

令和7年度仙台市 NanoTerasu トライアルユース事業 事例報告書

1 課題名

小角 X 線散乱測定による寒天ゲルの構造解析

2 測定にあたっての体制(社外委託先を含め記載)

伊那食品工業株式会社

測定試料調整、放射光実験、
放射光測定と寒天ゲルの相
関の考察

東北大学

原田昌彦、高山裕貴、日高将文
(東北大農/放射光生命農学センター)

大阪公立大学

北村進一、松本裕貴
(大阪公立大学研究推進機構)

3 背景と測定目的

• 背景

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することにより得られる多糖類である。寒天は、あんみつや羊羹などの凝固用途だけでなく、洋菓子や乳製品、お惣菜、飲料などの各種加工食品、高齢者食や嚥下食、さらに化粧品や医薬分野に関わる製品など多岐にわたって用いられている。そのため、原料となる海藻の組み合わせや製造方法により、寒天の弾力、ゲル強度(硬さ)、崩れやすさなどの物性をコントロールすることで、用途に合わせた食感や機能を作り出している。

しかしながら、その原料となる紅藻種と、当該種から抽出・精製される寒天分子の高次構造との関係性については、これまで網羅的な研究が十分に行われてこなかった。そこで本研究グループでは、寒天の品質および物性の違いに着目した先行課題を実施した(R5 年度トライアルユース)。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。

• 測定目的

我々の先行課題で得られた SAXS データには、背景散乱データの測定が不十分であったことから、散乱データは主に視覚的比較にとどまり、数値モデルによる解析に適用するには限界があった。そこで本課題では、2 種類の原料(テングサまたはオゴノリ)から調製された寒天試料に着目し、データ解析に最適な測定条件を整えたうえで、小角 X 線散乱測定を実施した。この手法により、それぞれの寒天分子が水溶液中やゲル中で形成するコンフォメーションを数値的に解析し、原料種の違いが構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

4 測定方法(測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど)

- NanoTerasu:ビームライン BL08W

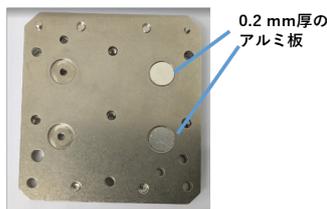
- 測定の方法

SAXS(X線のエネルギー13keV、試料から検出器までの距離 1600mm)

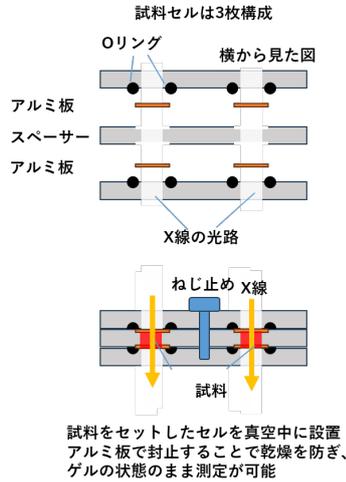
- 測定セットアップ

シャーレ上で固めた寒天を器具で2mm径にくり抜き、試料セルの中に充填した(下図)。比較として、溶媒である超純水を用いて測定を実施した。

液体用のホルダー (6 x 6 cm)



上部の板を外したところ



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)

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、以下式より過剰散乱光強度 $\Delta I(q)$ を算出した。

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

ここで添字の soln および solv はそれぞれ溶液と溶媒を表す。

25 °C における寒天試料の Guinier プロットを図 1 に示す。テングサおよびオゴノリ寒天ゲルのいずれも直線領域がなく曲線形状のプロットとなることがわかる。これは、大きな連続体であるゲルに典型的な散乱プロファイルであり、寒天のゲルが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。

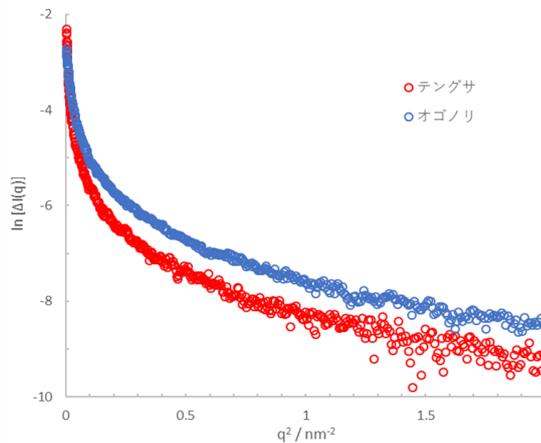


図 1. 寒天試料の 25°C における Guinier プロット

寒天ゲルの内部構造の形状を評価するため、25 °Cにおける寒天試料の Kratky プロットを示す(図 2)。散乱プロファイルにおいて、テングサでは $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に、オゴノリでは $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近に幅広いピークがみられる。この結果から、前者は後者と比べて、サイズと会合数の大きいランダム凝集体が存在していると考えられる。これらの散乱挙動を定量的に議論するために、Debye-Bueche 散乱関数を適用した。Debye-Bueche 散乱関数は、ランダムな密度ゆらぎを持つ不均一な二相系の散乱強度を記述する。これは、不均一性の平均的なサイズを示す相関長 a が指数関数的に減衰する実空間の密度相関関数をフーリエ変換したものであり、以下の式で表される。

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

$\Delta I(q)$ の実験データにカーブフィッティングを用いて、相関長 a を決定した。図 2 の理論線(実線)は、低 q 領域の実験データを首尾よく再現している。本試験のテングサ寒天とオゴノリ寒天を比較すると、前者の方が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ことが示唆された。

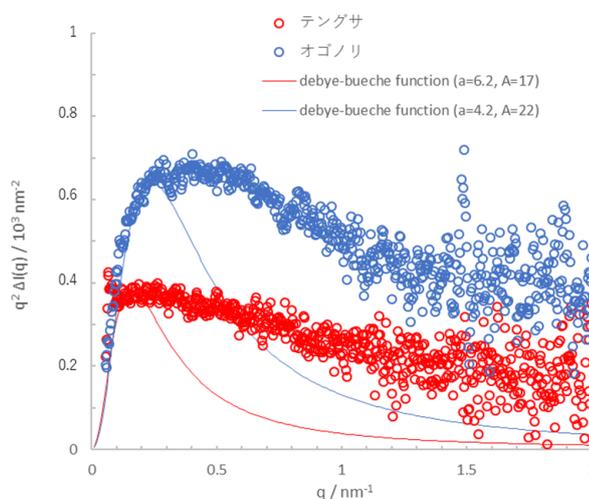


図 2. 寒天試料の 25°Cにおける Kratky プロット。実線は、Debye-Bueche 散乱関数によって計算した理論線であり、 $I_{DB} \times 1/A$ で描いている。

6 今後の課題

- 本課題では、寒天の原料海藻の違いがゲル構造に及ぼす影響について、SAXS 測定およびそのデータ解析により検討した。その結果、原料種の違いにより、それぞれ異なったサイズのランダム凝集体を持つコンフォメーションであることが示唆された。
- 今後、原料海藻の産地の違いや製造方法の違いなど、種々の寒天試料の調査研究を進め、商品開発のための基盤としたい。

7 参考文献

M. Martínez-Sanz *et al.*, Carbohydrate Polymers, 236 (2020) 115655