

X線散乱を用いた 大豆加工品(豆乳)の構造解析

太子食品工業株式会社

会社概要



■本社：青森県三戸郡三戸町

■事業内容：和日配食品の製造、販売

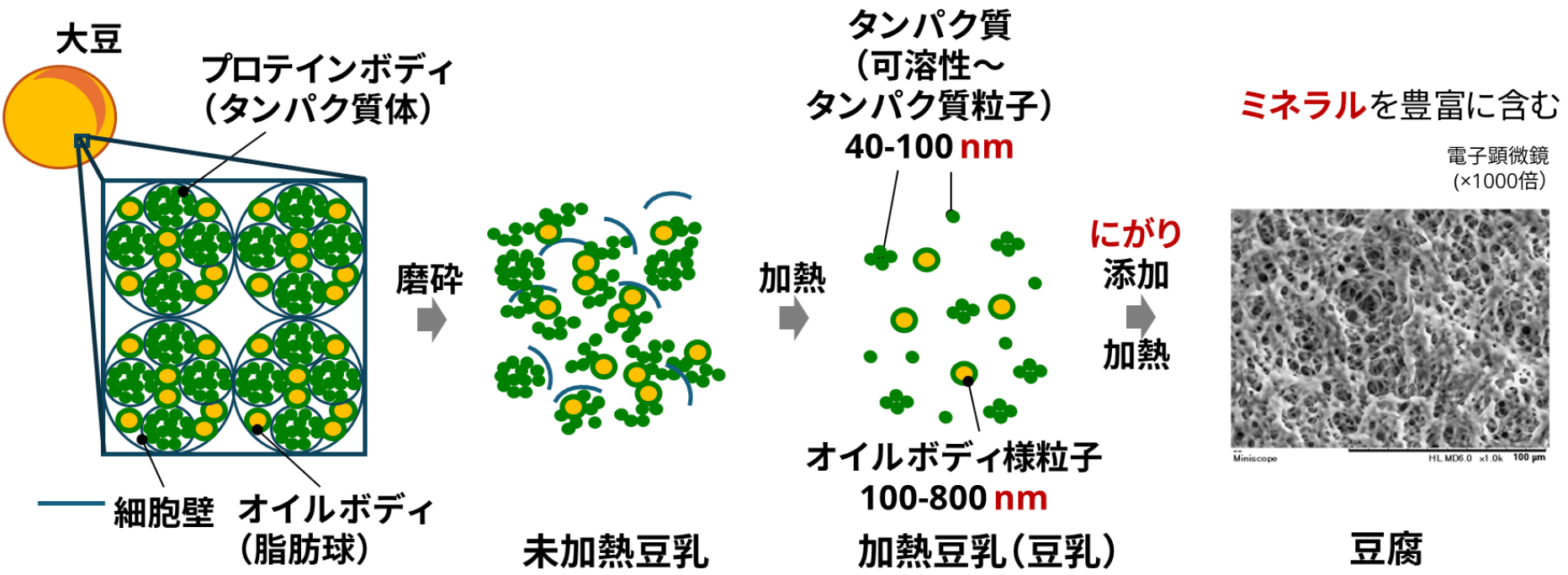
■沿革：1940年(昭15)工藤商店として創業し納豆製造販売を開始。

1964年(昭39)太子食品工業として会社設立。

1997年(平9)業界初となる「遺伝子組み換え大豆の不使用」を宣言。

豆腐、もやし、納豆、油揚げ、こんにゃくなど約300種の商品を製造販売している。

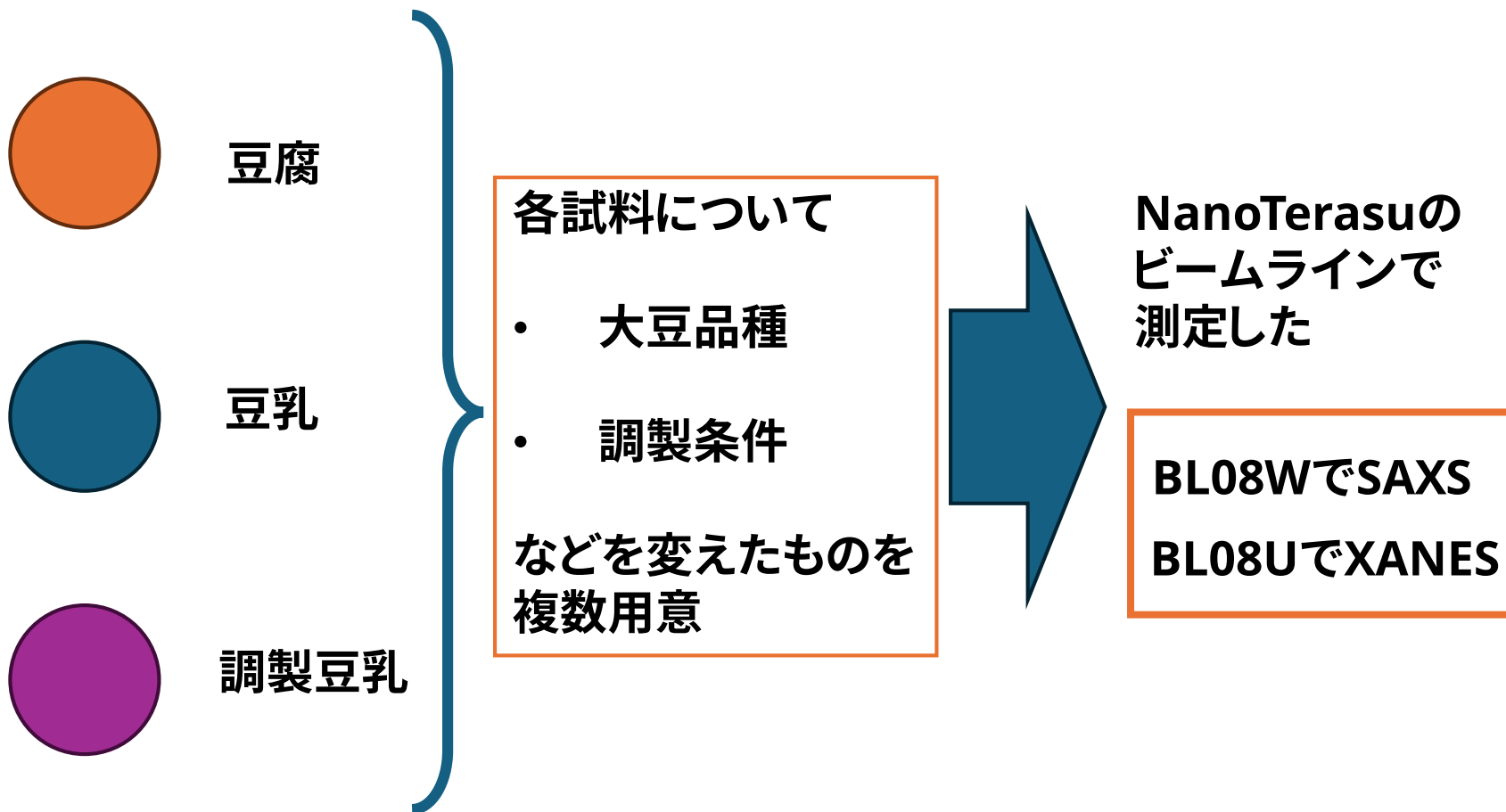
背景と測定目的



伝統的製法に従っており、科学的根拠に乏しいことから、新規加工食品が生まれにくいことが課題である。

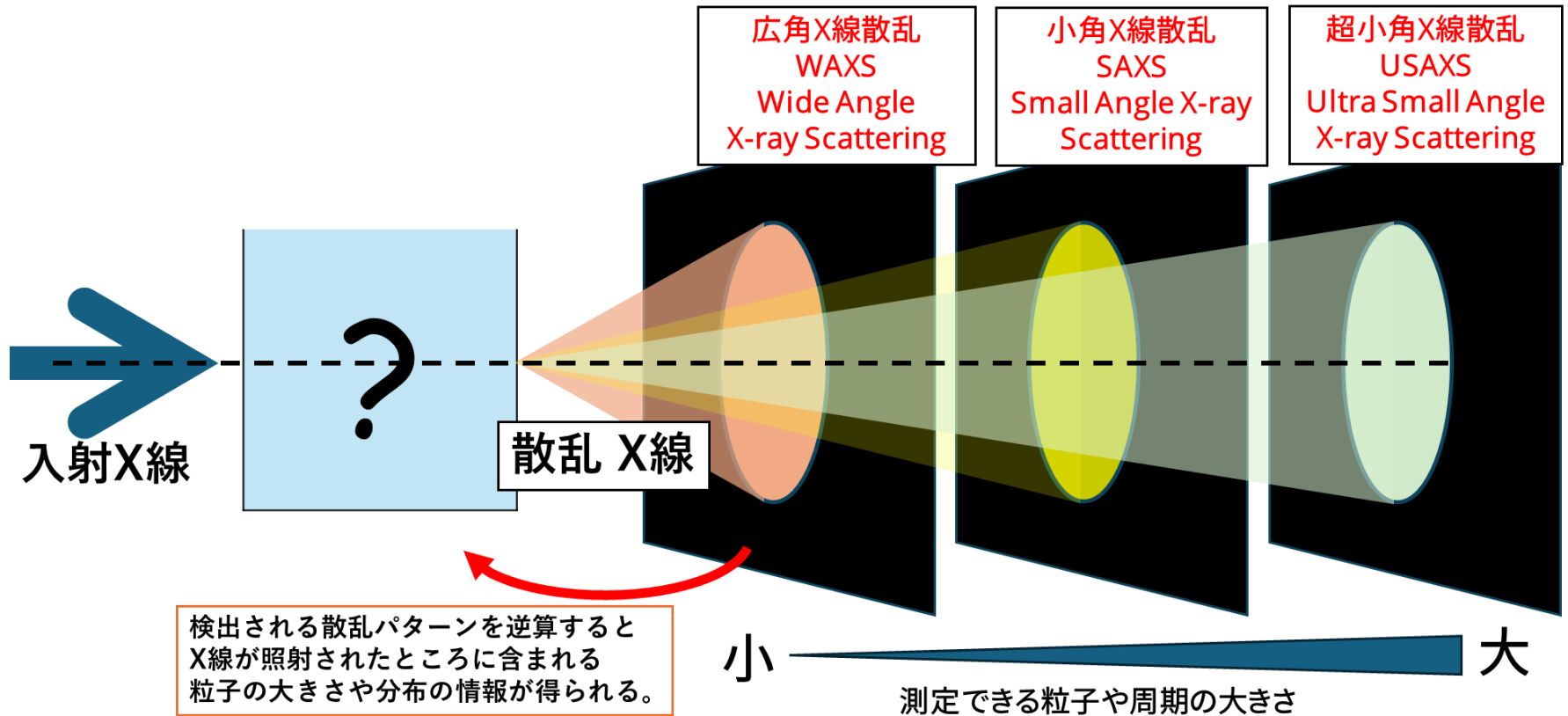
→豆乳や豆腐の構造を明らかにし、加工方法の革新や新商品の開発につなげる。

具体的な測定内容



小角X線散乱 (SAXS) について X線を用いたナノレベルの 構造解析

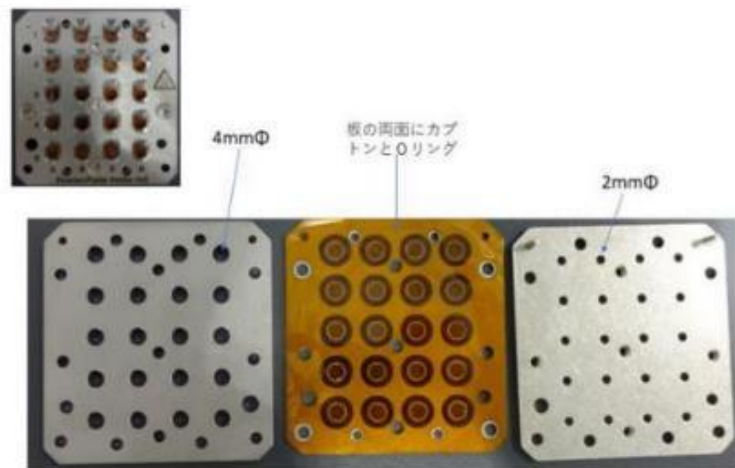
USAXS/SAXS/WAXS



試料と検出器の距離を変えることで、測定できる構造情報の範囲が変わる。BL08Wでは、SAXS(検出器距離:1,600 mm)とWAXS(検出器距離:80 mm)の測定が可能である。

BL08W 測定用ホルダー

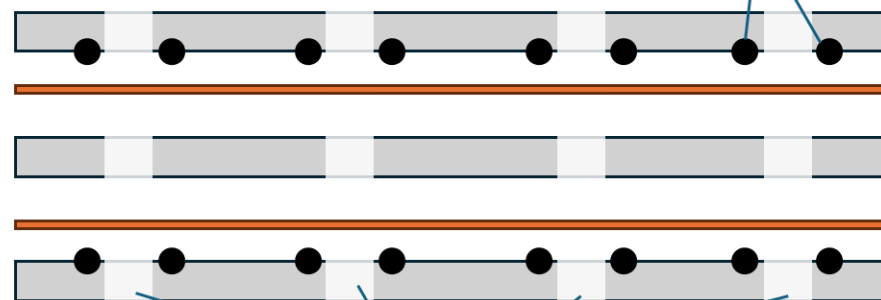
粉末/ペースト用のホルダー(4X5)



カプトン膜
スペーサー
カプトン膜

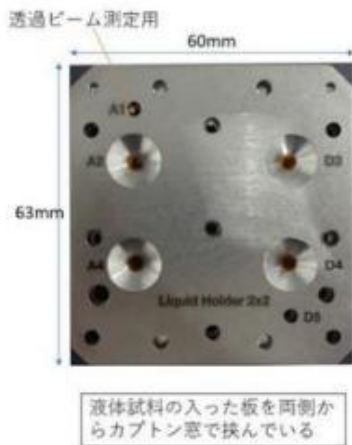
測定用ホルダーは3枚構成

横から見た図 Oリング

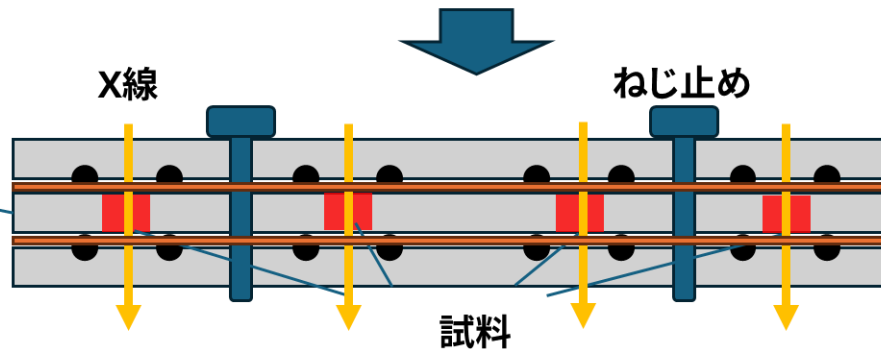


X線の光路

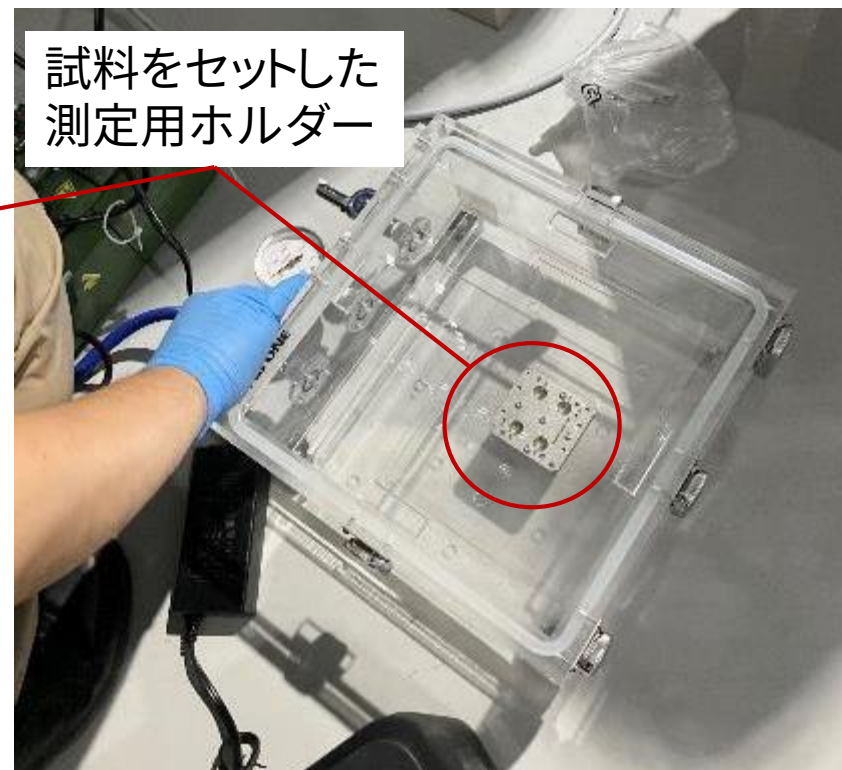
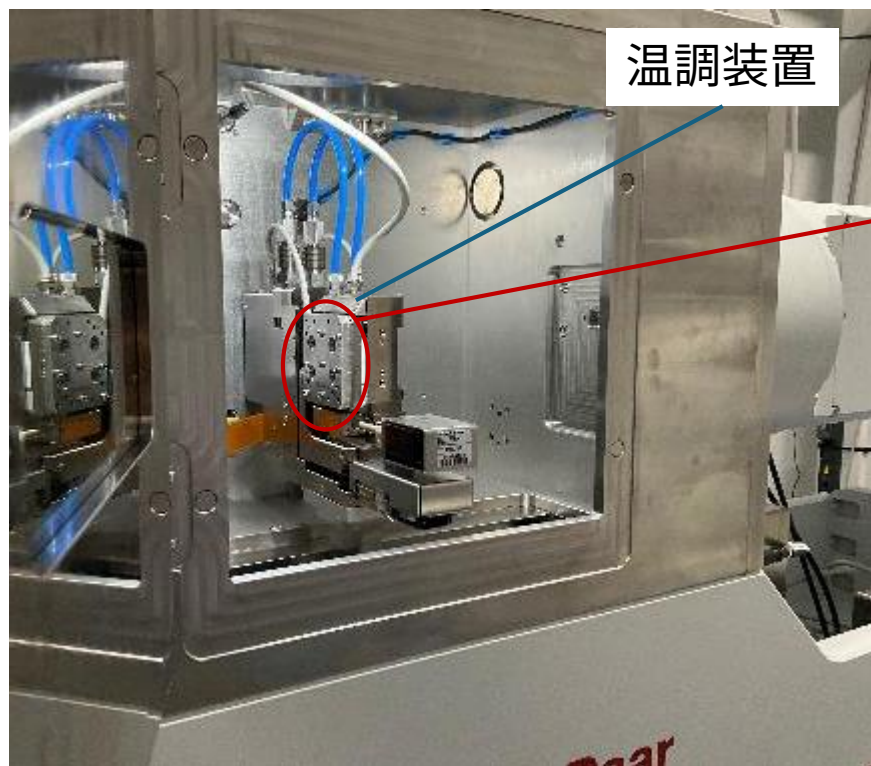
液体用のホルダー(2X2)



スペーサーの厚さで光路長を調整できる



BL08W 測定環境



測定装置内部の様子

測定用ホルダーは真空中に置かれるが、試料はOリングでシールされているので大気圧条件となる。
ホルダーの背面が温調装置。

リークテストの様子

ホルダーを真空中に置いても試料がリークしないかどうか事前に確認してからセットする。

BL08W 測定サイクル(例)

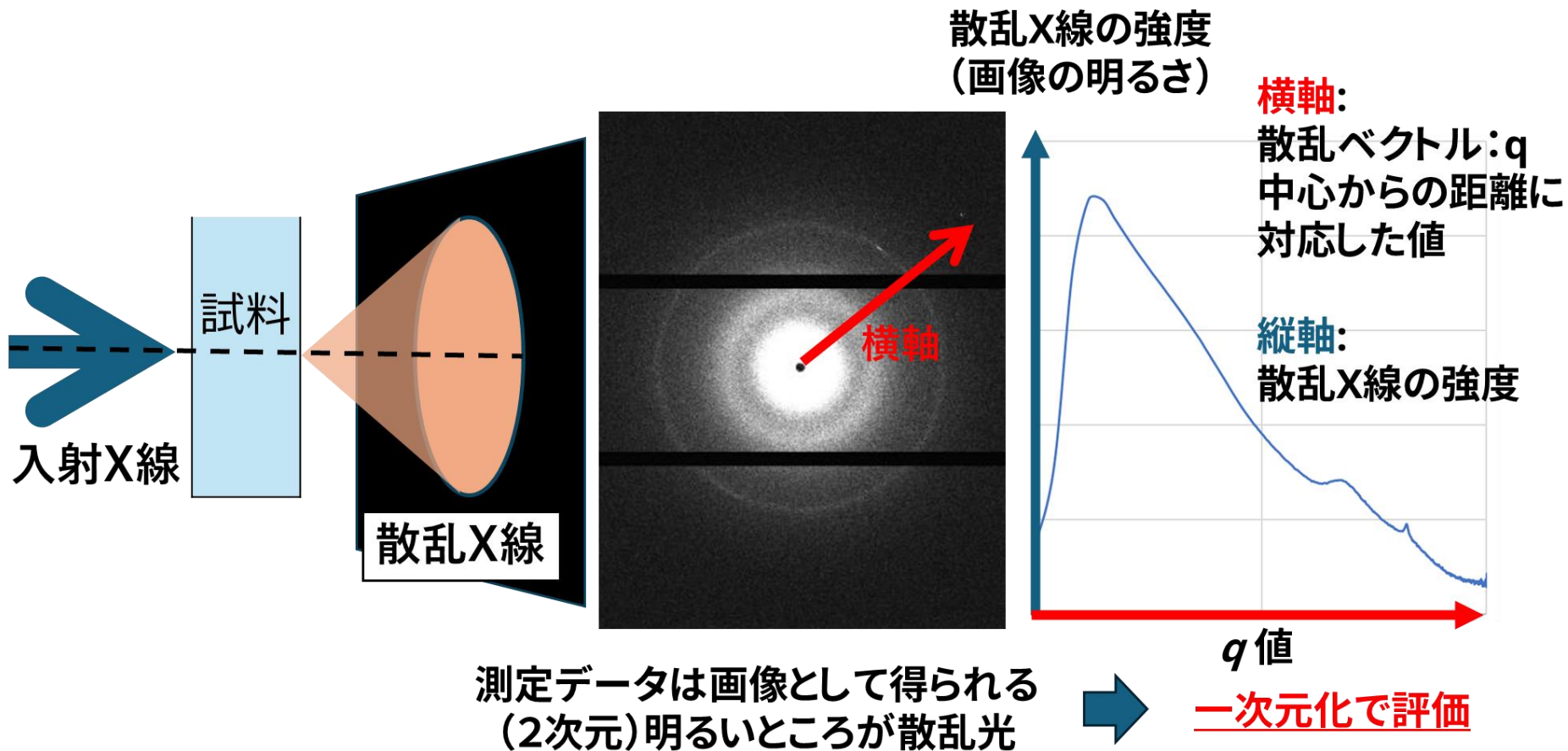
- ① 試料封入 (10~20分) →
 - ② 真空デシケーターを使った
リークテスト (5分)
 - ③ ホルダーを装置にセット・真空脱気 (10分)
 - ④ 測定 (1試料あたり1~3分)
 - ⑤ 4試料についてSAXSとWAXSを測定するのに約30分
- ①~⑤で 1~1.5時間



BL08W 測定条件

- X線のエネルギーは8.1 keV
- 試料から検出器までの距離は1,600 mmとして、SAXSを測定した。
- 温調装置を使って温度を制御(10°C~90°C)しながら測定を行った。

測定データの一次元化



SAXSにおける散乱ベクトル q と 粒子のサイズ(構造のサイズ)

SAXS(小角X線散乱)において、散乱ベクトル q と
粒子のサイズ(構造サイズ)は、

$$d = \frac{2\pi}{q}$$

d は粒子の特徴的なサイズや周期性(単位:nmなど)。
 q は散乱ベクトルの大きさ(単位:nm⁻¹)。
(ただし、試料が均一で単一の周期構造を持つ場合)

数百nm以上の
大きな粒子や凝集体

数nmから数十nmの
粒子や構造

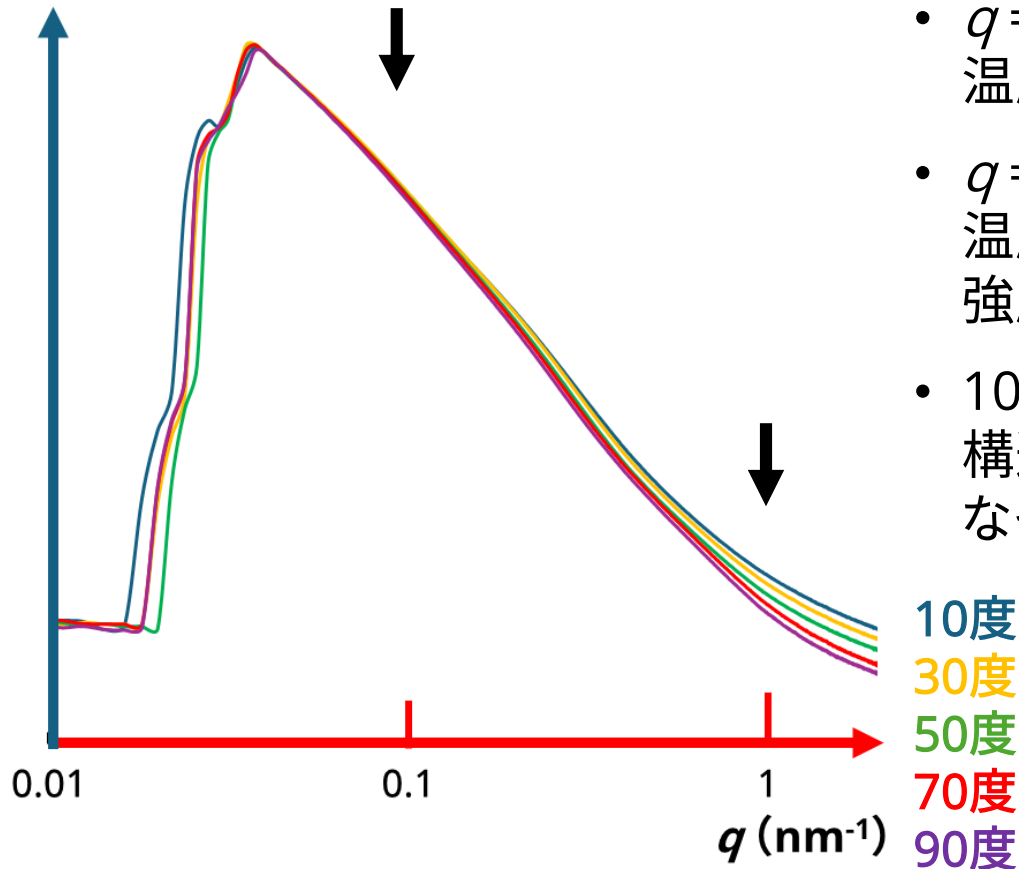
サブナノメートル
スケールの分子や
原子レベルの構造



q 値は粒子サイズの逆数に対応し、小さい q 値は大きな構造、
大きい q 値は小さな構造を示す。

豆乳の温度変化に応じた構造の違い

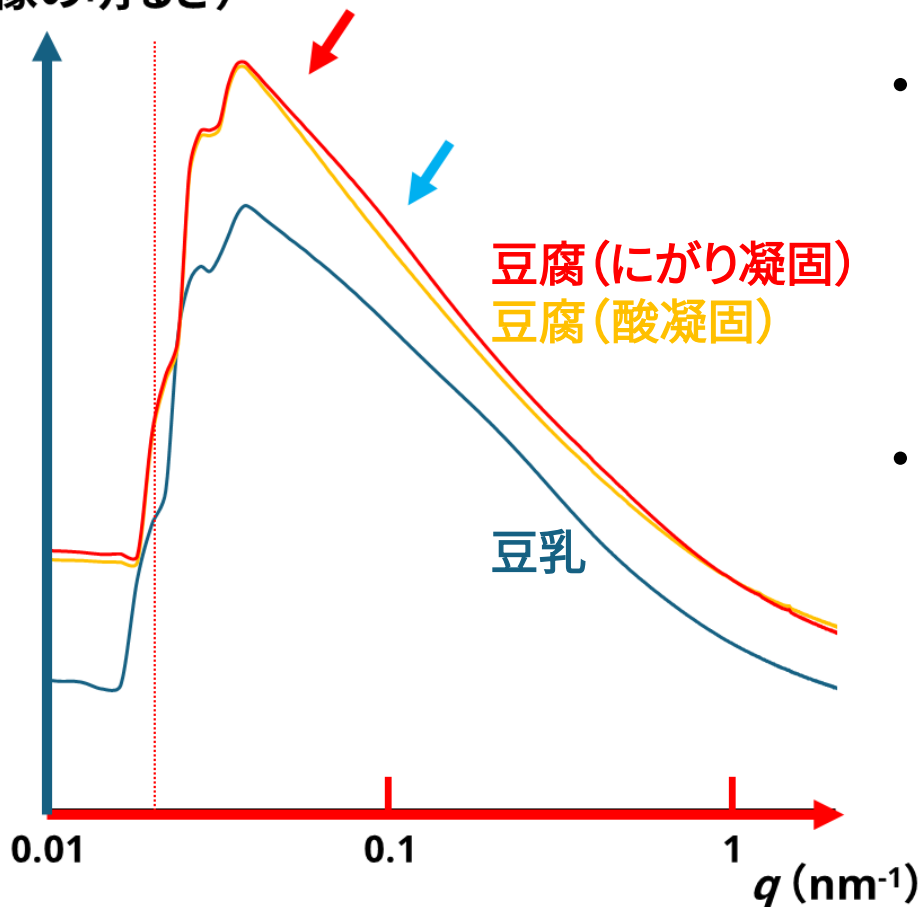
散乱X線の強度
(画像の明るさ)



- 豆乳の10°C、30°C、50°C、70°C、90°Cで測定を実施した。
- $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ に検出される構造体は、温度による変化が見られなかった。
- $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ に検出される構造体は、温度が高くなるにしたがって散乱X線強度が低下した。
- 10 nm程度の構造(粒子構造や周期構造の可能性)が、高温になると少なくなっていることが分かった。

豆乳から豆腐の構造変化

散乱X線の強度
(画像の明るさ)



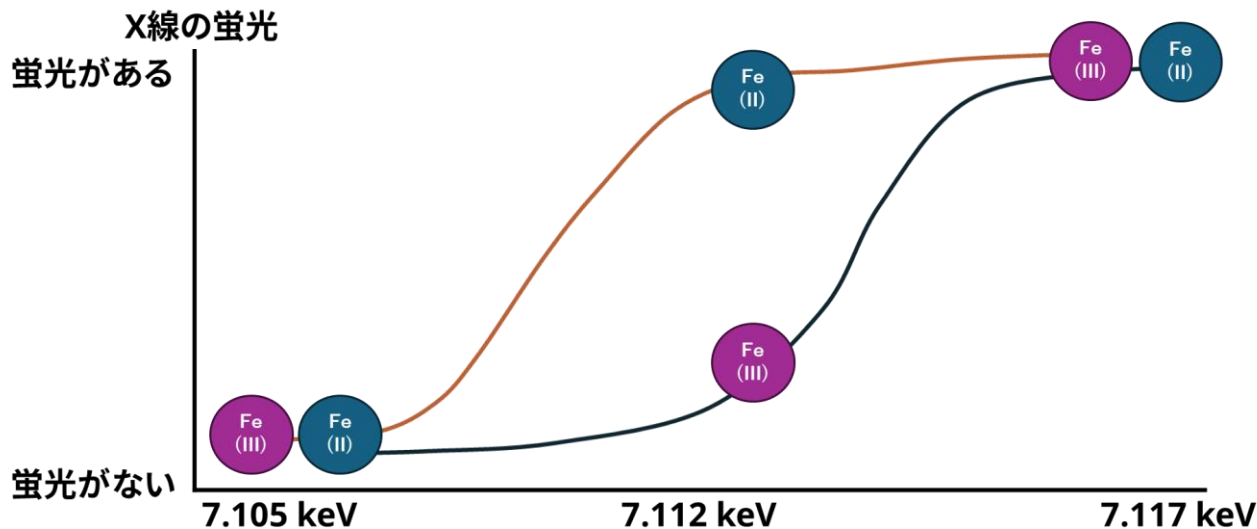
- 10°Cで、豆乳および豆腐(にがりおよび酸凝固)の測定を実施した。
- q が0.1 nm⁻¹より小さなところ(赤矢印)で、凝固による散乱X線強度の増加が見られた。
→数百nmの大きさを持つ構造が増加したと考えられる。
- $q = 0.1$ nm⁻¹付近(青矢印)で、にがり凝固の豆腐と酸凝固の豆腐で違いが顕著だった。
→凝固の方法によって、豆腐の内部のナノレベルの構造が異なっていることがわかった。

小角X線散乱 測定まとめ

- 測定データは線グラフで比較可能で、試料間の違いを把握しやすい。
- 小角X線散乱の結果だけで違いの原因を解釈するのは難しく、他のデータとの照合が必要となる。
- NanoTerasuの装置では温度変化を測定可能で、豆乳の食感変化を官能試験データと組み合わせて評価できる可能性がある。
- 酸凝固とにがり凝固の豆腐では、ナノレベルの構造の違いを捉えることができる可能性がある。
- 温度や製法の違いを可視化することで、食感調整や加工方法の改善に役立つと期待される。

X線吸収端微細構造 (XANES) について XANESを用いたミネラルの 化学状態分析

蛍光X線を使った化学種分析の原理



吸収端前後で照射するX線のエネルギーをスキャンすると元素の化学状態に応じて蛍光の強度が異なる。この性質を利用して、元素の化学状態の違いを見出すことができる。

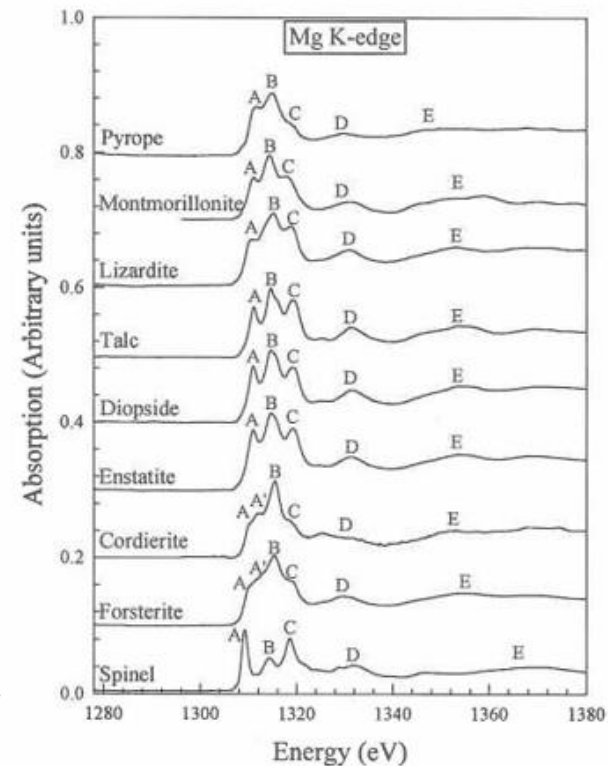


FIG. 1. Mg K-edge XANES spectra of Mg-bearing model mineral samples at the energy range of 1290–1380 eV: pyrope (^{18}Mg), montmorillonite (^{16}Mg), lizardite (^{16}Mg), talc (^{16}Mg), diopside (^{16}Mg), enstatite (^{16}Mg), cordierite (^{16}Mg), forsterite (^{16}Mg) and spinel (^{14}Mg).

The Canadian Mineralogist Vol. 37, pp 199-206 (1999)

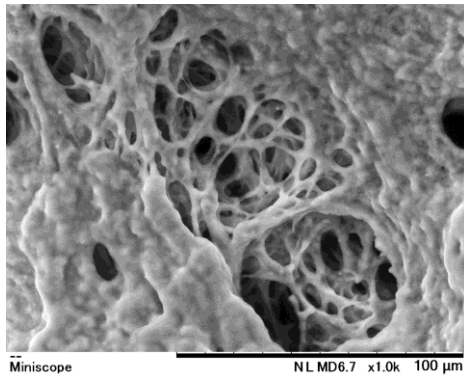
豆腐中のマグネシウム(Mg)の役割

豆腐中のマグネシウム量

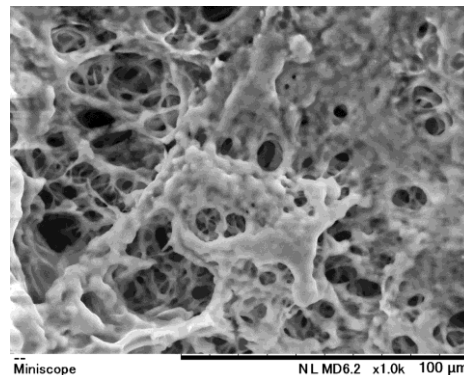
少ない



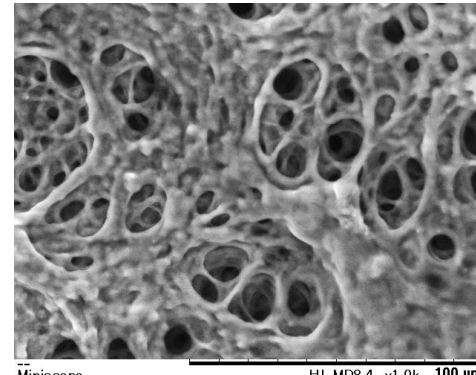
多い



おぼろ豆腐



きぬ豆腐



もめん豆腐

豆腐の
電子顕微鏡像
(×1000倍)

- 豆腐の製造において、主に塩化マグネシウム(にがり)が使用され、豆腐の食感や風味を決定する重要な要素である。
- 豆腐中には原料大豆由来のマグネシウムと凝固剤(にがり)由来のマグネシウムが含まれている。

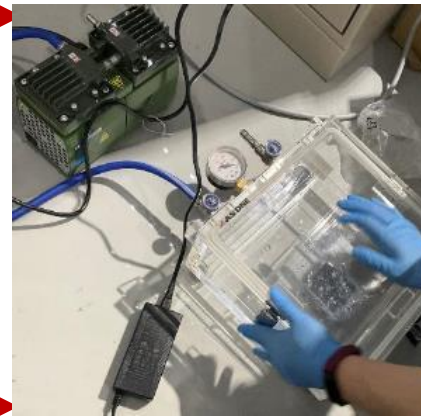
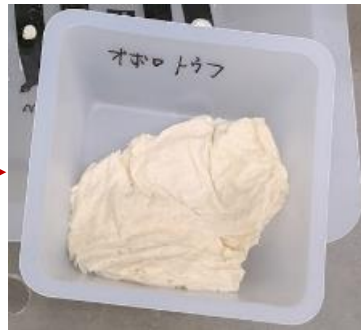
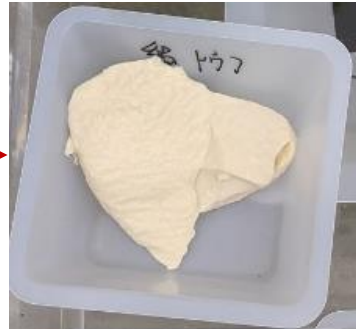
→NanoTerasuを活用して、食品中に含まれるマグネシウムの化学状態を解析できるか検討した。

測定試料の前処理

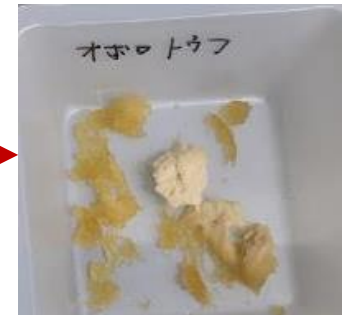


きぬ豆腐: 太子食品
塩化マグネシウム
($MgCl_2$)が多いもの

おぼろ豆腐: 他社品
 $MgCl_2$ が少ないもの

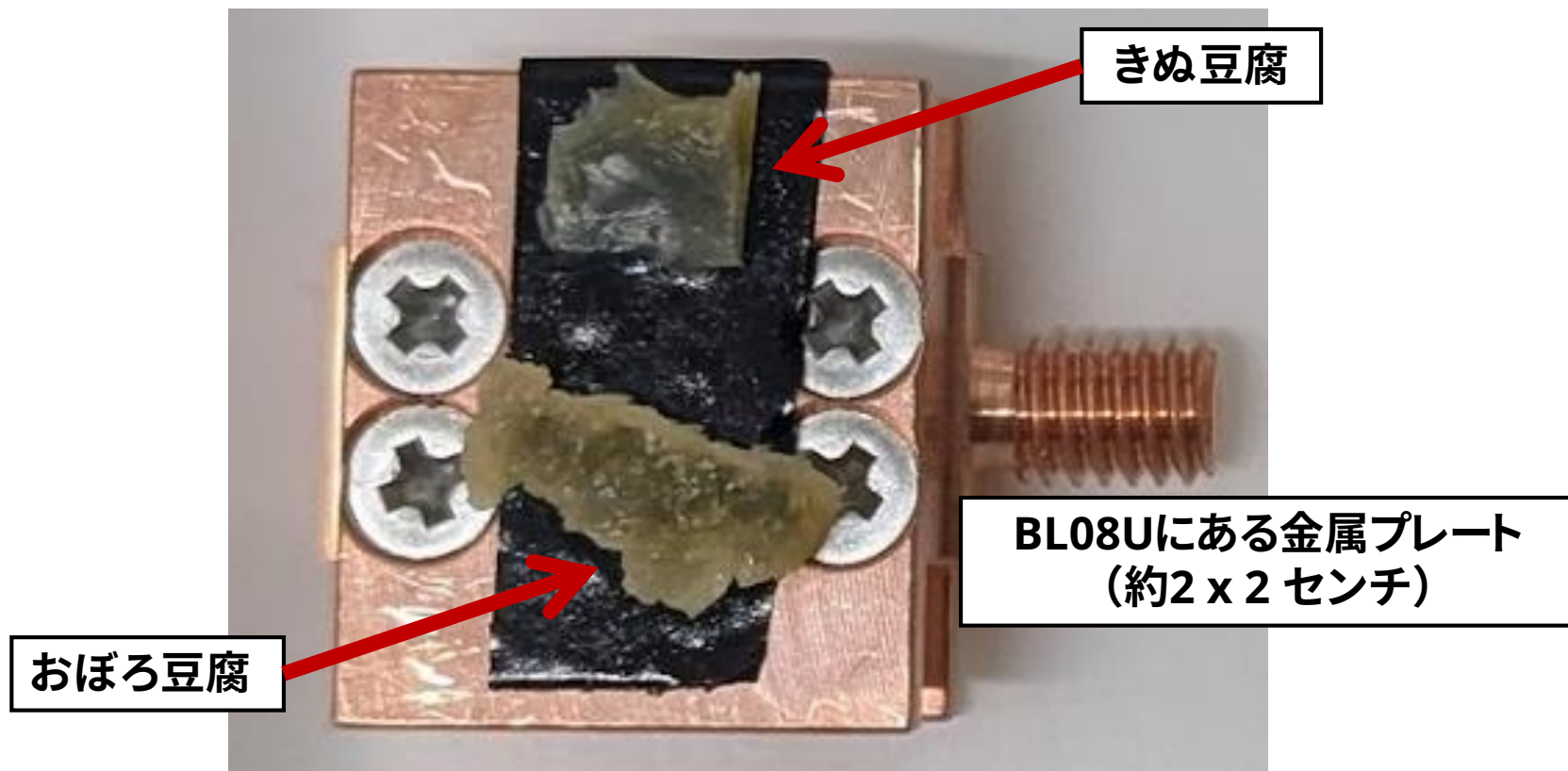


真空デシケーター中で
5日間乾燥



測定は真空中で行うため、事前に豆腐を真空中に置いて水分を抜く必要があった。

BL08U 測定試料の準備

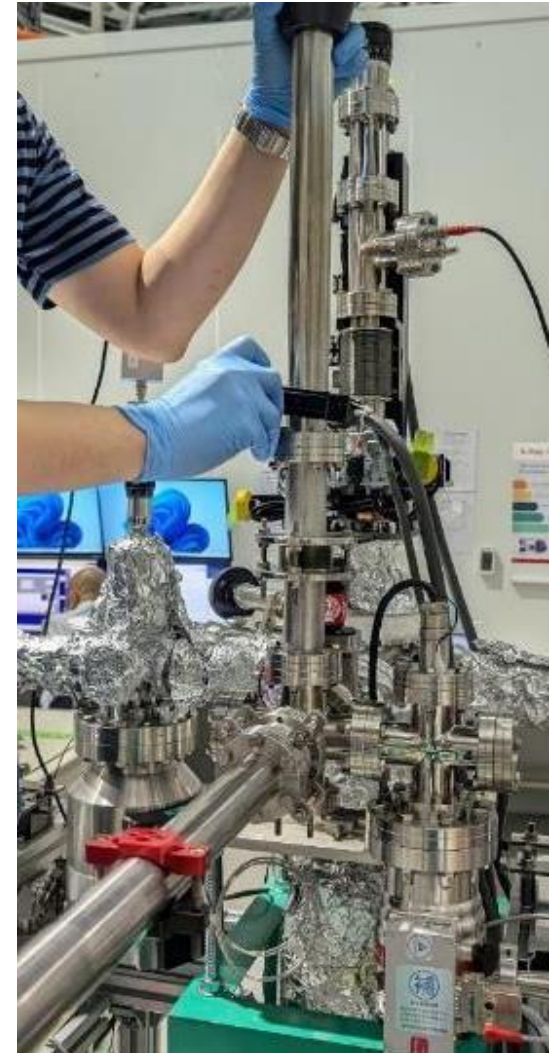


真空デシケーター中で5日間乾燥した豆腐を、
NanoTerasu BL08Uにある金属製のプレートに両面テープで固定。

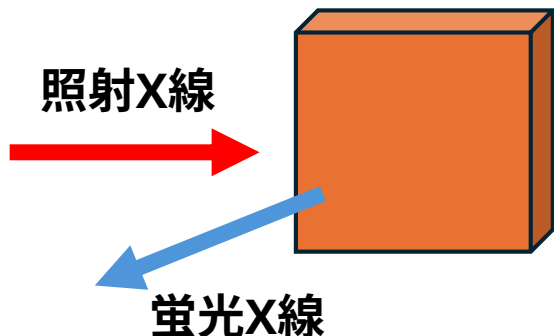
成分を分析するのに、抽出や精製などの操作は不要。

BL08U 測定試料のセットと 所要時間

- 金属プレートは同時に5つまで装置にセットでき、装置へのセットはNanoTerasuのスタッフにお願いした。
- 高い真空度で測定するために、**豆腐のような水分を多く含む試料は、事前に長時間の乾燥処理が必要だった。**
- 試料をセットしてから測定できるようになるために、1～1.5時間の真空排気が必要だった。
- 試料を取り出す際も、大気圧に戻すために30分程度を要した。
- 試料のセット、真空排気、試料取り出しなどの時間を考慮すると、実際に測定できたのは1シフト8時間中5時間程度であった。



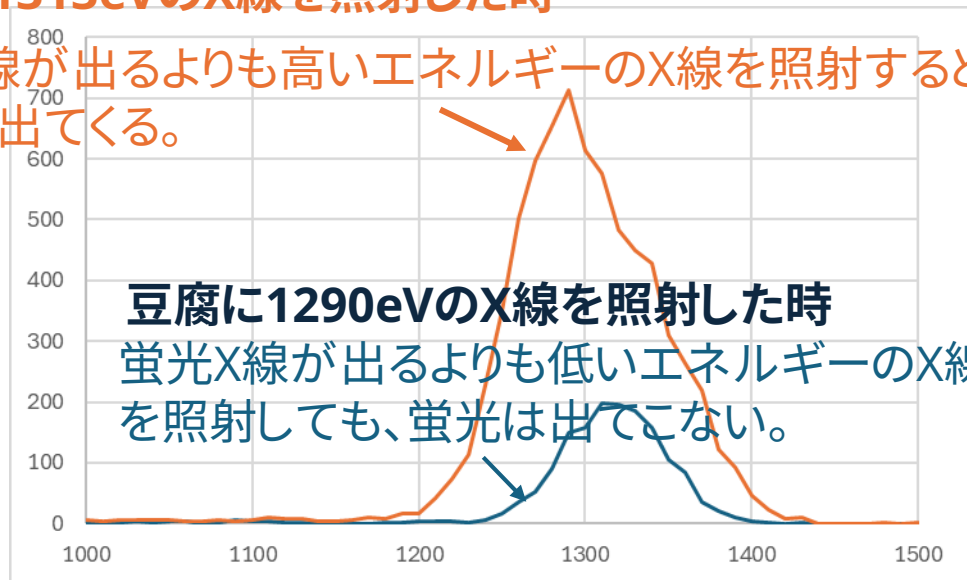
化学状態測定の内容



測定試料の豆腐には
少しずつエネルギーを変化させて
X線を照射した。
その時に生じた蛍光X線の強度を
蛍光X線のエネルギーごとに検出した。

豆腐に1313eVのX線を照射した時

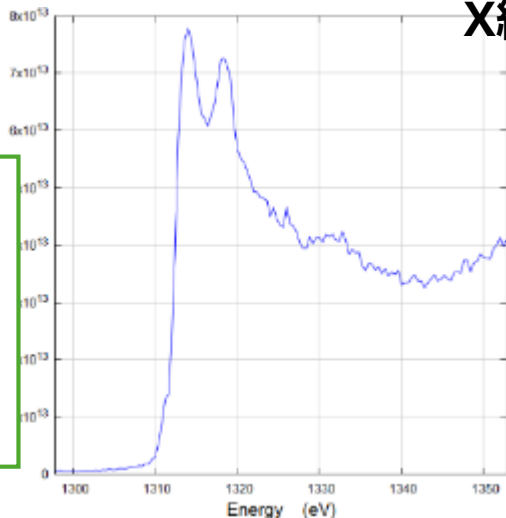
蛍光X線が出るよりも高いエネルギーのX線を照射すると
蛍光が出てくる。



豆腐に1290eVのX線を照射した時

蛍光X線が出るよりも低いエネルギーのX線を照射しても、
蛍光は出てこない。

X線によって発生したMgの蛍光



横軸を照射X線のエネルギー、
縦軸をその時の蛍光X線強度
としてプロットすると、
化学状態を表すグラフが得
られた。

具体的な測定条件と測定時間

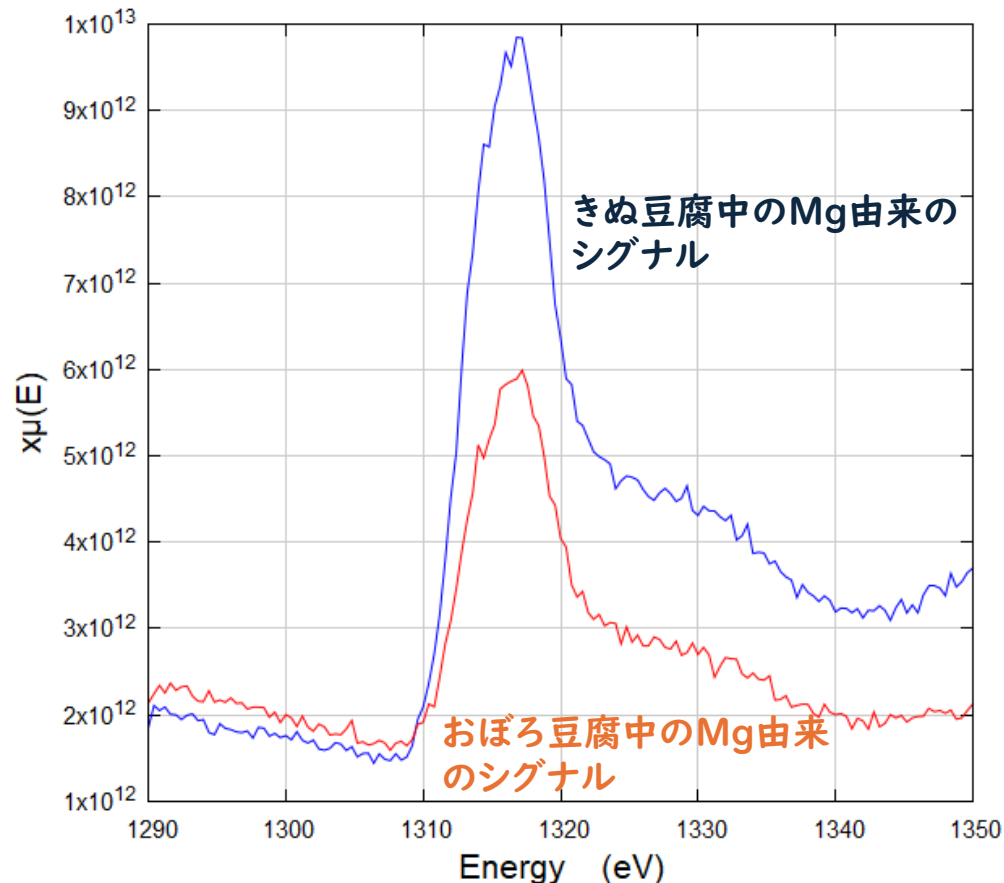
Mg分析:

1290→1350eV 0.5eV刻み

各点1秒間のX線照射

測定時間:約10分

豆腐中のMgの化学状態



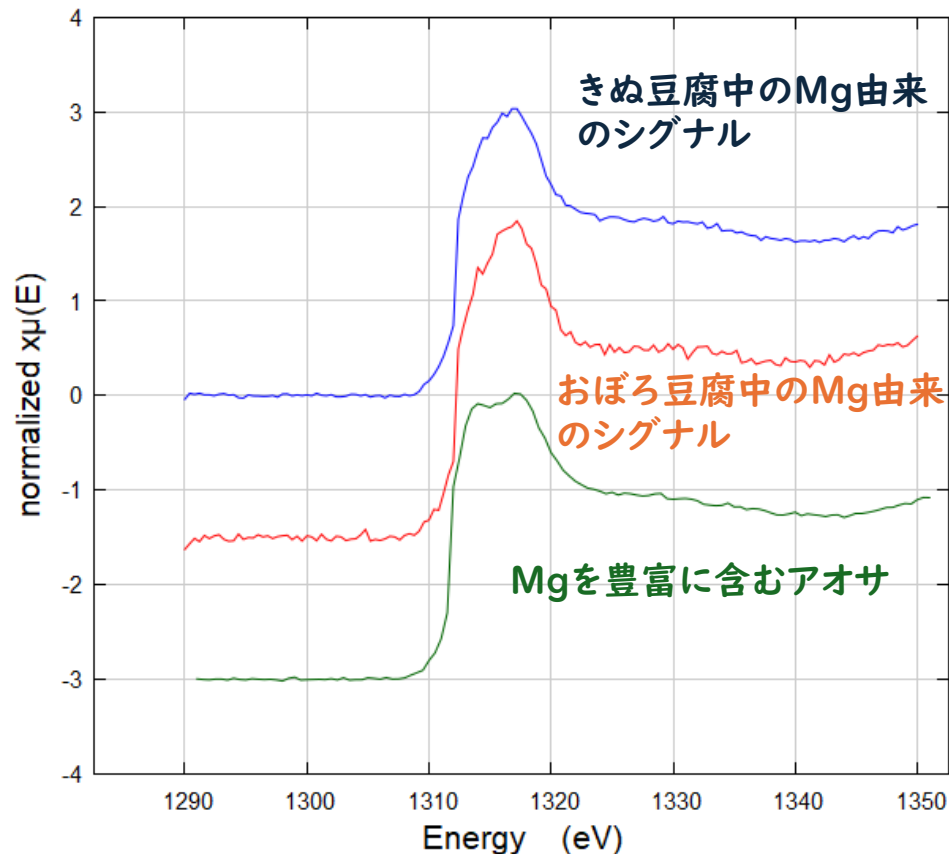
きぬ豆腐の方がMg由来の蛍光のシグナルが強い。

↓

シグナル強度が強いということは、きぬ豆腐の方がMgの量が多いことを意味している。

少なくとも豆腐の凝固剤として使用された $MgCl_2$ のシグナルを捉えることができている。

食品(豆腐・アオサ)中のMgの化学状態



シグナル強度を規格化し、形状を比較することで、食品内部に含まれるMgの化学状態について調べた。

豆腐に含まれるMgのシグナルは、きぬ豆腐、おぼろ豆腐間で大きな違いが見られない。

真空化処理をしたことにより同じになってしまった可能性も考えられる。

Mgを豊富に含まれる食品の代表としてアオサのMgを分析したところ、アオサと豆腐ではMgのシグナルが異なっていたことから、これらの食品に含まれるMgは化学状態に違いがあると考えられる。

→XANESを使うことで、Mgの化学状態を分析できる可能性が示された。

X線吸収端微細構造 測定まとめ

- きぬ豆腐の蛍光シグナルはおぼろ豆腐よりも強く、Mg含有量が多い可能性が示唆された。
- きぬ豆腐とおぼろ豆腐のMg蛍光シグナルに大きな違いは見られなかった。真空化処理によりMgの化学状態が本来の状態から変化した可能性もあり、さらなる検証が必要である。
- アオサでは、豆腐とは異なるMgの蛍光シグナルが確認された。アオサと豆腐に含まれるMgには化学状態の違いがあると考えられる。
- Mgのシグナル強度および規格化による形状比較を通じ、食品内部のMgの化学状態を明らかにする手法の有効性が示された。

今後の展望

- **SAXSデータの解析精度向上:** 豆乳の粒子サイズや体積分率を定量的に解析するため、モデル化とフィッティング解析を進める。
- **豆乳や豆腐の温度変化の影響の解析:** 豆乳や豆腐の温度による構造変化を定量化し、官能試験との関連性を検討する。
- **豆乳の凝固方法の影響評価:** にがりや酸による豆乳凝固がナノ構造形成に与える影響を調査し、条件の最適化を目指す。
- **XANES前処理影響の検証:** 真空乾燥などが化学状態に与える影響を評価し、生試料での測定手法を検討する。
- **食品ミネラルの多様性解析:** マグネシウムに加え、他のミネラルも解析し、多様性と役割を総合的に評価する。

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)
- 尾間由佳子(東北大学大学院農学研究科)
- NanoTerasuのスタッフのみなさま