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) 事例報告書

1 課題名

超小角/小角散乱の温調測定による寒天ゲルのゾル-ゲル構造の解析

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、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。

弊社では、寒天の物性を合目的にコントロールするために、寒天の物性を決める"寒天のメカ ニズム"について理解したいと考え、長年にわたって取り組んできた。寒天は水中で加熱溶解す ることでゾル(水溶液)となり、これを冷却することでゲル化(凝固)する。ゾル状態では、寒 天分子がランダムコイルとして自由度の高い状態で存在しており、このゾルを冷却してくことで 分子同士が水素結合により二重らせん構造を形成すると考えられている。さらに、これらの二重 らせん構造が三次元的に絡まり合いながらネットワークを形成していくことで凝固しゲルを形 成すると言われている。このゾル-ゲル転移は熱可逆であり、ゾルを冷却してゲル化する温度(30 ~45℃)と、ゲルを再加熱してゾルとなる温度(90~100℃)の差が大きいことがカラギナンや ゼラチンなど他のゲル化剤には見られない寒天の特徴である。

寒天の物性を解明するためには、低温(ゲル)と高温(ゾル)の両方の温度帯において寒天の 構造を解析する必要があると考えており、さらに異なった物性の寒天のゾル-ゲル転移を直接観察 することができれば、我々が求める"寒天のメカニズム"解明が大いに進むと考えている



■ 測定目的

寒天のゾル・ゲル転移について、構造の変化をナノレベルで解き明かすことに挑戦する。寒天内部 の構造が高温時(ゾル)と低温時(ゲル)でどのように変化しているのかを直接観察することで、 商品開発のための基盤を獲得したい。これらの目的のため、温度調節をした条件で超小角散乱/小 角散乱測定を実施し、寒天中のナノスケール構造の差異を調べる。各温度条件(室温、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する。

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)



■ 本測定で注目するポイント
 ① q=0.023~0.15 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=0.15~1 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

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)

■ 測定結果①

<u>ドメイン1:q=0.023~0.15 nm⁻¹の範囲の『べき乗挙動(グラフの傾きの違い)』</u>

製法や原料の異なる様々な寒天(濃度 1.5%) について、SPring-8 BL19B2 USAXS(図 1 左)および Nano Terasu BL08W SAXS(図 1 右)にて測定を行った。その結果、寒天の種類ご とに挙動が異なることが SPring-8 と Nano Terasu のいずれにおいても示された。

さらに、横軸 q が示している構造の大きさは 60~300nm 程度に相当することから、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。



図 1. (左) SPring-8 BL19B2 の USAXS および(右) Nano Terasu BL08W の SAXS

■ 測定結果②

<u>ドメイン2:q=0.15~1 nm⁻¹の範囲で肩状の曲線</u>

様々な寒天(濃度1.5%)について、Nano Terasu BL08W SAXS および WAXS にて測定した結果を図2に示す。寒天の種類によってピークの位置に違いがあることから、二重らせんが 束化した時の太さが異なっていると考えられる。このような束化の太さに相違が見られるということは、寒天の種類によって束化構造に差があることを意味している可能性がある。

一方、WAXS での測定では特徴的な散乱は見られず、寒天の構造解析には SAXS での測定が 適していることが示唆された。



■ 測定結果③

加熱による散乱の変化(図3)

寒天ゲル(濃度 1.5%)を 25℃→60℃→96℃と段階的に加熱した場合の散乱の変化を Nano Terasu BL08W の SAXS にて測定した。

25℃→60℃に昇温した場合には、ドメイン1:q<0.1の散乱に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)。このことから、寒天を60℃ に加温した際には網目構造は消失するが、束化構造は維持されていると考えられる。

さらに 60℃→96℃に温度を上げた場合では、ドメイン 2:q=0.15 付近の曲線も無くなってい ることが確認でき(青矢印)、束化構造も消失しているといえる。

冷却による散乱の変化(図4)

寒天ゲル(濃度 1.5%)を 96℃→60℃→25℃と段階的に冷却した場合の散乱の変化を Nano Terasu BL08W の SAXS にて測定した。

96℃→60℃に冷却した場合には、q=0.15 付近(赤点線)に曲線が現れたことがわかり(青矢印)、東化構造の形成が測定できている可能性が示された。

さらに 60℃から 25℃まで温度を下げて、寒天がゲル化する温度においては散乱強度が増加し ていることがわかる(赤矢印)。これは、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と考えられる。



- 6 今後の課題
 - 寒天を測定試料として、SPring-8では超小角X線散乱(USAXS)、NanoTerasuでは小角X 線散乱と広角X線散乱を用いた幅広いq値の測定により、寒天の構造についてナノレベル~ ミクロンの分析が可能であることが分かった。今後は様々な種類、濃度など系統立てた試料 の分析により、寒天の物性と内部構造の関連が解明できることが期待できる。
 - ・ 寒天の放射光測定データは解釈が難しく、既知の情報との比較分析が不可欠である。放射光 分析の専門家とのより深い連携が不可欠である。
 - 同一試料の測定でも測定データに差が見られるものがあった。装置への試料のセット方法や 測定条件などに由来するものであると考えられるが、最適化を検討する必要があると感じた。
- 7 参考文献

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