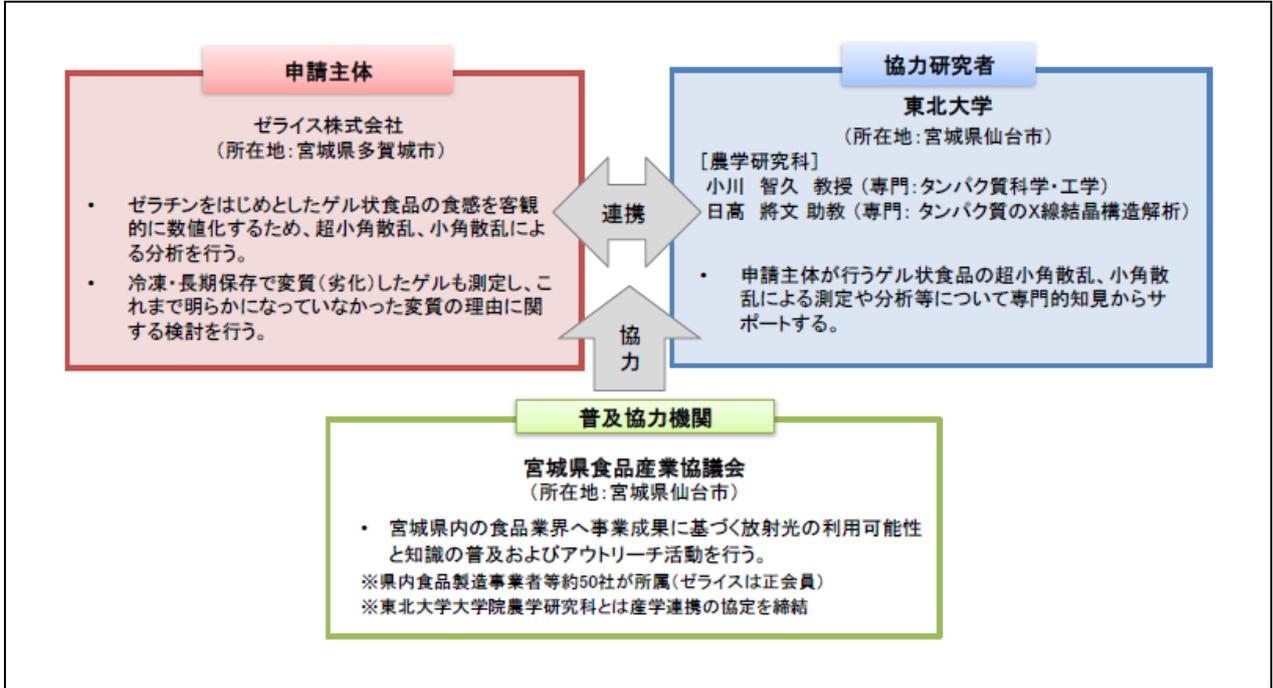


# 令和 4 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

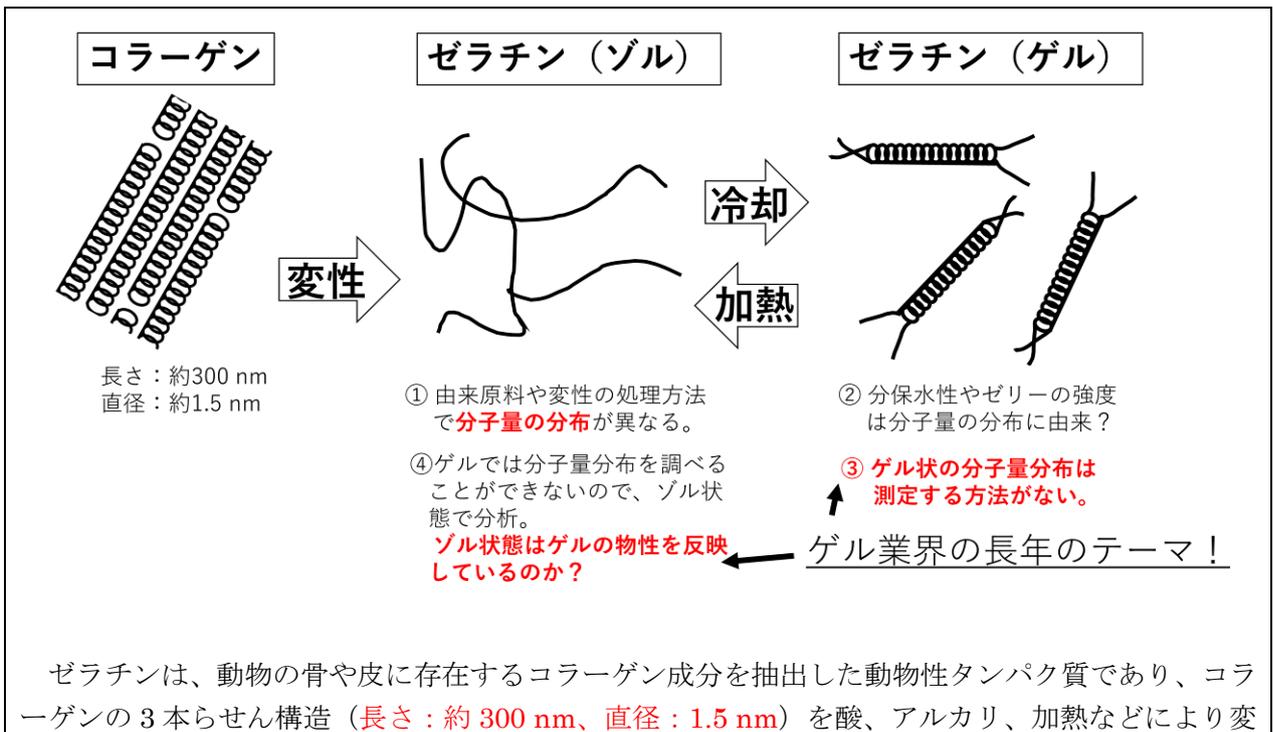
## 1 課題名

食感の異なるゼラチンゲル（ゼリー）の内部構造の解明

## 2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）



## 3 背景と測定目



性することで3本の $\alpha$ 鎖(分子量:約10万)に分かれ、ゼラチンとなる。ゼラチンは、 $\alpha$ 鎖以外に $\alpha$ 鎖の2量体( $\beta$ 鎖)や3量体( $\gamma$ 鎖)、 $\alpha$ 鎖の分解物(ペプチド)も存在し、数万から数百万の分子量分布を持つが、処理方法によりその分布は異なる。

従来の開発・研究では、分子量分布測定(ゲルろ過)やゼラチンをつぶした時にかかる物理的な力(ゼリー強度)及び粘度を測定する方法で食感を数値化することを試みていたが、人間が感じることのできる感覚をすべて数値化できるわけではなく、最終的には官能試験や経験に基づいた主観的な指標に頼らざるを得ない。

一口にゼラチンと言っても、由来原料(牛骨、牛皮、豚骨、豚皮、魚)の違いや酸処理あるいはアルカリ処理といった様々な方法で製造されるゼラチンが存在し、同じゼリー強度であっても官能試験では食感が異なる場合がある。由来原料や製造方法の違いで、ゼラチンに含まれるタンパク質の大きさが異なっており、我々は、これらがゼラチンの食感、保水性などに関係していると考えている。また、ゼリーは凍らせると劣化(食感の変化)が起こるが、なぜ劣化するのか分かっておらず、ゼリー業界の長年の疑問、暗黙の了解となっている。

**ゼラチンゼリーに含まれるタンパク質の構造分布を知るとは、食感の違いや冷凍解凍後の食感の低下の原因を客観的に評価できる指標となる可能性が高い**と考えている。

そこで、この分布を分析する方法を東北大学農学研究科・小川智久先生に相談していたところ、この程度の大きさの物質を調べるためにはX線散乱分析が適しているかもしれないが、サンプル測定に時間を要する場合は、測定中のゼラチンの乾燥や変質が問題となるかもしれない、とのご助言をいただいた。

X線散乱を利用したゲル状食品の分析について事例を調べたところ、2012年にSPring-8で実施されたゼラチンの分析に行き当たった(下図)[1]。この分析では、砂糖を加えたゼラチンについて小角散乱測定が行われており、散乱パターンとゼラチンの物性に相関が見られたことと、超小角散乱による分析がゼラチンの食感を調べる鍵となる可能性が示されていた。

## ○目的

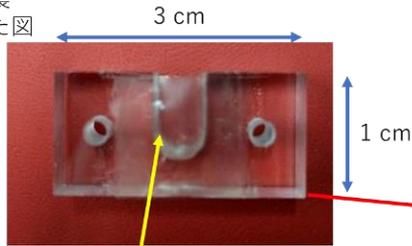
ゼラチンをはじめとしたゲル状食品に含まれる内部構造物の粒径分布分析には、ゲル状食品の食感を客観的に数値化できる可能性を感じており、具体的な分析手法について検討段階であったが、上記の報告例や実施担当者のコメントから超小角・小角散乱による分析を検討したい。

具体的には、食感や保水性の異なるゲルについて超小角散乱、小角散乱を測定し、他の客観的なパラメーターとの相関を解析する。また、冷凍、長期保存に寄って変質(劣化)したゲルを測定することで、なぜゼリーは冷凍することができないのか、という長年の疑問についても何らかの知見が得られることを期待している。



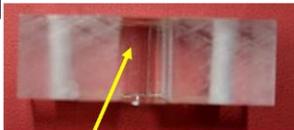
## 多検体測定のために：セルの開発

アクリル製  
横から見た図



窓剤としてポリイミド膜を接着

上から見た図



ここにゼラチンを入れて固めた

東北大学国際放射光イノベーション  
スマート研究センター（SRIS）  
蟹江澄志教授ご指導のもと、作製しました。



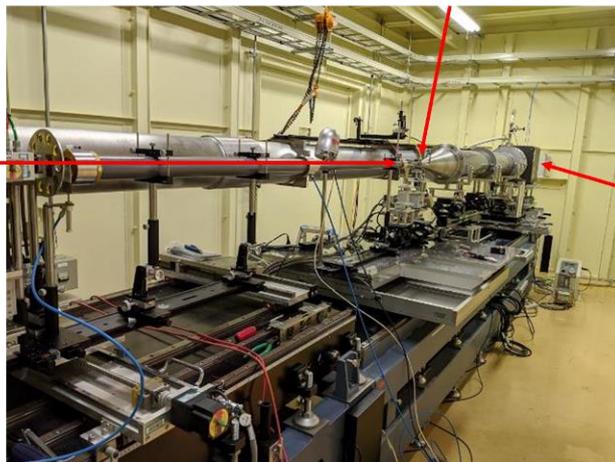
一度に60個のサンプルを連続測定することが可能に



## SPring-8 : BL19B2

試料

X線



検出器

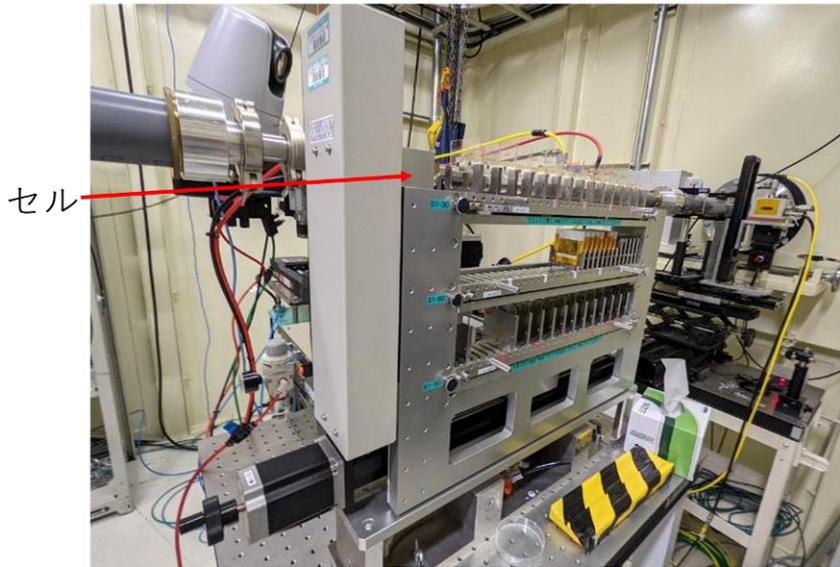
測定は、SPring-8 の BL19B2 で実施した。

測定のエネルギー（波長）は 18 keV（0.69 Å）。

カメラ長：USAXS 40 m / SAXS 3 m。

各試料の X 線照射時間：USAXS 150 秒 / SAXS 300 秒

# SPring-8 : BL19B2 ハミングボードシステム



試料台にセットされた試料は、ハミングボードシステムで自動的に測定位置にセットされます。

BL19B2の自動測定装置を用いて、1時間に20~30サンプルの測定が可能。  
1度に45~60のサンプルをセットすることができるので、自動測定に要する時間は2~3時間。

## 測定サンプル



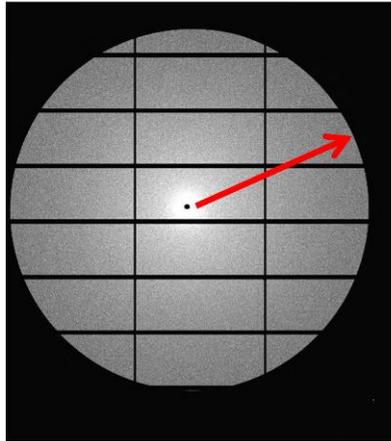
由来	タイプ	ゼリー強度(μ)						
		300	275	250	200	170	120	100
牛骨(BBB) B-type Bovine Bone	アルカリ		BBB-275	BBB-250	BBB-200		BBB-120	BBB-100
豚骨(BPB) B-type Porcine Bone	アルカリ			BPB-250	BPB-200			BPB-100
豚皮(APS) A-type Porcine Skin	酸	APS-300	APS-275	APS-250	APS-200			APS-100
豚皮(BPS) B-type Porcine Skin	アルカリ		BPS-275		BPS-200	BPS-170	BPS-120	
牛皮(BBS) B-type Bovine Skin	アルカリ					BBS-170	BBS-120	
パンガシウス皮(ACS) A-type Catfish Skin	酸			ACS-250	ACS-200			
テラピア皮(ATS) A-type Tilapia Skin	酸				ATS-200			
鯨皮(ASS) A-type Shark Skin	酸				ASS-200			

- 比較① 同じゼリー強度の時の由来やタイプの違い
- 比較② 豚皮の製造方法の違いとゼリー強度の違い

今回上記のサンプルを用意し、散乱データを比較した。

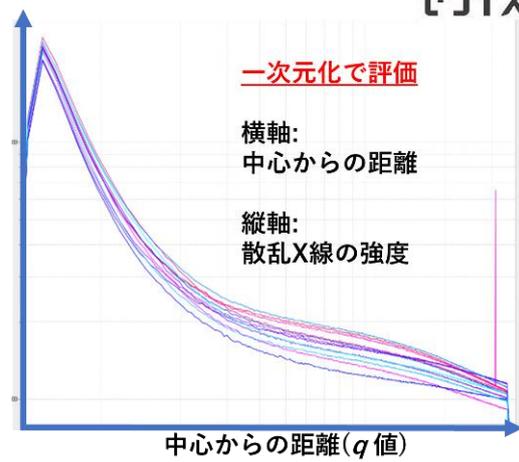
5 結果及び考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

### 測定データ



測定データは画像として得られる

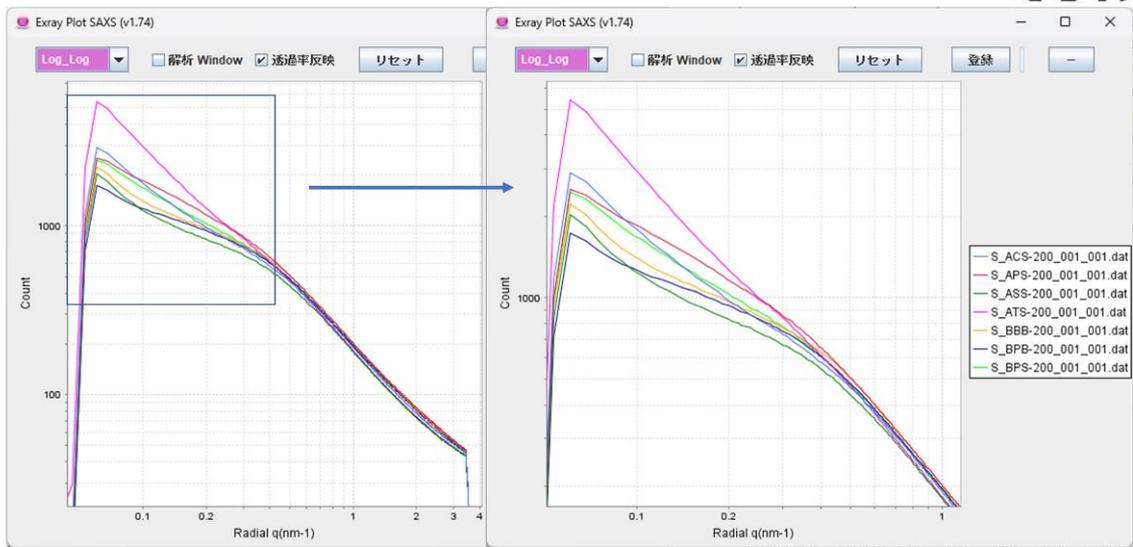
### 散乱X線の強度



得られた散乱光の強度は、上記のように1次元化して比較した。

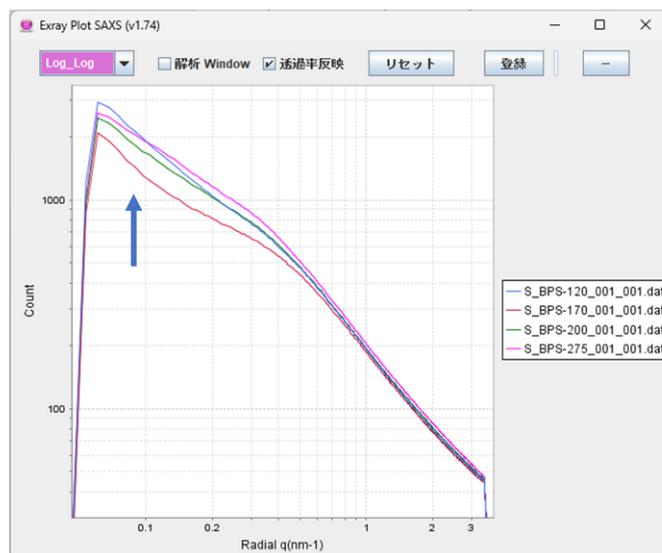
本測定に用いたサンプルではUSAXS領域にサンプルごとの顕著な差が見られなかったため、SAXS領域について比較した。

### 比較① 同じゼリー強度の時の由来やタイプの違い



由来やタイプで異なるプロファイルとなった。

## 比較② 豚皮の製造方法の違いとゼリー強度の違い



アルカリで調製したゲル

ゲル強度が弱くなると、矢印部分の値が小さくなる傾向にある。

矢印部分は高分子量の分子に由来する散乱であり、ゲル強度が弱いと分子の大きさが小さいことを示唆している。

ただし、ゲル強度の最も小さいBPS120では、高分子量の分子が増加している。

これは、X照射によってゼラチンが溶解した可能性を示唆しているかもしれない。

### 本事業の成果

- 測定用のセルを開発したことで、一度に 60 サンプルの測定を可能とした。
- ゼラチンの種類やゼリー強度によって SAXS のパターンに違いが出ることが分かった。
- ゼラチンの内部構造の違いが SAXS に反映している可能性が示唆された。

従来の方では難しいゼラチンの内部構造評価について、放射光の小角散乱の評価では由来や特性の異なるゼラチンでそれぞれ異なる散乱パターンを示すことが分かった。小角散乱の原理から考えると、散乱パターンの違いはゼラチンの構造の違いを示していると考えることができ、ゼラチンの特性を決める内部構造の違いを評価するのに、放射光の利用が有効であることを示すことができたと考えている。

### 6 今後の課題

- X線散乱を解析するためには、どのような分子が存在しているかモデルを仮定する必要があるが、今のところ理論的に解析できるようなモデルを仮定することができていない。
- 今後は電子顕微鏡などの測定と組み合わせてモデルを構築し、散乱パターンの違いが何を意味しているのか解釈する必要がある。
- ゼラチンの官能と散乱から得られるゼラチンの構造情報の紐づけが課題である。

7 参考文献

[1] 食感を構築するゼラチンゲル構造の解明と糖質添加による構造変化の把握  
SPring-8/SACLA  
利用研究成果集 Vol 3-2  
(<https://user.spring8.or.jp/resrep/?p=5761>)