

【口頭発表】

- HO-01 醤油醸造における原料分解の見える化
真岸 範浩 (ヒガシマル醤油(株))
- HO-02 小角散乱を用いたバイオマテリアル分析
中田 克 ((株)東レリサーチセンター)
- HO-03 ニューズバル放射光施設でのEUVリソグラフィー研究と放射光分析研究
原田 哲男 (兵庫県立大学高度産業科学技術研究所)
- HO-04 アモルファス炭素膜の構造解析の新しい展開
神田 一浩 (兵庫県立大学高度産業科学技術研究所)

醤油醸造における原料分解の見える化

ヒガシマル醤油(株) 眞岸 範浩、中垣 裕作、高輝度光科学研究センター 漆原 良昌、兵庫県立大学 籠島 靖、東北大学 日高 将文、高山 裕貴

はじめに: 醤油は大豆と小麦を主原料とし、麴菌や乳酸菌、酵母の働きにより、醤油特有の味わいや香りが醸成される。醤油醸造では蒸した大豆と炒って砕いた小麦を混合したものに麴菌を生育させて麴をつくり、麴は塩水と混合して諸味とし、諸味中では麴菌が生産した酵素により原料の分解が進むとともに、乳酸菌や酵母が発酵・熟成を行い、味や香気成分が生成される。醤油原料は麴菌の酵素による分解を受けるものの、原料の全てが分解され、液体成分が溶出し、醤油となるわけではなく、分解されなかった原料は固液分離(圧搾)により醤油粕として分離除去される。原料の分解、成分の溶出は醤油の品質を左右する重要な因子であるが、これまでは水分を含む諸味中の原料自体を解析することが困難であったため、諸味中の液体部の成分を分析することにより、原料の分解や成分の溶出を推測する間接的な解析を行ってきた。本研究では放射光 X 線 CT によるイメージングにより、諸味中の大豆の分解過程を解析した。

実験方法: 醤油の各製造工程(蒸煮、製麴、諸味初期、中期、後期)で大豆をサンプリングし、無処理および乾燥処理を行ったものを試料とした。乾燥処理は試料の構造を変化させないように、アルミホイルに包んだ状態で液体窒素で凍結し、真空乾燥により 2 時間乾燥させた。各試料の観察は大型放射光施設 SPring-8 兵庫県ビームライン BL08B2、BL24XU で行い、各試料は BL08B2、BL24XU での観察に合わせて、ドライアイス上でカットした。

各ビームラインの測定条件は以下の通りで行った。BL08B2:X 線エネルギー 15 keV、露光時間 0.08 sec、カメラ長 100 mm、BL24XU:X 線エネルギー 8 keV、露光時間 0.05-0.1 sec、カメラ長 10 mm。

結果: ①麴の観察 蒸煮大豆を BL24XU で観察すると、大豆の柵状細胞をはじめ、大豆の各構造を確認することができた。蒸煮大豆と麴を比較したところ、麴菌は大豆の柵状細胞の内側に入り込み、種皮と子葉部の間や子葉間の空隙を中心に大豆内部で増殖していることが分かった(図 1)。②諸味の観察: 諸味の熟成過程における大豆の変化を観察したところ、無処理試料では熟成が進むにつれて子葉部間を中心に吸収が少ない箇所が増加しており、麴菌が入り込んだ箇所から麴菌酵素による分解が進行していると考えられた(図 2A・B)。乾燥処理試料では初期・中期諸味の大豆で細胞内部のプロテインボディやオイルボディとみられる構造が観察できるが、後期諸味の大豆では観察されず、細胞も変形しており、麴菌酵素による分解を受けて成分が溶出したと推測された。また、柵状細胞は後期諸味の大豆においても構造が明確に確認でき、麴菌酵素では分解を受けにくいことがわかった(図2C)。以上の結果より、大豆は麴菌菌糸が入り込んだ箇所から徐々に分解されていくと考えられ、如何に子葉部まで麴菌菌糸を入りこませるかが原料分解に重要であることが示唆された。

謝辞: 本研究は「兵庫県成長産業育成のための研究開発支援事業」を活用して実施した。

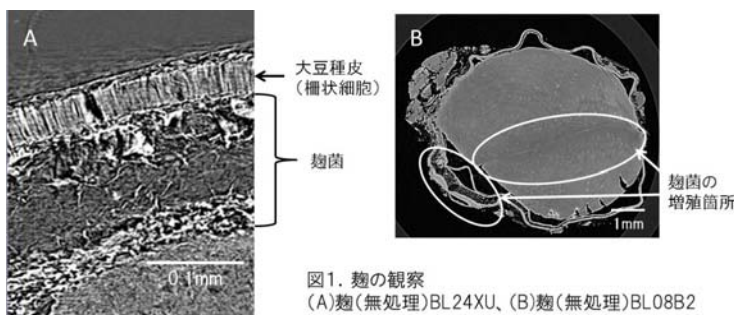


図1. 麴の観察
(A)麴(無処理)BL24XU、(B)麴(無処理)BL08B2

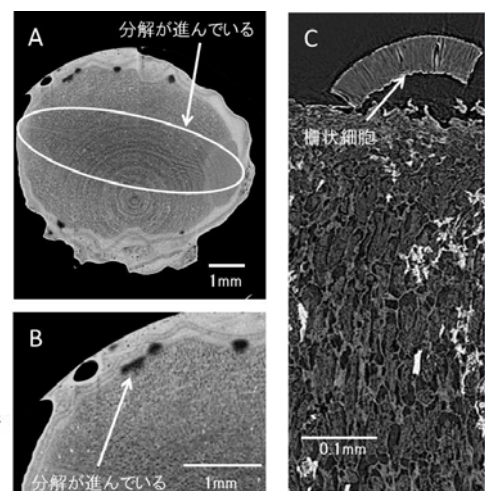


図2. 諸味の観察(後期諸味)
(A)後期諸味(無処理)BL08B2、(B)後期諸味(無処理)BL08B2、
(C)後期諸味(乾燥処理)BL24XU

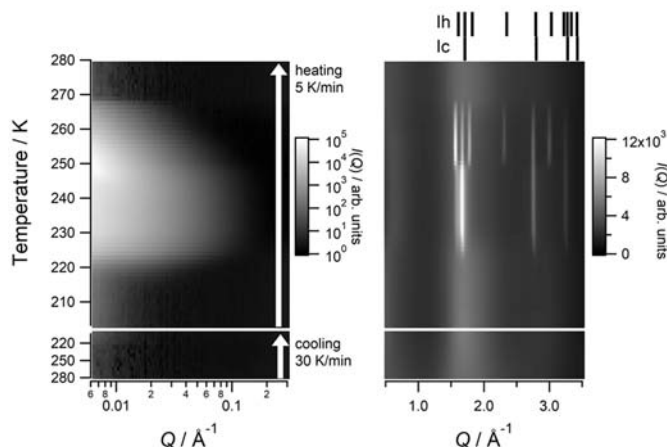
小角散乱を用いたバイオマテリアル分析

株式会社東レリサーチセンター 中田 克

はじめに: 多くの医療材料においてポリマーが用いられている。例えば、血液と直接接触する人工血管や人工腎臓では材料表面で血液中のタンパク質や細胞が付着・変性して血栓を形成する恐れがあり、これを抑制するため『生体適合性』ポリマーが用いられる。材料の生体適合性の発現には、材料表面の水分子、特に『中間水』と呼ばれる水が重要な役割を担っていることが示唆されており、ポリマーと相互作用した水分子のキャラクタリゼーションは中間水コンセプトに基づいた生体適合性材料の開発に重要な課題である。また、細胞機能に寄与する細胞内微細構造や、細胞を培養するための足場材となるハイドロゲルの物性に関連した構造は、再生医療分野で重要な知見となる。

これらのバイオマテリアルの構造解析にあたって、小角散乱は強力なアプローチである。本講演では、生体適合性ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP)の中間水、CHO 細胞の細胞外環境による微細構造への影響や、細胞足場材としてアルギン酸のゾルゲル転移について小角 X 線散乱を用いた研究例について報告する。

実験: PVP と水を 50wt% で混合した水溶液、CHO 細胞を PBS 溶液に懸濁した溶液、およびアルギン酸ナトリウム水溶液に EDTA-Ca/グルコノデルタラクトンを添加した溶液について、それぞれ小角 X 線散乱を行った。測定は BL08B2 で実施し、波長 0.1 nm、カメラ長 ~2 m の X 線を用いた。なお、PVP 水溶液では、リンカム加熱冷却ステージを用いて、20 ~ -70°C における冷却-昇温過程の小角/広角 X 線散乱測定を行った。



結果: 50wt%PVP 水溶液の冷却から昇温過程の小角/広角 X 線散乱プロファイルの温度依存性を図に示す。広角散乱の結果から冷却時には氷が形成せず、昇温時に氷が形成、すなわち『低温結晶化』することがわかった。なお、低温結晶化は中間水の特徴付ける現象であり、この現象の理解は中間水のキャラクタリゼーションに重要な知見である。また、氷の形成初期は立方晶氷(lc)が形成され、その後の昇温で立方晶氷(lh)に転移することが明らかになった。さらに氷の形成にともない、小角散乱でも急激な散乱強度の変化が認められ、氷形成の直前に PVP と水の相分離が成長することや、4 nm 程度の立方晶氷の数が飽和したところで巨大な立方晶氷に転移することが示唆された。同様の冷却~昇温過程について中性子全散乱を用いた水和の局所構造解析を行ったところ、冷却時に氷形成には至らないものの、局所的な水素結合の秩序化が起きていることを確認しており、この局所的な水素結合秩序構造が低温結晶化における氷の核となっていることが示唆された。

細胞については、小角 X 線散乱によってさまざまな微細構造を検出することができ、それらの構造の浸透圧応答を調べた。また、アルギン酸のゾルゲルでは、水溶液における凝集構造からゲルでのフィブリル構造への構造転移を観測し、粘弾性や NMR 分光と併せてゾルゲル転移メカニズムを明らかにした。

NewSUBARU

ニュースバル放射光施設でのEUVリソグラフィー研究と放射光分析研究

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所 原田哲男

1. ニュースバル放射光施設の概要

ニュースバル放射光施設は兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所が運営している放射光施設であり、蓄積エネルギーは 1.0 GeV トップアップ運転と 1.5 GeV Decay 運転である。1.0 GeV では光子エネルギー 3 keV 程度までが効率よく利用でき、1.5 GeV 運転では **11 keV 程度まで効率よく利用できる**。蓄積電流値はトップアップ運転で 350 mA、Decay 運転では 400 mA から運転開始で利用終了時の 21 時で半分程度まで減少する。蓄積エネルギーとのバランスから、54 mm 周期のアンジュレータでは 1.0 GeV 運転で **波長 13.5 nm の EUV 強度が非常に強く**、1 次光にて計算上は 6×10^{16} photons/s @ 2% バンド幅 (0.9 W @ 2% バンド幅) の非常に強い出力が得られる。高強度の EUV や偏向電磁石からの安定した EUV 出力を利用した精密計測など、**EUV リソグラフィー研究**を進めている。テンダーX線領域や炭素や酸素の軟X線利用では、強すぎる放射光は光学素子のダメージや汚染につながるが、ニュースバルの蓄積エネルギーはそこまで高くないためダメージが少なく利用可能である。そのため、テンダー領域ではシリコンや硫黄の K 吸収端での電池の分析などの**放射光分析**を進めている。また、炭素領域の分析では DLC や半導体材料など幅広い材料の分析が進められている。加速器研究ではレーザーコンプトン散乱ガンマ線や、単一サイクル自由電子レーザーの発振、世界唯一の逆偏向電磁石を利用した研究など、**革新的な放射光光源開発**を進めています。

2. EUVリソグラフィー研究

2019 年から先端半導体の量産には EUV リソグラフィーが利用されはじめ、EUV 関連企業によるレジストやマスク材料、光学素子の開発が非常に活発である。ニュースバルでは 2000 年の供用開始前から、産業界の要望に応えながら、測定装置やクリーンルーム、電子顕微鏡などの環境整備を進めており、2010 年には「**EUV リソグラフィー研究開発センター**」を設置した。そのため、現在では**レジスト分析**では、感度・アウトガス・解像度・凝集構造・相分離構造・吸収係数・電子放出量など多角的に評価しており、**マスク材料分析**では反射波長スペクトル・光学定数・水素環境での耐久性・アウトガス・ペリクル透過率・ペリクル散乱・ペリクル耐久性などを評価している。将来のさらなる微細化のため、**波長 6.7 nm の Beyond EUV リソグラフィー**用の測定環境も整備しており、最も重要な反射多層膜の開発も進めている。このように EUV リソグラフィーの研究開発拠点として、産業界の研究開発・製品開発・製品検査など**社会実装へ大きく貢献**している。

3. 放射光分析研究

ニュースバルでは**軟X線から硬X線(0.05~11 keV)**を用いた**X線吸収分光**のほか、**軟X線共鳴散乱**、**軟X線共鳴反射率**、高強度軟X線を用いた**光電子分光**と**光電子顕微鏡**分析が利用可能です。**DLC** 材料、**半導体**レジストや**燃料電池**、メタネーション**触媒**、次世代型**蓄電池**のほか、様々な産業用実材料の解析に用いられています。例えば吸収分光では炭素や酸素などの**軽元素**や**遷移金属**など、産業用実材料に含有する様々な元素の化学状態分析が可能です。蓄電池や水素関連デバイス中の軽元素・遷移金属の**動作中解析**技術や**電極反応解析**など独自開発技術によるオンライン解析も実施しています。光電子顕微鏡は数 10 nm の空間分解能で電子状態を元素選択的に分析できるツールです。空間結像型であるためデータのスループット製が高く、産業・学術両分野において応用材料研究に幅広く利用されている。ニュースバルでは大型放射光施設での分析が難しい**軽元素の吸収端領域で威力を発揮**します。放射光分析のサポート体制として、2016 年に「**放射光先端分析研究センター**」を設置し、ニュースバル全体で放射光分析に取り組んでいます。

アモルファス炭素膜の構造解析の新しい展開

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 神田 一浩

はじめに: アモルファス状の炭素膜はダイヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon: DLC)膜と呼ばれており、高硬度や低摩擦係数、生体親和性、ガスバリア性など様々な有用な性質を持つため、機械産業、自動車産業、医療産業、食品産業などの広い分野で用いられ、次々と新しい DLC 膜が開発されてきた。しかし、その構造がアモルファスであるために標準的な評価方法がなく、膜の分類もされていなかったために、知的財産権の保護が困難であった。DLC 膜の構造を原子レベルで考えるとダイヤモンド構造に対応する sp^3 混成軌道を持つ炭素原子とグラファイト構造に対応する sp^2 混成軌道を持つ炭素原子が混ざり合っており、DLC 薄膜の特性にはこの sp^2 混成原子と sp^3 混成原子の存在比が大きく関わっていると考えられるが、有効な評価手法が存在しなかった。筆者らのグループでは C K 端 XANES により決定した sp^2/sp^3 比が硬度とニアな関係があることを示し、 sp^2/sp^3 比の定量的な評価が可能であることを示した[1]。この結果は経済省の国際標準化事業の目に止まり、DLC 膜の ISO 規格制定[2]に採用された。現在も国際標準化事業は継続中で DLC 膜に関する様々な ISO 規格を提案している。

第 3 元素含有 DLC 膜の構造解析: 上記の様子に優れた物性を持つ DLC 膜であるが、近年、産業分野の広い用途拡大に応じて更なる様々な機能特性が要求されるようになった。この要求に応えるために、炭素と水素から構成される DLC 膜に第 3 元素を添加する膜の開発が進んでいる。具体例を挙げれば、撥水性を向上させるために F を、油中での低摩擦係数を実現するために W, Cr, Ti などを添加した DLC 膜などが市場に投入されている。第 3 元素を含む DLC 膜の構造解析には炭素側からの情報と第 3 元素側からの測定を合わせた構造解析が必要とされる。第 3 元素含有 DLC 膜の中でも、Si 含有 DLC 膜は耐熱性・抗酸化性に優れ、一番利用例が多い。図 1 a) に BL05C で測定した Si K 端 XANES、b) に BL09A で測定した C K 端 XANES の膜中 Si 濃度依存性を示す。Si K 端 XANES スペクトルでは膜中 Si 濃度に関わらず、ほとんどスペクトルプロファイルに変化は現れなかった。EXAFS 振動解析では Si の第 1 近接原子が C であり、濃度の上昇に伴い、わずかに核間距離が減少していることが判明した。C K 吸収端 XANES スペクトルには明らかな Si 濃度依存性が観測された。285 eV の $1s \rightarrow \pi^*$ ピークの強度減少は Si 濃度の増加にしたがい、C=C 結合が減少していることを示している。さらに 290-300 eV のブロードバンドのバンド幅が減少するなど、Si 濃度の増加は Si よりも C の電子状態に影響が多いことが明らかになった。

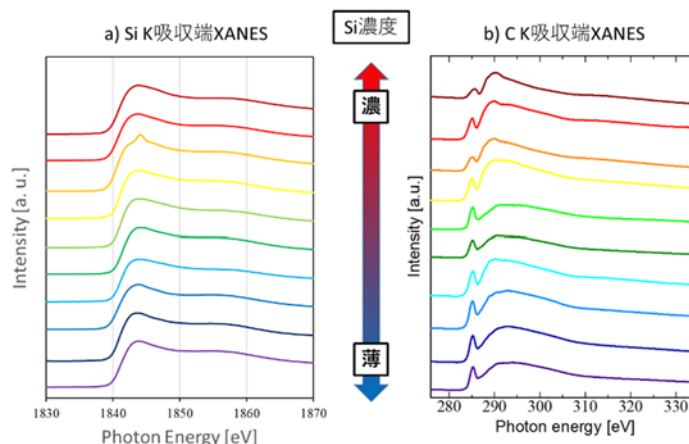


図1 a) Si K 吸収端 XANES, b) C K 吸収端 XANES

他の量子ビームとの併用による Totally viewed structural analysis: 水素は多くの DLC 膜に含まれ、硬度・摩擦係数・絶縁性など多くの物性に影響を与える。また、DLC 膜中の自由体積も硬度・ガスバリア性・貯蔵能など多くの物性に関連している。そこで、DLC 膜中の水素に関しては高エネルギーイオンビームを用いた弾性反跳検出分析(ERDA)、自由体積に関しては低速陽電子ビームを用いた陽電子消滅分光法(PAS)を用いて、X 線吸収分光法と組み合わせて DLC 膜のすべての構造因子を明らかにする Totally viewed structural analysis を提唱している。本手法を用いて、軟 X 線照射による高水素化 DLC 膜の改質で水素脱離により自由体積周辺の化学環境が変化する過程を明らかにした。

参考文献 [1] K. Kanda, T. Kitagawa, Y. Shimizugawa, Y. Haruyama, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 4295-4298.

[2] Carbon Based Films—Classification and Designations ISO 20523: 2017, ISO, Vernier: Geneva, Switzerland.