

令和7年度仙台市NanoTerasuトライアルユース事業

小角X線散乱測定による寒天ゲルの構造解析

寒天とは

- 寒天はテングサ属 (*Gelidium*)、オゴノリ属 (*Gracilaria*) などの紅藻類を熱水抽出して得られる多糖類で、約400年前に山城国 (京都府) 伏見にて製造方法が発明されました。
- 寒天の物性をコントロールすることで幅広い用途に合わせた食感や機能を作り出しています。

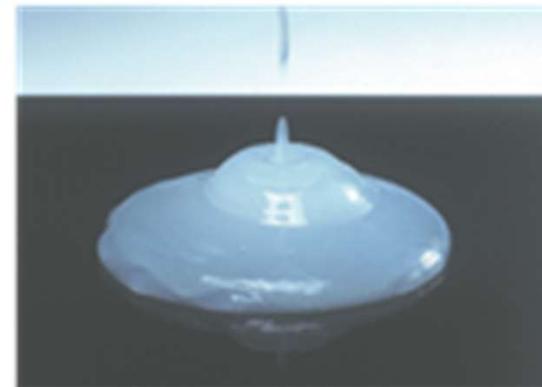
一般用	和菓子用	ところてん用	みつ豆用
ウルトラ寒天	即溶性タイプ	高粘弾性寒天	超高強度寒天
培地用寒天	錠剤用寒天	日本薬局方寒天	医薬部外品用寒天



高強度寒天



高粘弾性寒天



低強度寒天

これまでの取り組み

令和5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）

寒天の種類および各温度条件（低温、ゲル-ゾル転移する温度）で寒天の構造にどのような変化が起こるかについて、超小角散乱/小角散乱で調べることができるのか検討した。

- ① $q = 0.023 \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$ の範囲の『べき乗挙動（グラフの傾きの違い）』
網目構造に関連する情報
 - 製法や原料が異なる寒天について、SPring-8のBL19B2のUSAXSとNanoTerasuのBL08WのSAXSを用いて測定

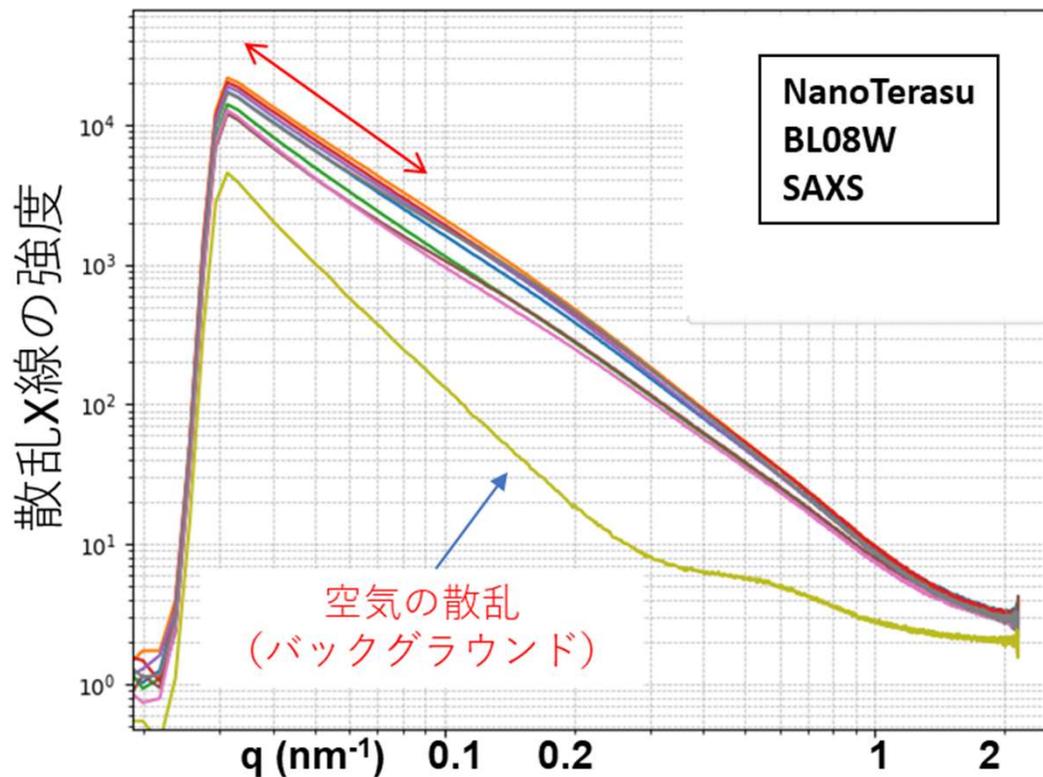
- ② $q = 0.15 \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で肩状の曲線
二重らせんに関連する情報
 - 製法や原料が異なる寒天について、NanoTerasuのBL08WのSAXSを用いて測定

- ③ 加熱、冷却による変化をNanoTerasuのBL08WのSAXSを用いて測定

これまでの取り組み (R5トライアルユース)

① ドメイン1 : $q = 0.023 \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$ の範囲の『べき乗挙動 (グラフの傾きの違い)』

寒天A~H (濃度1.5%) について測定



寒天A~H (濃度1.5%) について測定

寒天ごとに挙動が異なる

横軸 q と構造の大きさには
(大きさの目安) $= 2\pi/q$
の関係があることから、

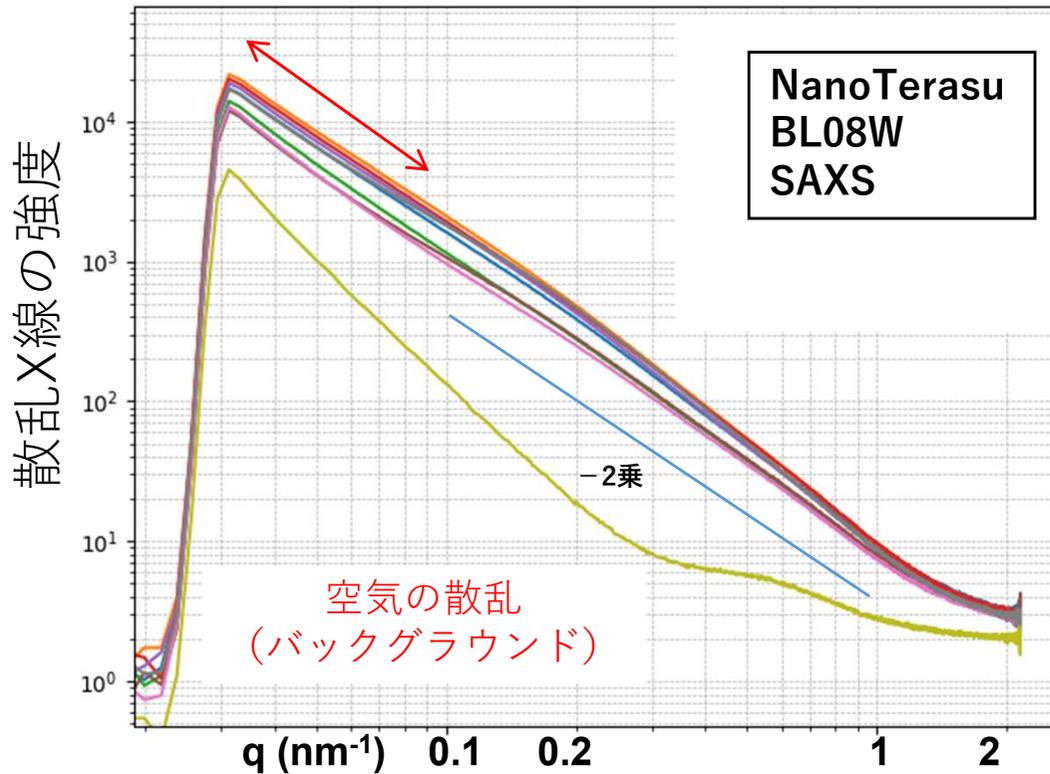
$q = 0.02 \sim 0.1 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ の散乱が示している
構造の大きさは **60 ~ 300 nm** に相当する。

寒天の階層構造のうち、試料ごとの網目構造の違いを反映していると考えられる。

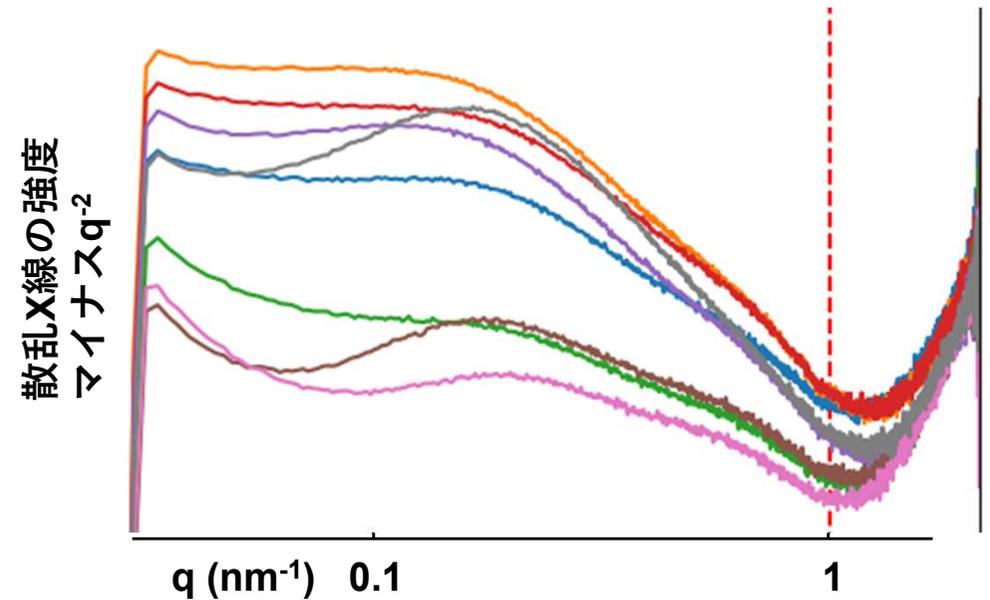
これまでの取り組み (R5トライアルユース)

② ドメイン2 : $q = 0.15 \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で肩状の曲線

寒天A~H (濃度1.5%) について測定



-2乗をバックグラウンドとして差し引き、
肩状の曲線の違いを分かりやすくしたもの。



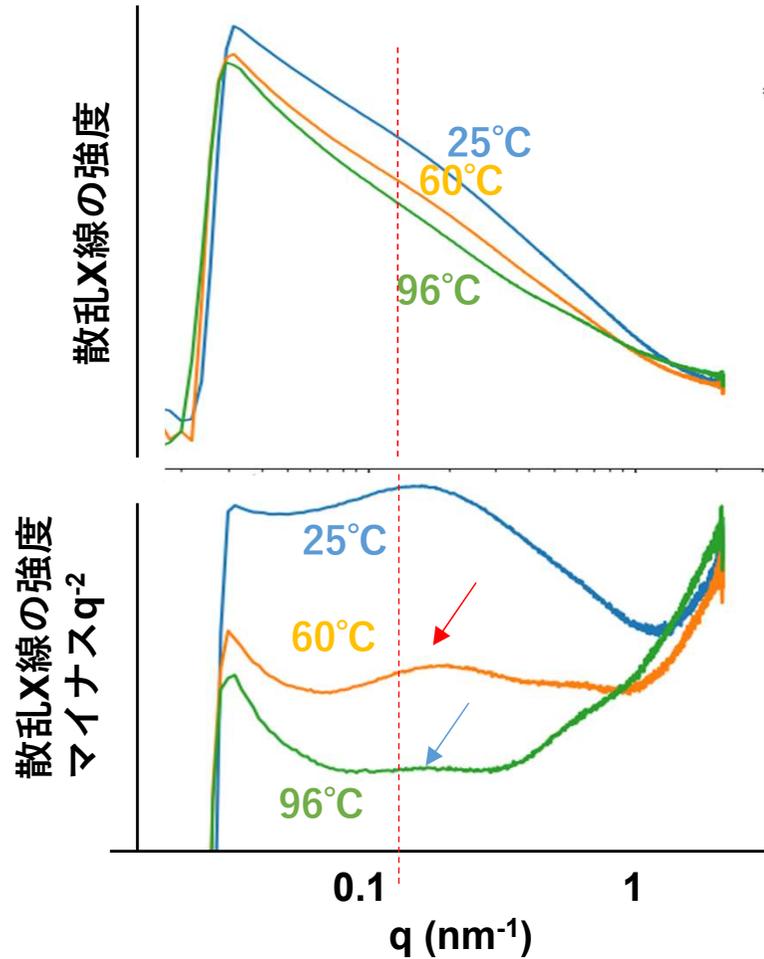
ピーク位置の違い
→2重らせんが束化した時の太さに関連

このような違い (束化の太さの違い) が見られるということは、寒天の種類によって束化構造が違っていることを意味している可能性がある。

これまでの取り組み (R5トリアルユース)

③ 加熱による散乱の変化 (NanoTerasu BL08W SAXS)

寒天H (濃度1.5%) を25→60→96°Cに加熱



25°C → 60°Cでは、ドメイン1 : $q < 0.1$ の散乱の大きな減少が見られた。

一方で、ドメイン2 : $q = 0.15$ 付近 (赤点線) の曲線は残っていた (赤矢印)。



網目構造が消失した一方で、束化構造は維持されている

60°C → 96°Cではドメイン2 : $q = 0.15$ 付近の曲線も消失 (青矢印)

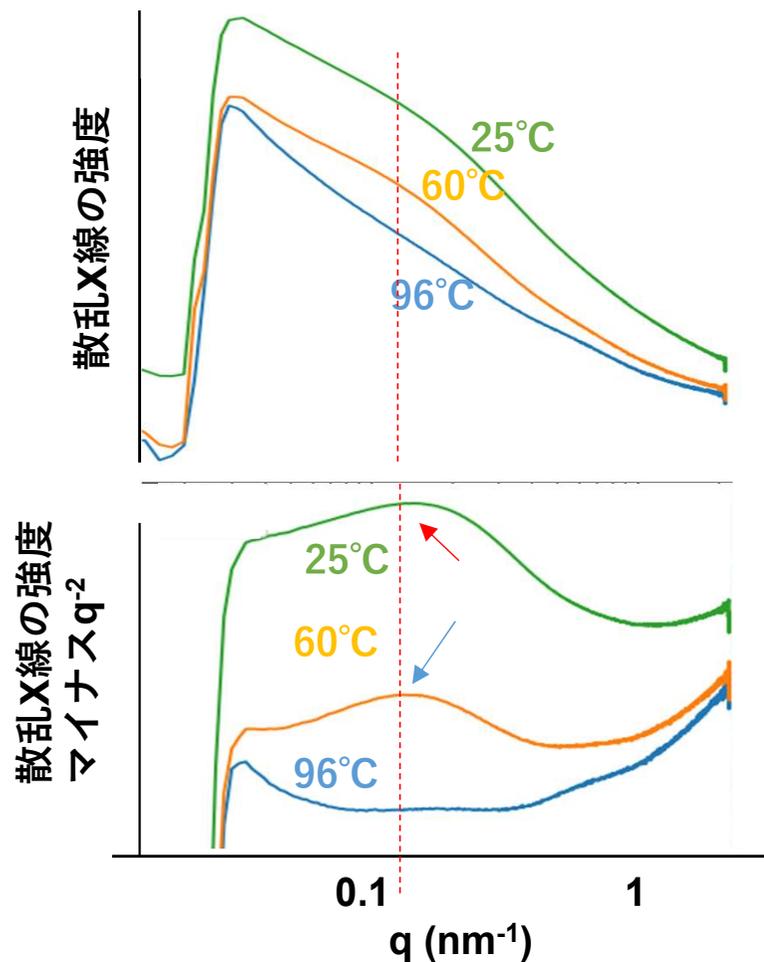


束化構造も消失

これまでの取り組み (R5トリアルユース)

③ 冷却による散乱の変化 (NanoTerasu BL08W SAXS)

寒天H (濃度1.5%) を96→60→25°Cに冷却



96°C → 60°Cでは、 $q = 0.15$ 付近 (赤点線) に曲線が現れた (青矢印)。



束化構造の形成が測定できている可能性。

60°C → 25°Cで散乱強度が増加 (赤矢印)



二重らせんも秩序ある構造をとることでゲル化が起こっていることを観測している可能性。

これまでの取り組み（R5トライアルユース）

令和5年度トライアルユースでの結果

- 寒天は原料である海藻の種類や製造条件、添加物によりレオロジー特性が大きく異なり、その違いがナノレベルの内部構造に起因すると仮定し、小角X線散乱（SAXS）を用いた構造比較を行った
- その結果、異なる物性を持つ寒天間においてX線散乱パターンに明確な差異が認められ、ナノ構造の違いをSAXSによって検出可能であることが確認された

令和5年度トライアルユースでの課題

- 得られたSAXSデータは、背景散乱データの測定が不十分であった
- そのため、得られた散乱データは主に視覚的比較にとどまり、構造モデルや数値的な解析には至っていなかった

本年度の目的

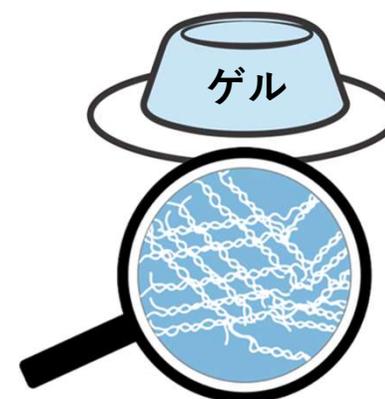
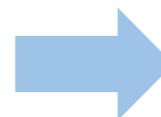
2種類の海藻から抽出された寒天について、
散乱プロファイルの数値的解析により微細構造の差異を解明する



テングサ



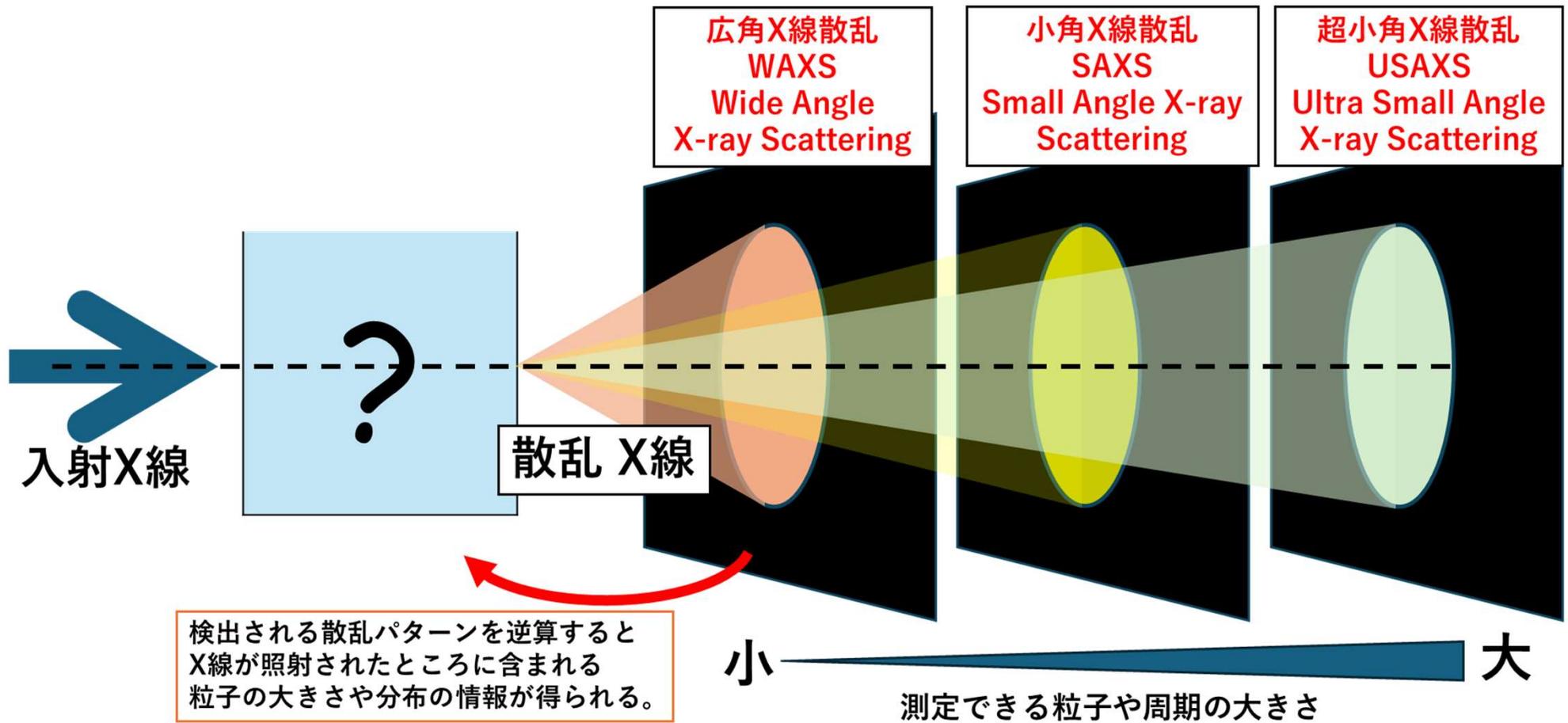
オゴノリ



3次元ネットワーク

- テングサまたはオゴノリから調整した粘弾性の異なる寒天を試料とする。なお、本試験の試料において、テングサから調整した寒天の方が高いゲル強度を示した
- 寒天内部の微細構造がどのように変化しているかをSAXSにて直接観察
- 構造の定量的パラメータを導出し、寒天の内部構造の理解を深め、商品開発のための基盤獲得を目指す

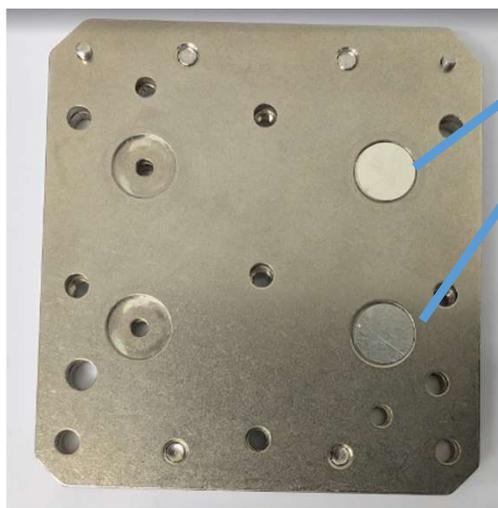
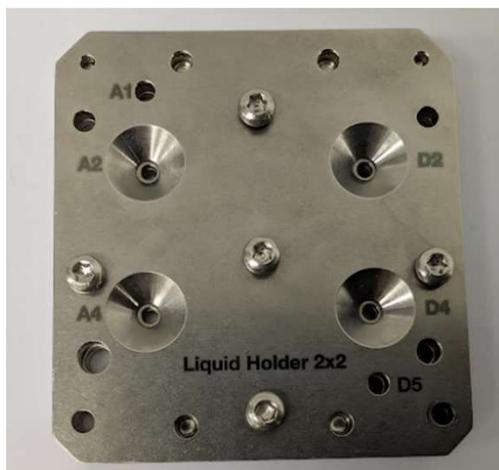
USAXS/SAXS/WAXS



前回の測定結果を踏まえたうえでSAXSでの測定を実施

NanoTerasu：ビームライン（測定用セル）

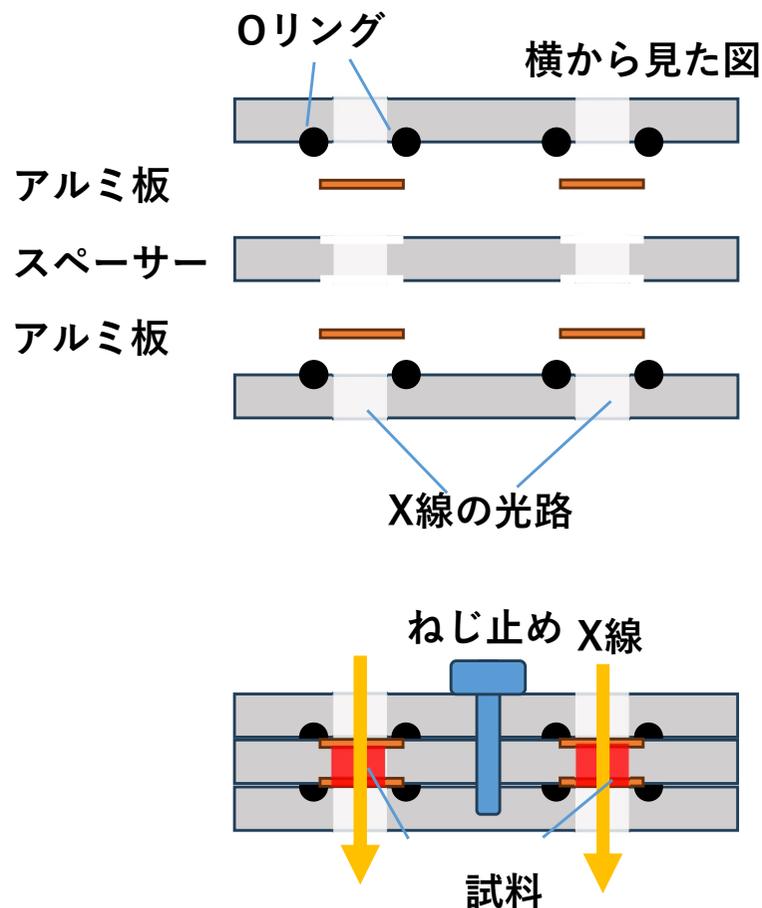
液体用のホルダー（6 x 6 cm）



0.2 mm厚の
アルミ板

上部の板を外したところ

試料セルは3枚構成



試料をセットしたセルを真空中に設置
アルミ板で封止することで乾燥を防ぎ、
ゲルの状態のまま測定が可能

NanoTerasu BL08W 測定サイクル

測定準備～測定

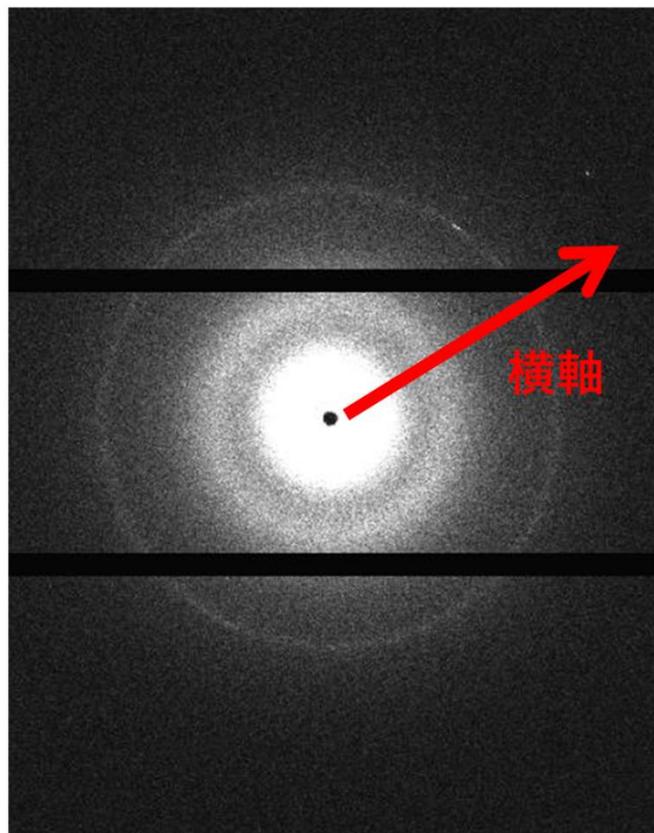
- 試料封入（10～20分）
- 試料を装置にセット・真空脱気（10分）
- 測定（1試料あたり1～3分）
- 1サイクル 0.5～1時間

測定条件

- X線のエネルギーは13keV
- 試料から検出器までの距離は1600mmとして測定した

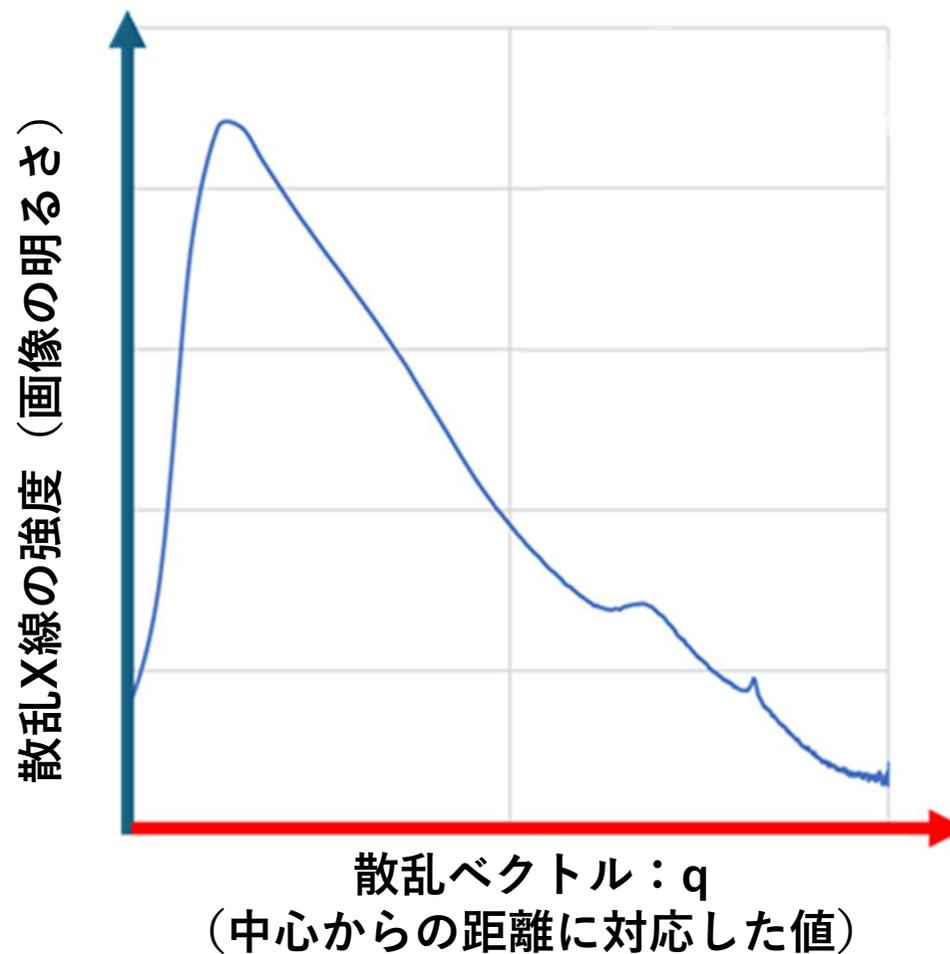
散乱データと一次元化

測定データの一次元化



測定データは画像として得られる
明るいところが散乱光

一次元化で評価



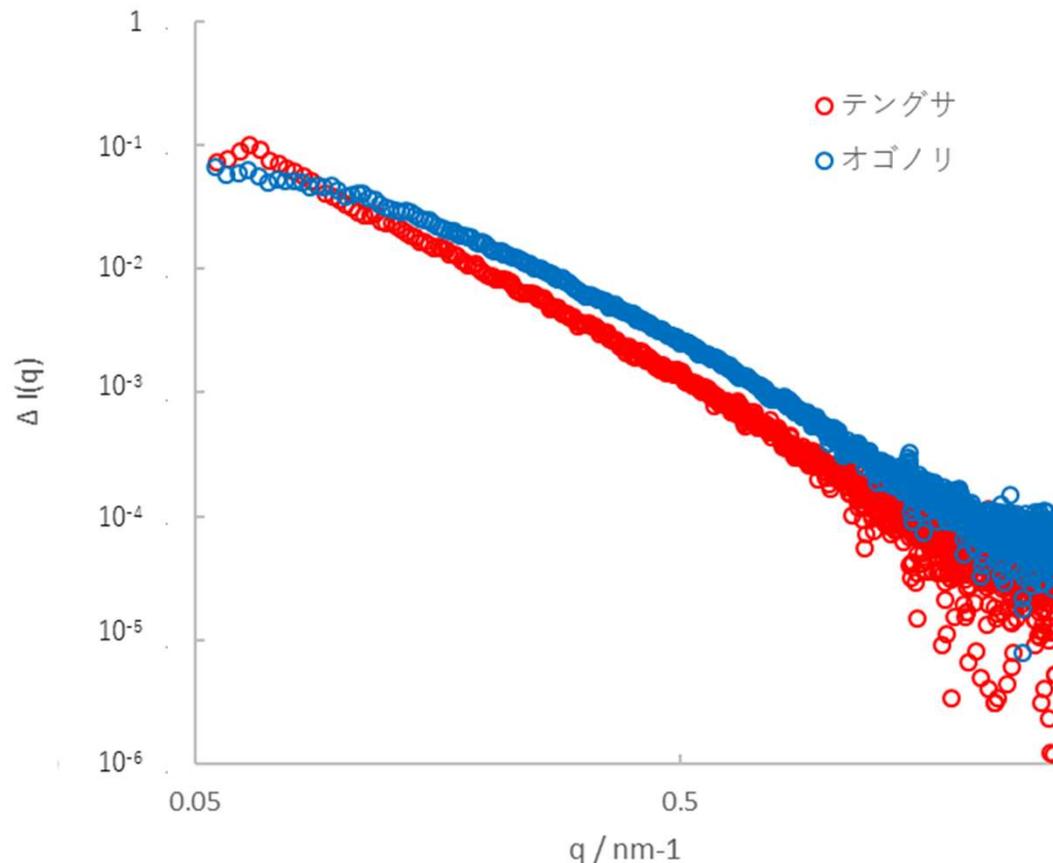
測定結果

散乱強度 $I(q)$ を透過光強度 I_{tr} で除することで入射光強度に対する透過光強度の影響を補正し、過剰散乱光強度 $\Delta I(q)$ を算出した

$$\Delta I(q) = \frac{I_{soln}(q)}{I_{tr,soln}} - \frac{I_{solv}(q)}{I_{tr,solv}}$$

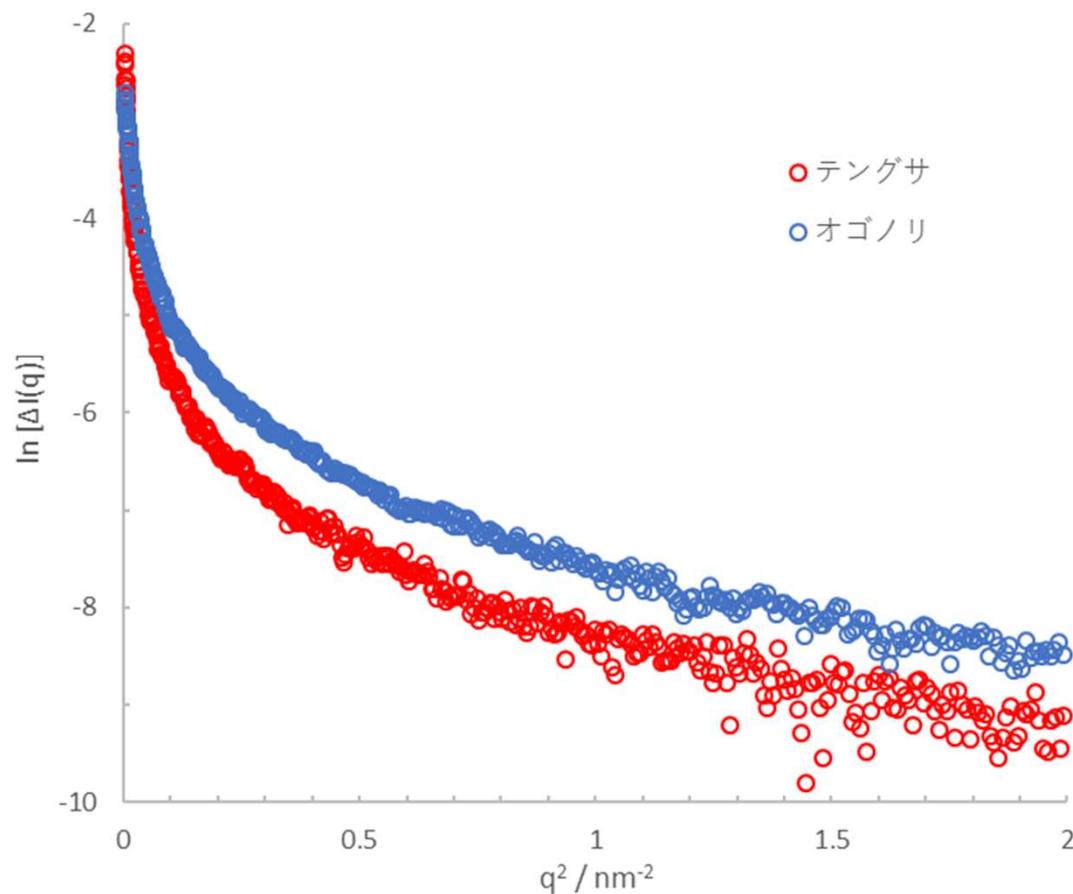
(添字のsolnおよびsolvはそれぞれ溶液と溶媒を表す)

寒天の階層構造のうち、試料ごとの網目構造の違いを反映していると考えられる



寒天 (1.0%) の25°CにおけるX線散乱

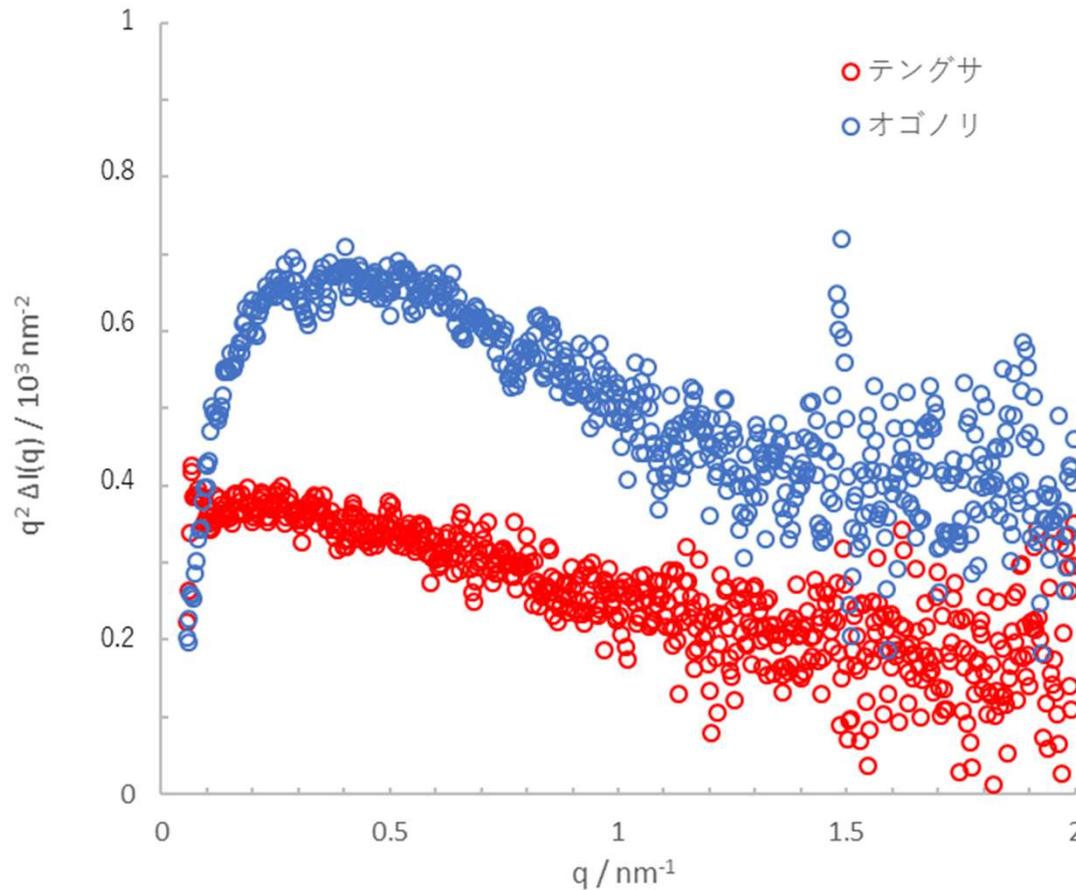
測定結果（Guinierプロット）



寒天試料の25°CにおけるGuinierプロット

- Guinierプロットにより、寒天ゲルの網目構造の凝集や多分散性が直感的に判断できる
- いずれのプロットも直線領域がなく曲線形状となる
↓
- 単一サイズの分子の集まりではなく、大小さまざまなスケールの構造が絡み合った不均一なゲル構造を形成していると考えられる（ゲルに典型的な散乱プロファイル）

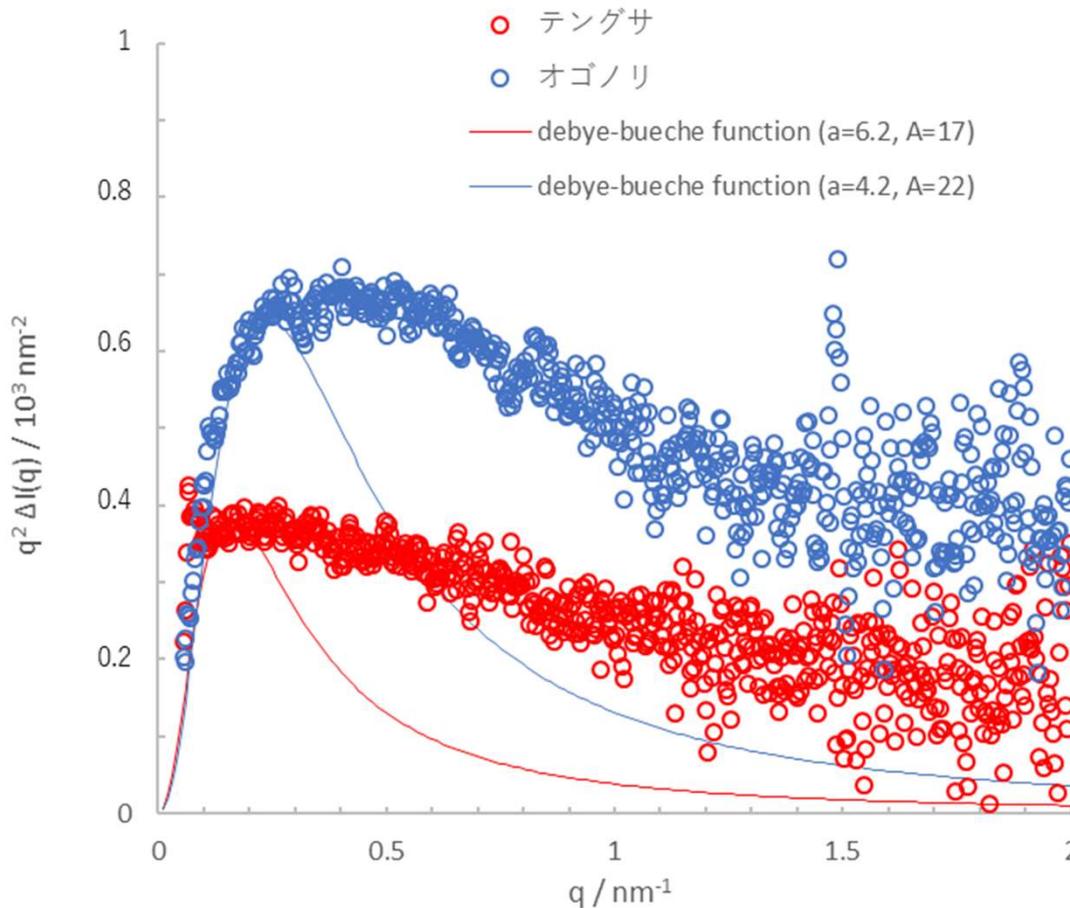
測定結果 (Kratkyプロット)



- Kratkyプロットにより、寒天ゲルの内部構造の形状を評価
- テングサ寒天では $q=0.2 \text{ nm}^{-1}$ 、オゴノリ寒天では $q=0.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近に幅広いピークがあり、分子が集まった状態といえる
- 横軸 q と構造の大きさには「大きさの目安」 $= 2\pi/q$ の関係がある
- テングサ寒天はオゴノリ寒天と比べて、大きな網目構造を持つと考えられる

寒天試料の25°CにおけるKratkyプロット

測定結果 (Debye-Bueche散乱関数)



寒天試料の25°CにおけるKratkyプロット (実線はDebye-Bueche散乱関数によって計算した理論線であり $I_{DB} \times 1/A$ で描いている)

- ランダムな密度ゆらぎの空間スケールを表すモデル
- 不均一性の平均的なサイズを示す相関長 a をもち、密度ゆらぎが距離とともに指数関数的に減衰すると仮定した実空間の密度相関関数をフーリエ変換したものであり、以下式で表される

$$I_{DB}(q) = \frac{1}{(1 + a^2 q^2)^2}$$

- 相関長 : a
 テングサ(6.2nm), オゴノリ(4.2nm)



本試験のテングサ寒天はオゴノリ寒天と比べて、サイズと会合数の大きいランダム凝集体を持つコンフォメーションであると考えられる

まとめ

- 原料海藻の異なる2種類の寒天について、ゲル構造の違いを明らかにするためNanoTerasuでSAXS測定を実施した
- テングサから調整した寒天は、オゴノリから調整した寒天と比べて、大きなサイズのランダム凝集体を持つ構造であることが示唆された
- NanoTerasuでの測定およびデータの解析により、産地違いや処理方法違いなど種々の寒天試料について、ナノレベルの構造を解明することが期待できる

謝辞（敬称略）

原田昌彦

（東北大学大学院農学研究科/放射光生命農学センター）

村松淳司

（東北大学大学院農学研究科/放射光生命農学センター）

高山裕貴

（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）

日高將文

（東北大学大学院農学研究科/放射光生命農学センター）

北村進一

（大阪公立大学研究推進機構）

松本裕貴

（大阪公立大学研究推進機構）

NanoTerasuのスタッフのみなさま