料名(曲線2) : 酸化マグネシウム
試料量 : 4.38mg
試料名(曲線3) : 安息香酸+酸化マグネシウム
試料量 : 2.18mg
【温度プログラム】
加熱速度 : 10℃/min

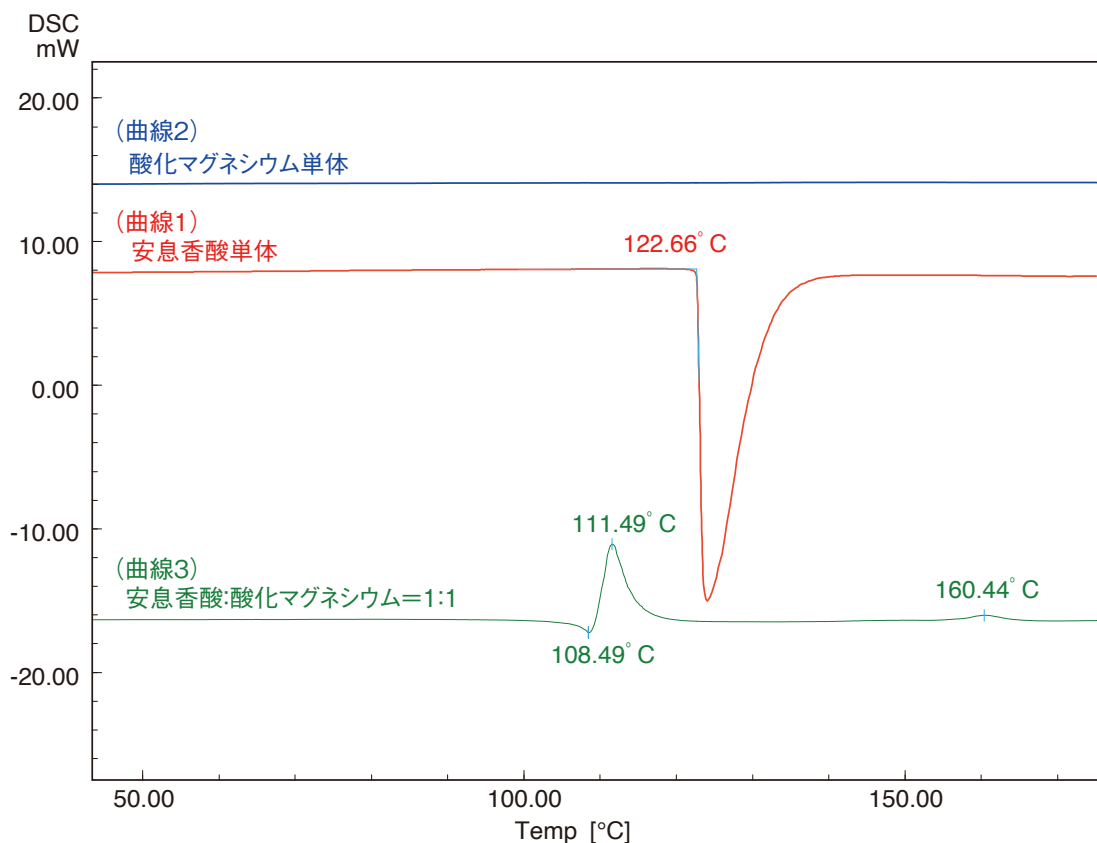


図 12.1.1 安息香酸と酸化マグネシウムの相互作用

12.2 インドメタシンとPVP（ポリビニルピロリドン）

■解説

下の曲線がインドメタシン単体のデータです。融解が見られ、結晶性であることがわかります。インドメタシンにPVP30 %を加え、エタノールから再結晶させたのが上の曲線です。融解ピークは見られず、26.5 °Cにガラス転移が測定されました。非晶性に変化したことを表します。

試料ご提供：武蔵野大学 大塚先生

■分析条件

装置名：DSC-60

試料名：インドメタシン

試料量：5.2mg

試料名：インドメタシン+ PVP30 %

試料量：3.1mg

【温度プログラム】

加熱速度：10 °C /min

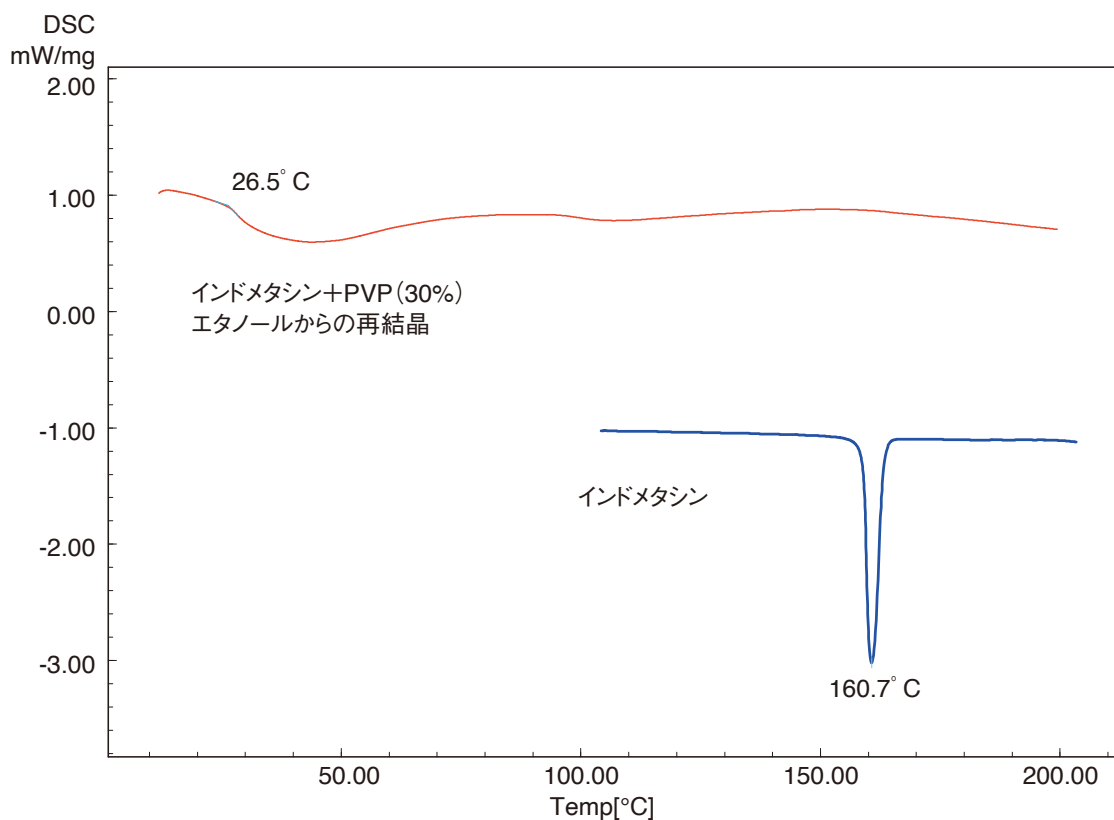


図 12.2.1 インドメタシン (+ PVP) のDSC曲線

13 熱安定性試験

13.1 シクロバルビタール

■解説

ここではシクロバルビタールを窒素中で3、5、7.5、10 °C /minの加熱速度で測定しました。反応速度解析を行う場合、以下の反応速度式を用います。

$$dx/dt = a \exp(-\Delta E/RT) (1-C)^n$$

dx/dt : 反応速度 C : 反応率
a : 頻度因子 T : 絶対温度
ΔE : 活性化エネルギー n : 反応次数
R : 気体定数

この反応速度式に従う化学反応をTGAによって種々の加熱速度で測定し、ある減量率に対する温度の逆数 (1/T) と加熱速度の対数 (LOG A) をプロット (小沢プロット) すると直線が得られ、その勾配から活性化エネルギー (Δ E) が求められます。ここでは109.2kJ/molの活性化エネルギーを示しました。更に頻度因子や反応次数などの反応速度パラメータが計算され、これらの値をもとに等温解析が可能となり、各温度での反応率とそれに要する時間を求めることができます。ここでは、30 °Cに保持した場合、 3.69×10^6 時間後には20 %分解が進行するであろうと予測できます

■分析条件

装 置 名 : TGA-50
使用ソフト : 反応速度解析プログラム
試 料 名 : シクロバルビタール
雰囲気ガス : 窒素
ガ ス 流 量 : 30mL/min
【温度プログラム】
加 熱 速 度 : 3、5、7.5、10 °C /min

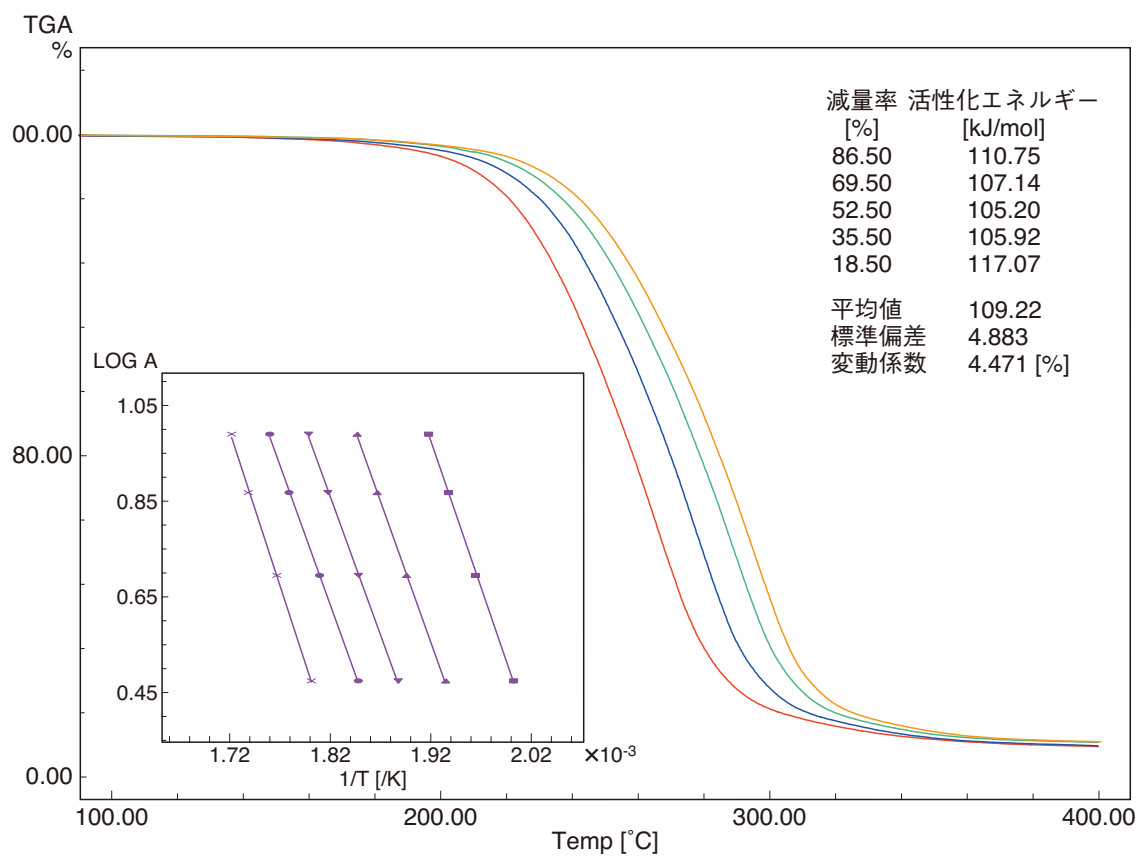


図 13.1.1 シクロバルビタールの熱分解反応の解析

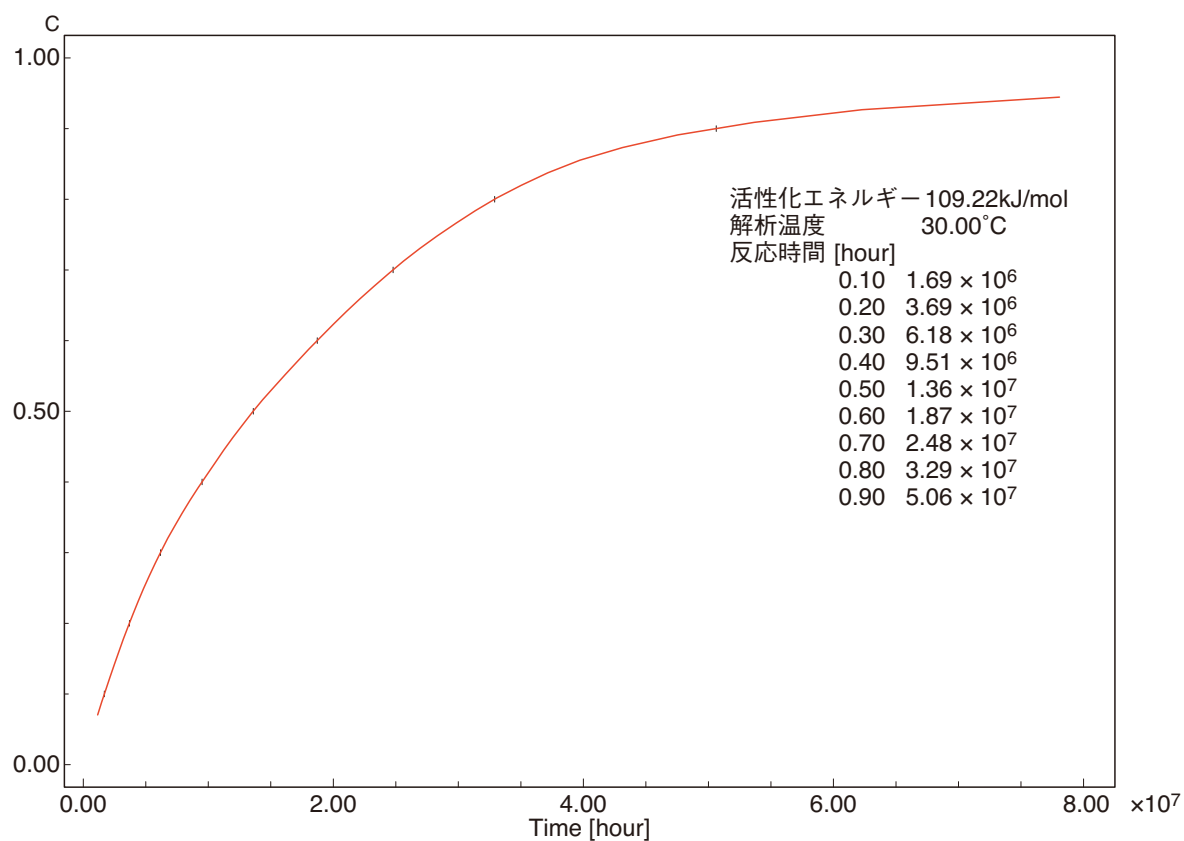


図 13.1.2 シクロバルビタールの30 °Cにおける反応時間の推定

14 TG-DTA測定

14.1 酒石酸ナトリウム

■解説

酒石酸ナトリウム二水和物を DTGで測定しました。TGでは45℃付近から170℃付近に観察される重量減少は15.7%であり、分子量の計算から2分子の水の脱離であることが分かります。2段の減量が見られますが、最初の1分子の脱離は幅広い反応でその反応が完全に終了しないうちに次の1分子の脱離反応が起きています。DTAでは74℃と137℃の吸熱ピークが2分子の水の脱離に相当します。尚、240℃付近からの減量、吸・発熱ピークは分解に相当します。

■分析条件

装置名：DTG-60
試料名：酒石酸ナトリウム
試料量：12.18mg
雰囲気ガス：空気
ガス流量：50mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：10℃/min

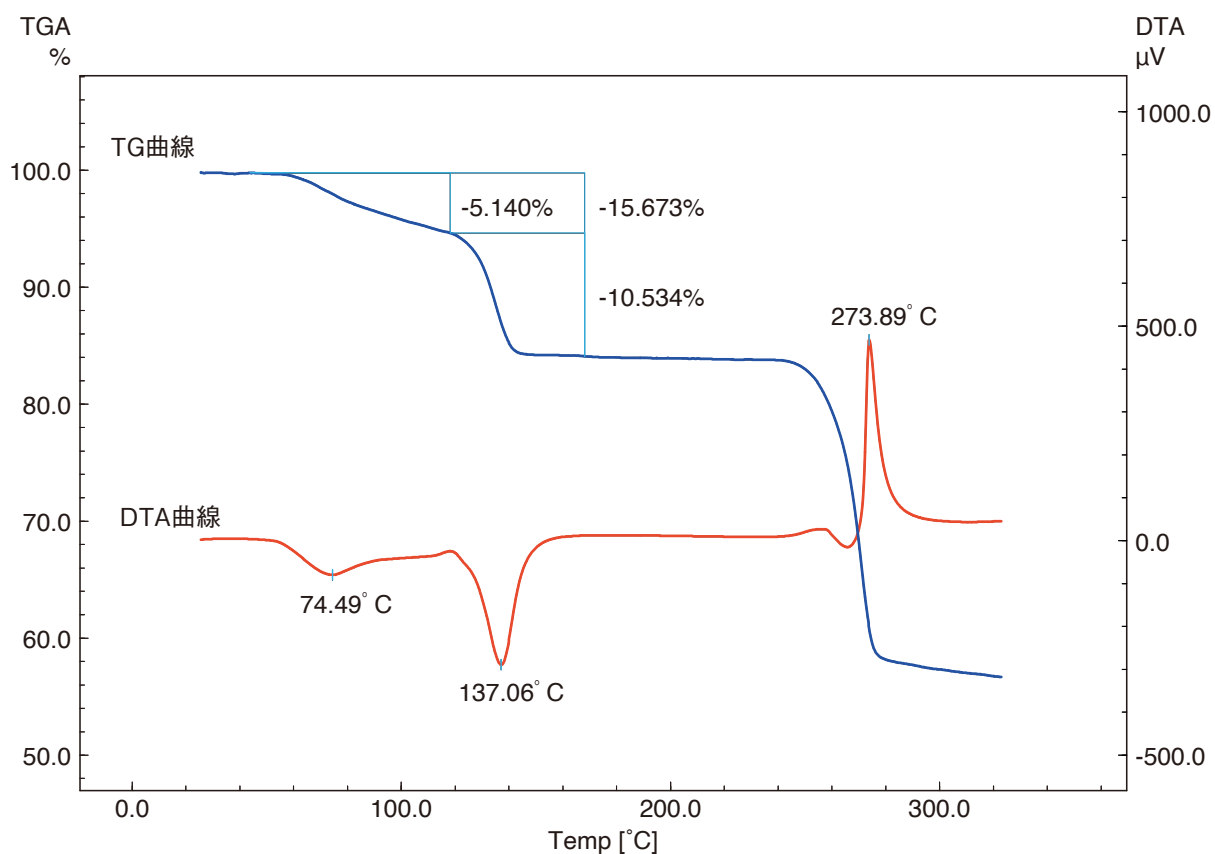


図 14.1.1 酒石酸ナトリウムのTG-DTA曲線

14.2 シクロデキストリン

■解説

シクロデキストリンをTG-DTAで測定しました。250℃付近より分解が始まっています。吸熱変化と発熱変化が同時に起こるためDTAでは複雑なピークの形状を示しています。シクロデキストリンは環状構造をしており、分子の外側には親水基があり水分子が結合します。この脱水過程が80℃付近に測定されています。

■分析条件

装置名：DTG-60
試料名：シクロデキストリン
試料量：10.82mg
雰囲気ガス：空気
ガス流量：50mL/min
【温度プログラム】
加熱速度：10℃/min

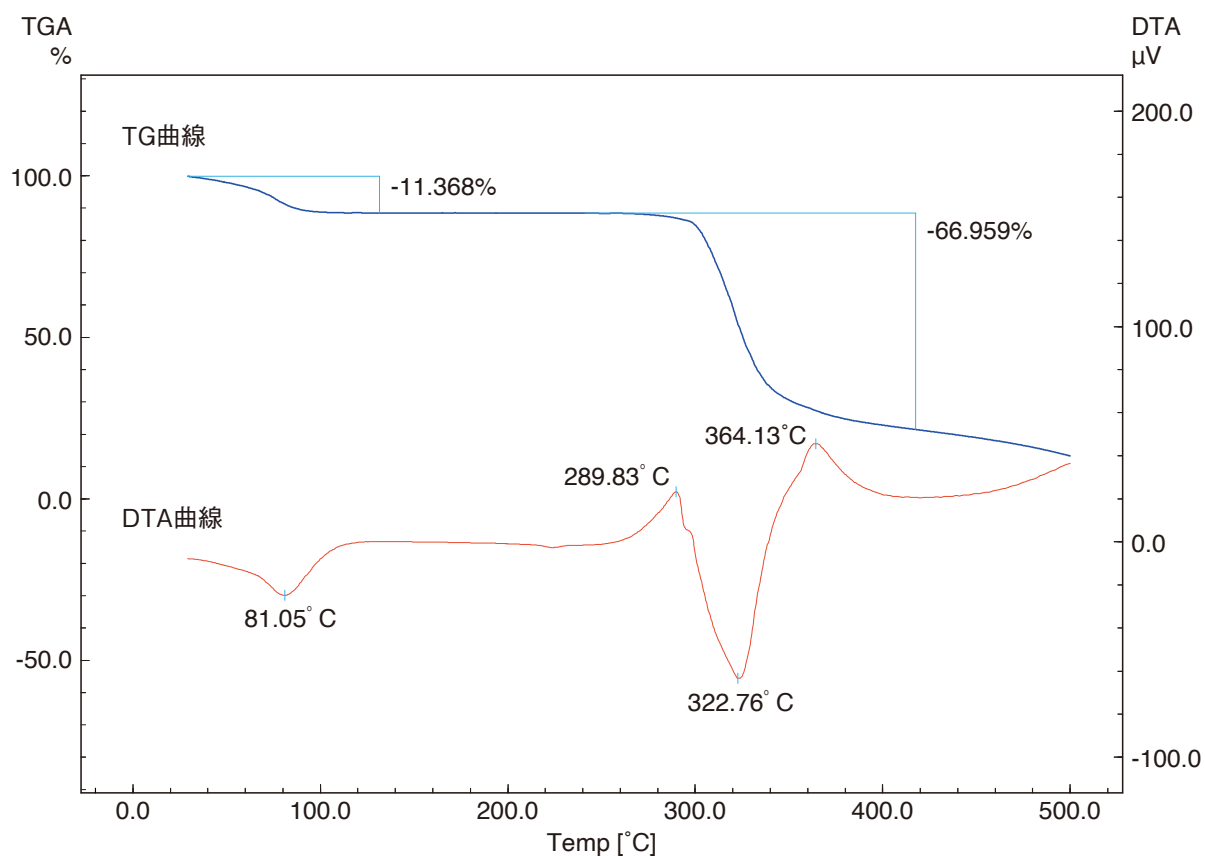


図 14.2.1 シクロデキストリンのTG-DTA曲線

14.3 アスパルテーム

■解説

人口甘味料の一つであるアスパルテームをTG-DTAで測定しました。TG曲線では3 段の減量が見られ、DTA曲線では3 つの吸熱ピークが見られます。47 °C付近に見られる減量は付着水の蒸発、102 °C付近で見られる吸熱反応を伴う減量は結晶水の脱離と考えられます。175 °C付近では分解が起こっています。

■分析条件

装置名 : DTG-60
試料名 : アスパルテーム
試料量 : 25.07mg
雰囲気ガス : 窒素
ガス流量 : 50mL/min
【温度プログラム】
加熱速度 : 3 °C /min

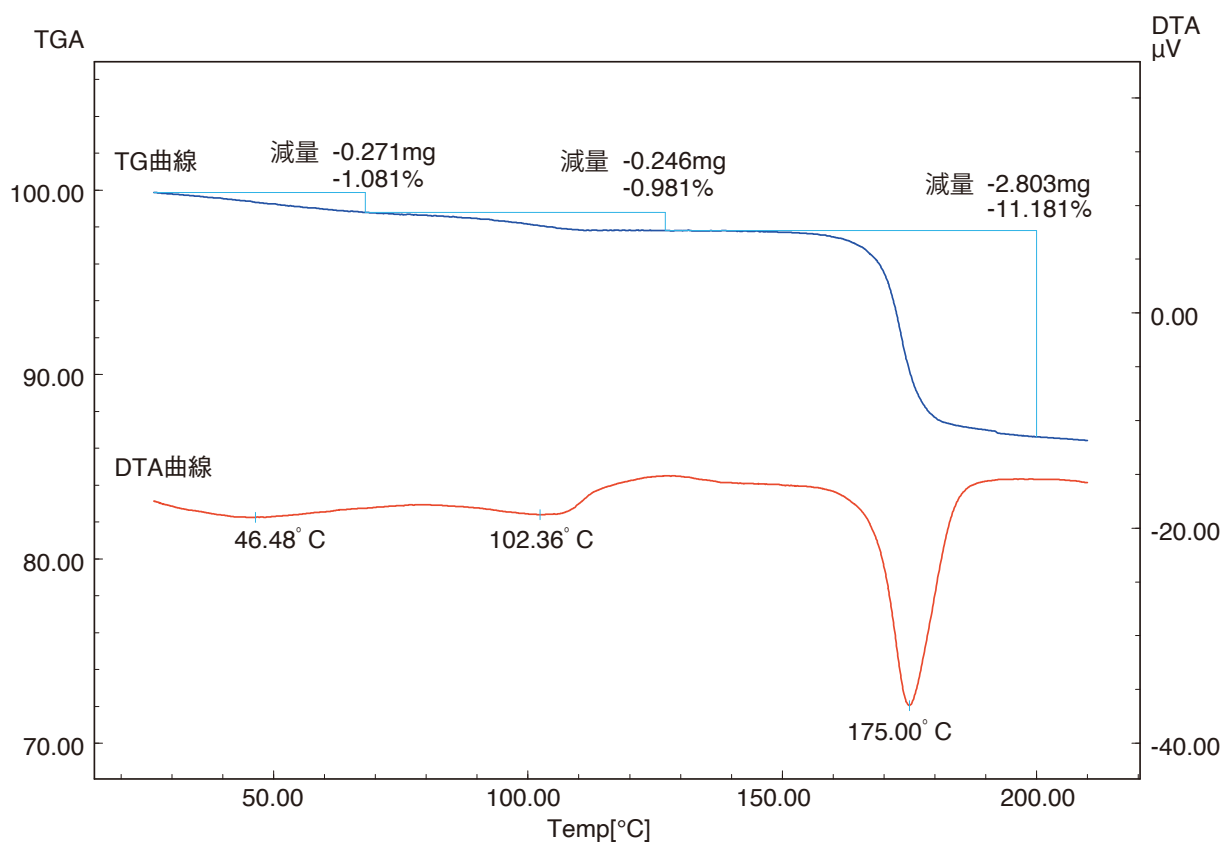


図 14.3.1 アスパルテームのTG-DTA曲線

14.4 セルロースナノファイバ

■解説

セルロースナノファイバー（CNF）は、植物の主成分であるセルロースから抽出した繊維状材料です。CNFは、様々な用途で使用されていますが、食品分野では、食品添加物として使用され、粘性や保水性、保形性により食品に新しい特徴を持たせることが可能です。ここでは、繊維長が異なる3種類のCNFを水分除去のため、80℃で10時間乾燥させた後、熱重量測定を行いました。水分除去後も重量減少が2段階になり、低温での分解あるいは揮発物の存在が示唆されました。100℃からの5%減量時の温度を比較すると、標準285℃、極長304℃、極短312℃となり、繊維長により分解温度に違いが見られ、標準→極長→極短の順に分解温度が上昇し熱安定性が高いことがわかりました。

■分析条件

装置名：DTG-60
試料名：極長CNF、標準CNF、極短CNF
試料量：極長CNF 8.40mg
：標準CNF 8.11mg
：極短CNF 8.78mg
雰囲気ガス：空気
ガス流量：100ml/min
【温度プログラム】
加熱速度：10℃/min

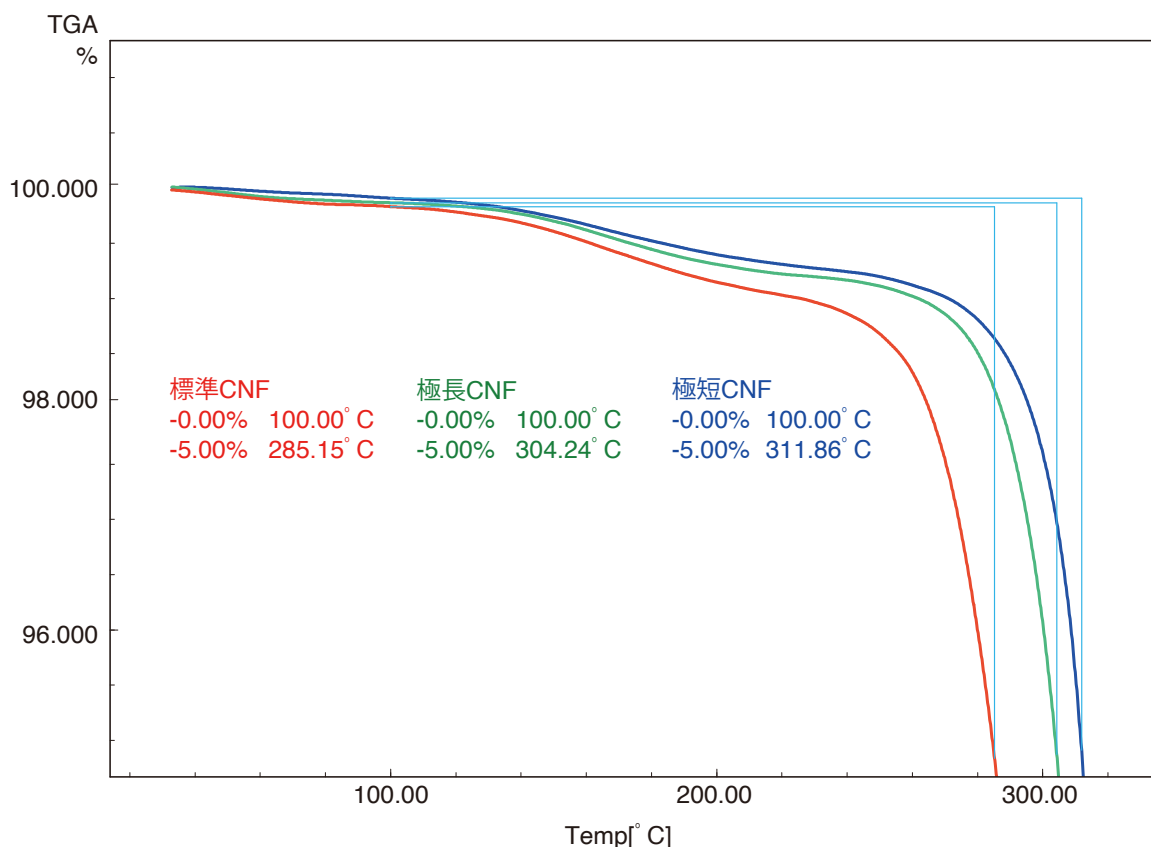


図 14.4.1 繊維長の異なるCNFのTG曲線

15.1 タンパク質の熱変性

■解説

タンパク質は、温度上昇により高次構造が破壊され不可逆的な変化を起こして活性を失い変性を起こします。この温度上昇による変性は、熱変性と呼ばれています。図 15.1.1 は、卵白由来のタンパク質、図 15.1.2 と図 15.1.3 は、リゾチームを用い、各試料に pH7.05 のリン酸バッファーを加え、アルミニウムシールセルを使用して熱変性温度を測定しました。

図 15.1.1 では、83.5 °C にアルブミン由来の吸熱ピークが見られました。また、図 15.1.2 と図 15.1.3 は、リゾチームの濃度を変えて測定しました。0.2 % という希薄溶液でも熱変性による吸熱ピークを検出することができました。

■分析条件

装置名 : DSC-60 Plus

試料名 : 卵白由来のタンパク質 (図 15.1.1)

試料名 : リゾチーム (図 15.1.2、図 15.1.3)

試料量 : 20 μ L

雰囲気ガス : 窒素

ガス流量 : 50 mL/min

【温度プログラム】

加熱速度 : 5 °C /min

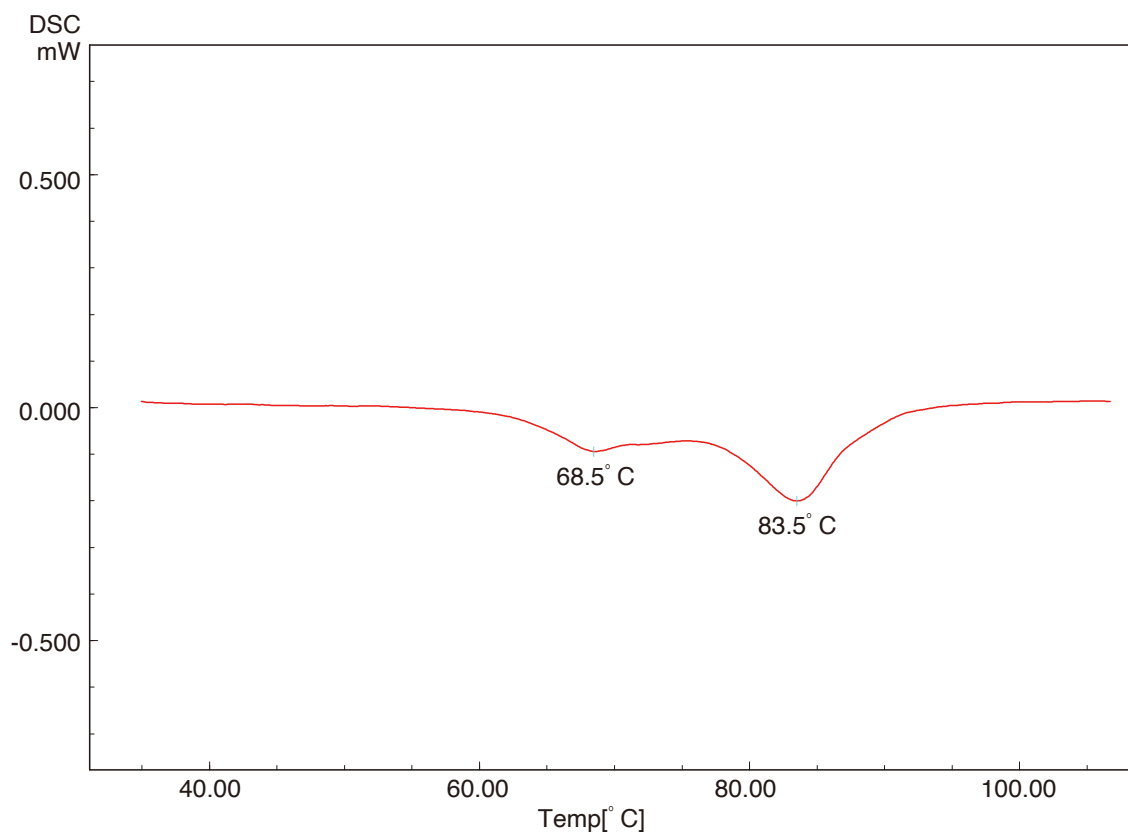


図 15.1.1 10.4% 卵白由来のタンパク質

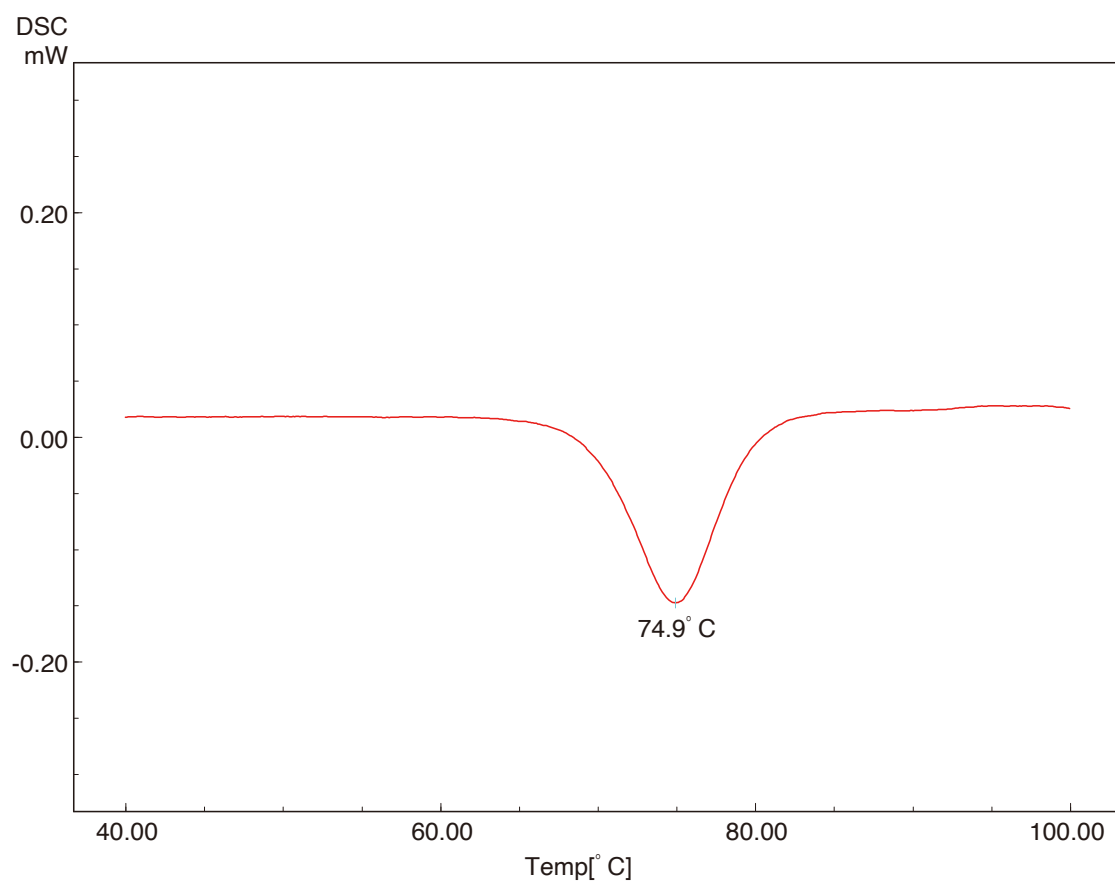


図 15.1.2 2.5% リゾチーム水溶液

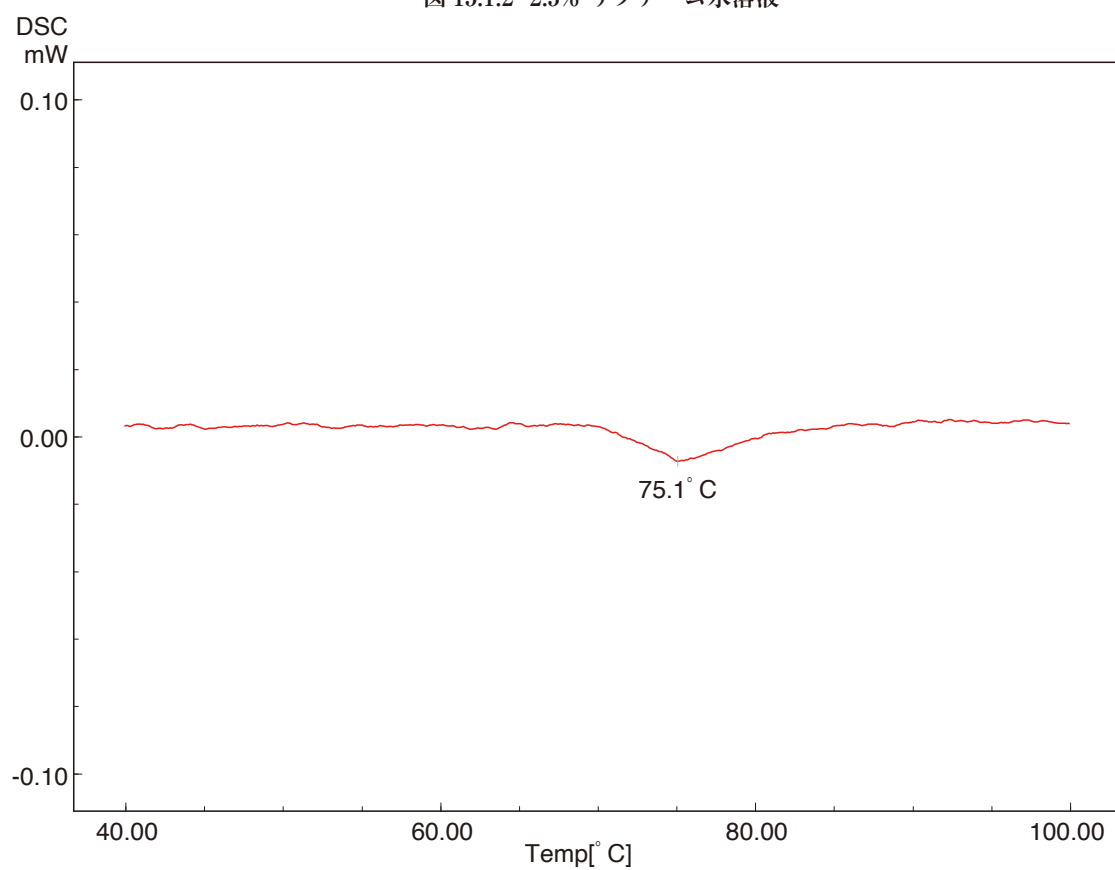


図 15.1.3 0.2% リゾチーム水溶液

15.2 タンパク質の熱変性 — pHによる影響 —

■解説

タンパク質の熱安定性は、測定を行うpHによって異なります。リゾチームに0.2Mリン酸ナトリウム緩衝液 pH4.20、pH7.05、pH9.10 を加え、10 %溶液とし測定しました。中性と比較して酸性になると熱変性温度が高温側へシフトしていることがわかりました。

■分析条件

装置名：DSC-60 Plus

試料名：リゾチーム

試料量：20 μ L

雰囲気ガス：窒素

ガス流量：50mL/min

【温度プログラム】

加熱速度：5 $^{\circ}$ C/min

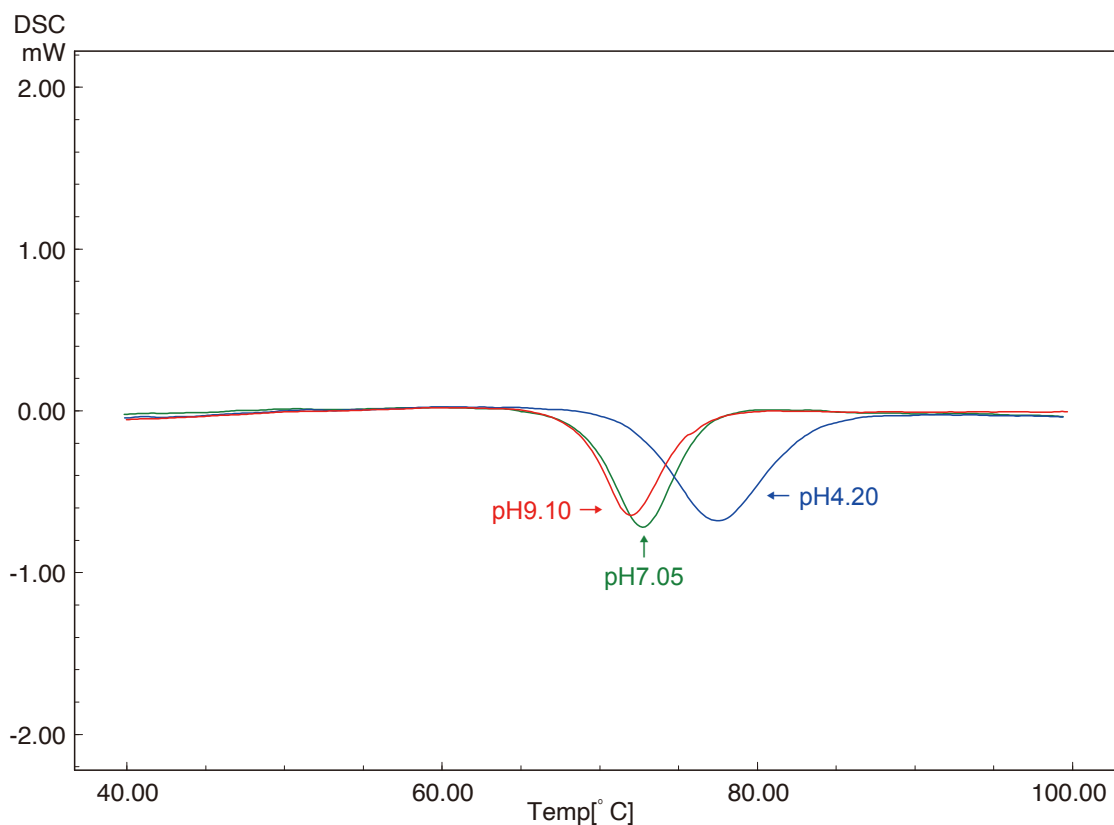


図 15.2.1 pH依存性

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。
本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。
治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。
トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。
外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

東京支社	101-8448	東京都千代田区神田錦町1丁目3	(03) 3219-(官公庁担当) 5631・(大学担当) 5616・(会社担当) 5622
関西支社	530-0012	大阪市北区芝田1丁目1-4 阪急ターミナルビル14階	(06) 6373-(官公庁・大学担当) 6541・(会社担当) 6556
札幌支店	060-0807	札幌市北区北七条西2丁目8-1 札幌北ビル9階	(011) 700-6605
東北支店	980-0021	仙台市青葉区中央2丁目9-27 プライムスクエア広瀬通12階	(022) 221-6231
郡山営業所	963-8877	郡山市堂前町6-7 郡山フコク生命ビル2階	(024) 939-3790
つくば支店	305-0031	つくば市吾妻3丁目17-1	(029) 851-(官公庁・大学担当) 8511・(会社担当) 8515
北関東支店	330-0843	さいたま市大宮区吉敷町1-41 明治安田生命大宮吉敷ビル8階	(048) 646-(官公庁・大学担当) 0095・(会社担当) 0081
横浜支店	220-0004	横浜市西区北幸2丁目8-29 東武横浜第3ビル7階	(045) 311-(官公庁・大学担当) 4106・(会社担当) 4615
静岡支店	422-8062	静岡市駿河区稲川12丁目1-1 伊伝静岡駅南ビル2階	(054) 285-0124
名古屋支店	450-0001	名古屋市中村区那古野1丁目47-1 名古屋国際センタービル19階	(052) 565-(官公庁・大学担当) 7521・(会社担当) 7531
京都支店	604-8445	京都市中京区西ノ京徳大寺町1	(075) 823-(官公庁・大学担当) 1604・(会社担当) 1603
神戸支店	650-0033	神戸市中央区江戸町9-3 栄光ビル9階	(078) 331-9665
岡山営業所	700-0826	岡山市北区磨屋町3-10 岡山ニューシティビル6階	(086) 221-2511
四国支店	760-0017	高松市番町1丁目6-1 高松NKBビル9階	(087) 823-6623
広島支店	732-0057	広島市東区二葉の里3丁目5-7 GRANODE広島5階	(082) 236-9652
九州支店	812-0039	福岡市博多区冷泉町4-20 島津博多ビル4階	(092) 283-(官公庁・大学担当) 3332・(会社担当) 3334

島津コールセンター（操作・分析に関する電話相談窓口）	 0120-131691 IP電話等：(075) 813-1691
----------------------------	---

<https://www.an.shimadzu.co.jp/>