

放射光活用事例と測定手法の概要

KC宮城及び仙台市トライアルユース事業でのFS研究における事例集



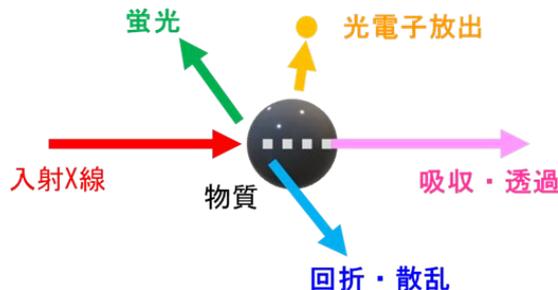
A-Sync 広報・教育部門
ナノテラス利用者委員会
金子 淳

【放射光とは】

中野俊樹 著、SUNATEC e-Magazine、vol.201、2022年12月号より引用



放射光は物質と「吸収」「散乱」「放出」のいずれかのプロセスで相互作用し、それぞれ以下の手法で検出できる。



放射光(シンクロトロン軌道放射光)

初期:タンパク質結晶構造解析



硬X線領域(0.2 nm~1 pm、数keV以上)

(タンダーX線 境界領域 数keV)

軟X線領域(10~0.2 nm 数十~数keV)

フォトンファクトリー(高エネ研)、Spring-8(理研)

SAGA-LS(九州シンクロトロン光研究セ)

結晶構造解析、タンパク質溶液散乱、

時分割実験、X-線イメージング



次世代放射光

1) 吸収: **X線吸収微細構造(XAFS)**、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)、軟/硬X線顕微鏡(走査型透過X線顕微鏡、STXM)、**X線コンピュータ断層撮影法(XRCT)**

2) 散乱: X線回折(XRD)、タンパク質X線結晶構造解析(PX)、**X線小角散乱(SAXS)**

3) 二次粒子放出: X線光電子分光法(XPS)、**X線蛍光分光法(XRF)**

赤字の測定法は生体物質や食品等のソフトマテリアルを対象とした測定で多用されている。

X線結晶構造解析

比較的大量の純粋なタンパク質の結晶を得る



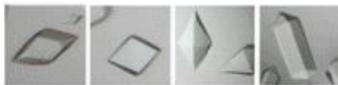
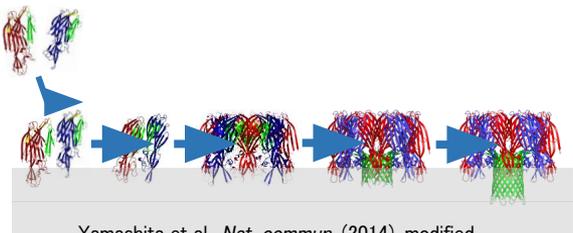
規則正しく並んだ多数の同一分子がつくる反復構造に照射したX線が作る回折点を測定



フーリエ変換により、分子構造(電子密度)を計算



コンピュータによる可視化

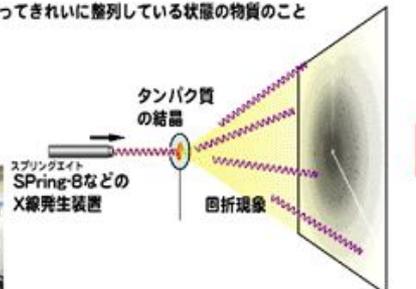


タンパク質の結晶

結晶とは、分子が一定の規則に従ってきれいに整列している状態の物質のこと



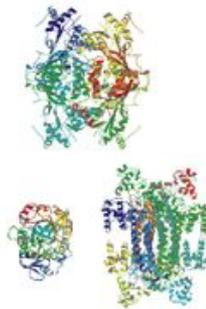
SPring-8のBL26B2ビームライン



結晶にX線を当てると回折という現象が起こり、X線がいろいろな方向に曲がる。その結果、背後の感光版に点の模様ができる。



コンピュータによって点の模様を解析する

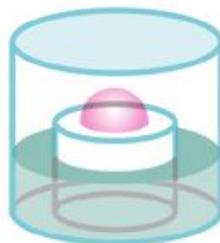


タンパク質の立体構造

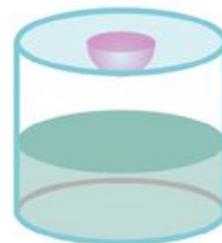
図1 X線結晶構造解析の概略



マイクロバッチ法



シットイングドロップ
蒸気拡散法



ハンギングドロップ
蒸気拡散法

X線小角散乱法 (Small-Angle X-ray Scattering; SAXS)

- ①超小角散乱法(USAXS)を含め、1~1,000 nmの構造を測定可能
- ②合成・生体高分子や分子会合体のサイズ, 形状、距離情報変えられる
- ③金属やゲル, 濃厚溶液, 希薄溶液などをそのまま測定可能
- ④スナップショットではなく系全体の平均構造情報を評価可能
- ⑤非破壊で測定が可能

佐藤ら、化学と生物 55(4), 249-255(2017)より、抜粋

結晶化は不要

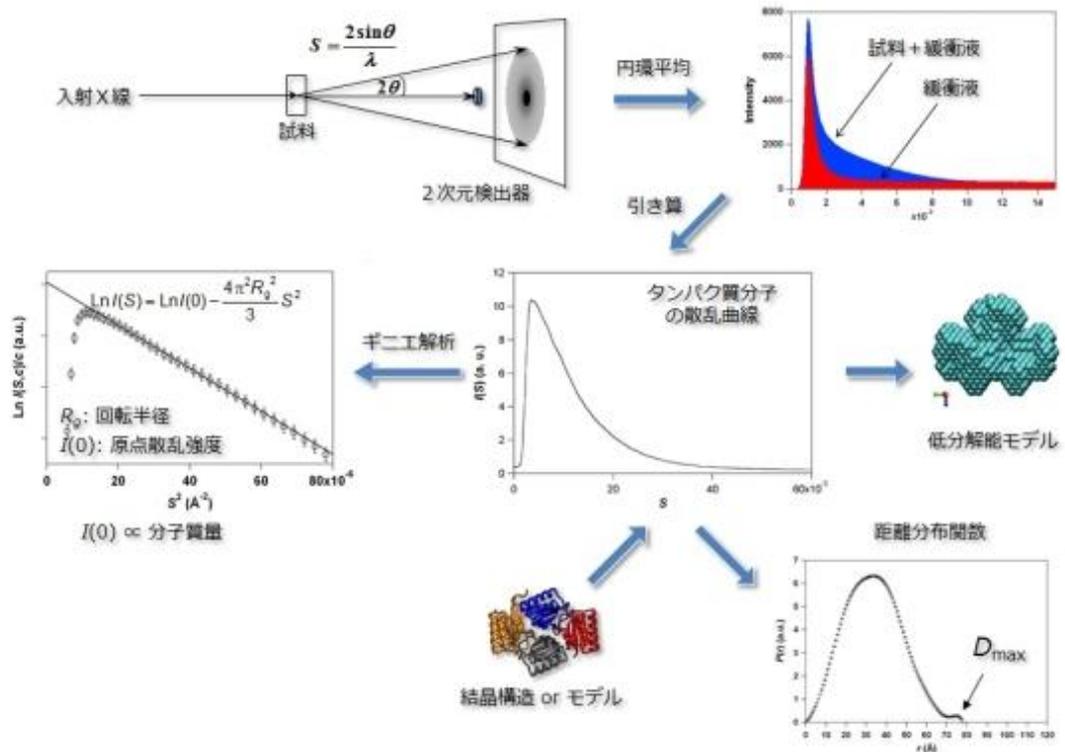
水溶液中のタンパク質分子に照射したX線が分子と相互作用して生じる散乱X線を検出

散乱X線強度の角度分布を解析することにより分子の形状を推測

結晶構造解析より分解能は低い、より生理的な環境下で分子の形を調べることも可能

形状の時間変化をリアルタイムで追跡することが可能

生体高分子のX線溶液散乱

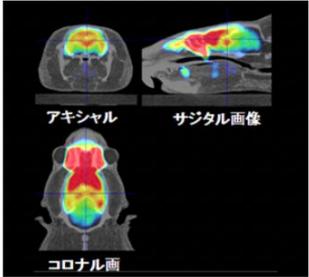


X線CT (computed tomography)

CT: コンピュータで情報を処理して画像を構成する技術

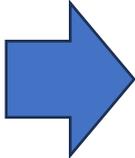
医療用X線CT

空間分解能 1 mm程度



FDG-PET画像とCT画像の重ね合わせ例

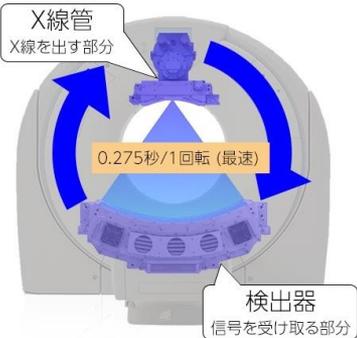
東北大先端量子ビーム
科学研究センター(RARIS)
青葉山事業所(旧CYRIC)



放射光X線CT { X線マイクロCT: 空間分解能 1 μm
X線ナノCT: 空間分解能 10 nm オーダー

観測法 { 走査型X線顕微鏡
結像型X線顕微鏡

手段 { 吸収
位相差
蛍光X線



Canon ホームページ

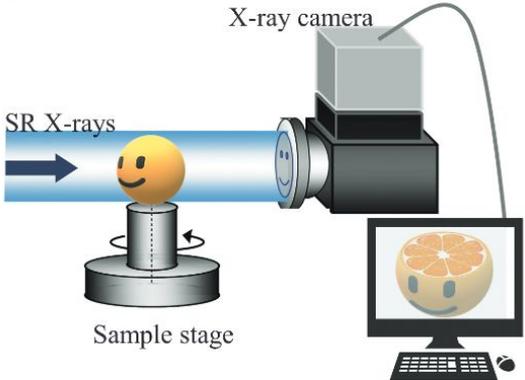


図1 放射光 X 線マイクロ CT 装置の模式図. (オンラインカラー)

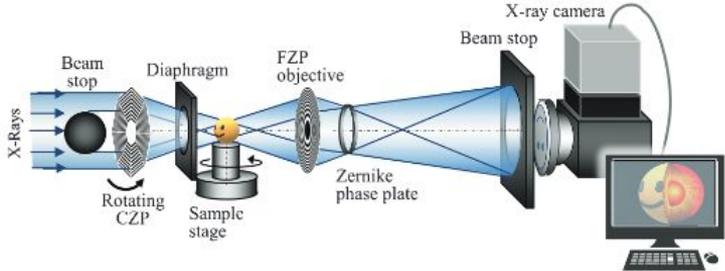


図2 X線顕微鏡光学系を利用したX線ナノCT装置の模式図. (オンラインカラー)

Spring-8 BL14B の使用例 1

3.8-72keV (テンダーX線～硬X線)

冷凍水産物

X線CT (1 Å = 12.39 keV)

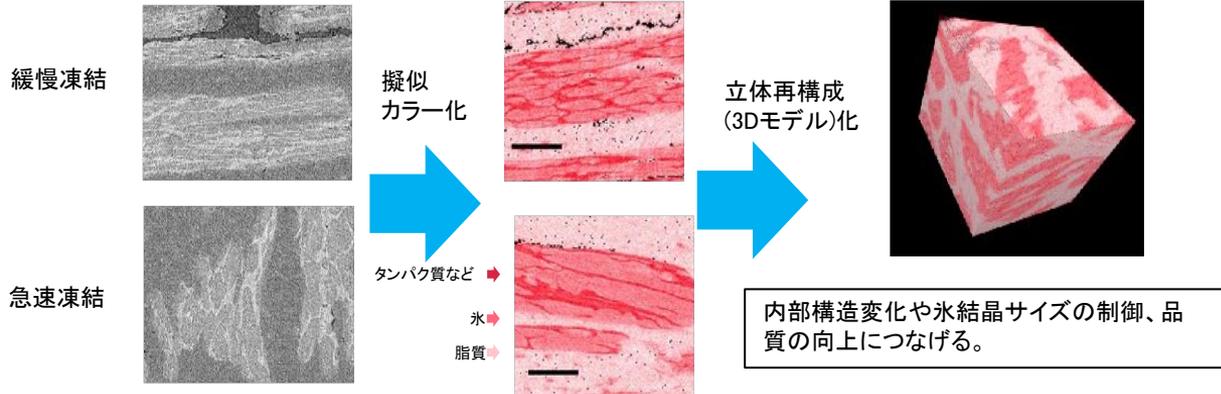
サンプル: 冷凍マグロの大トロ
液体窒素で凍結した状態で測定

凍結組織の非破壊的リアルタイム観察

共同研究

マルセ秋山商店
(宮城県石巻市)

仙台市トライアルユース令和元年度



乾燥ワカメ

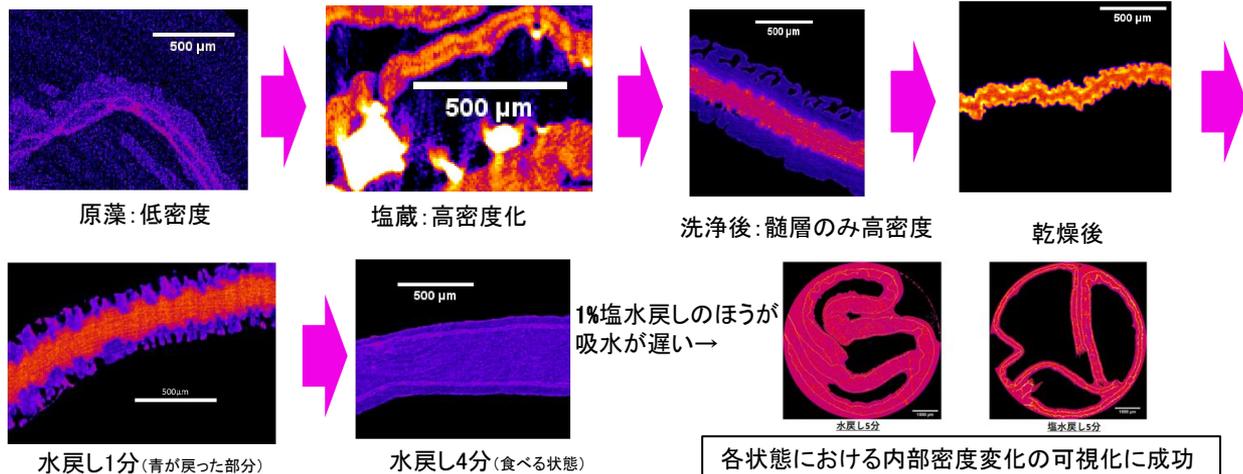
X線CT (12.4 keV)

乾燥ワカメの吸水膨潤機構
の解析: 内部密度の可視化

共同研究

理研食品株式会社
(宮城県多賀城市)

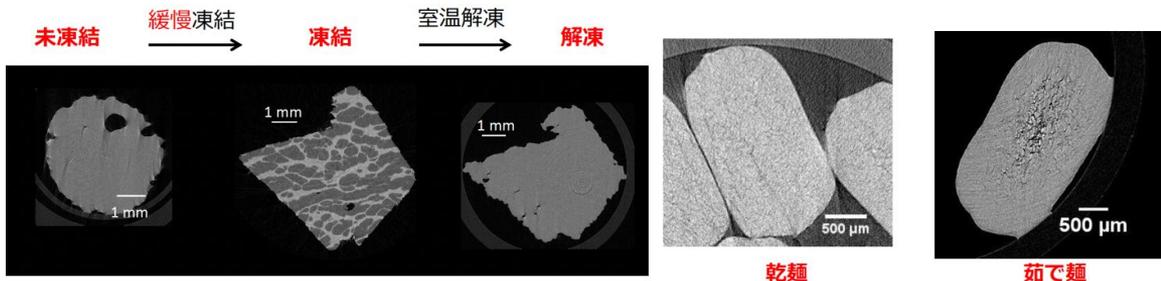
仙台市トライアルユース令和3年度



Spring-8 BL14B の使用例 2

かまぼこうどん X線CT (1 Å = 12.39 keV)

内部構造の差の可視化に成功。
3次元データから均一性・不均一性の定量的
評価ができる可能性を示唆。



共同研究

(株)東北アグリサイエンスイノベーション
(宮城県仙台市)

仙台市トライアルユース令和2年度



麺の画像解析法を活用

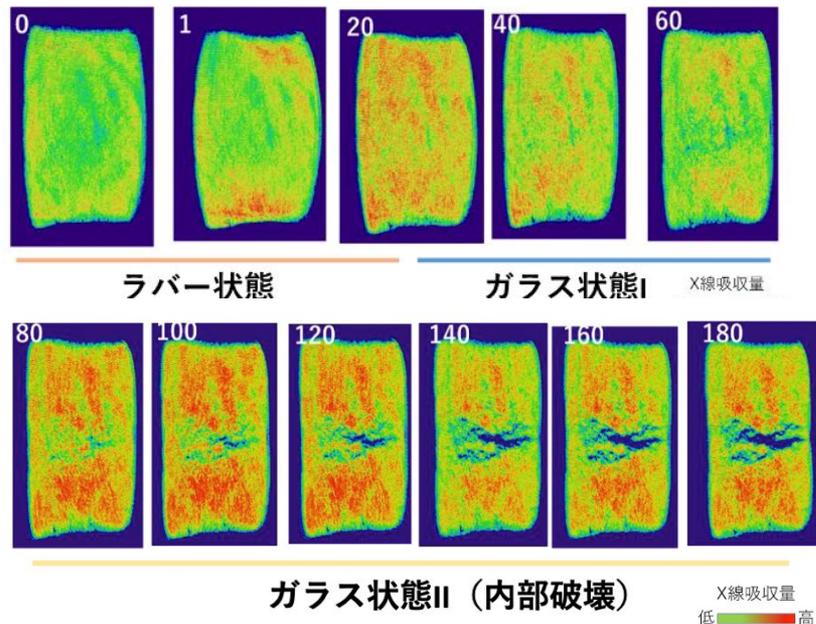
うどん 単色X線CT → コントラストの理論的解釈可能

サンプルステージ上で麺を乾燥、掲示的に測定
乾麺の製造時の密度変化や水分変化を可視化

共同研究

はたけなか製麺(株)
(宮城県白石市)

仙台市トライアルユース令和3年度



SPring-8 : BL24XU

(一次光: 10 keV)

粉末魚油の内部構造

ゼラチンで包摂や粉末魚油
内部構造の変化を可視化

10 keVで**結像型X線CT**(上)
→三次元イメージング

マイクロームで10 μ m程度の試料調制
8 keV、直径4 μ mのコヒーレントX線で**二次元走査**
→**タイコグラフィ*** (中) →二次元イメージング

共同研究

青葉化成(株)
(宮城県仙台市)

*試料の回折強度パターンに「位相回復
計算」を実行して試料像を再構成(XPG)

仙台市トライアルユース令和3年度

SPring-8 : BL47XU

(5.9 - 18.9 keV)

米糠の熱処理による変化 **結像型マイクロX線CT** (15 keV)

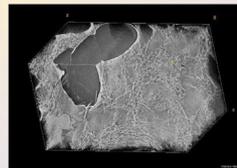
米糠の熱処理による「オイルボディ」の変化を可視化、
オイルボディの破壊と搾油効率の関係を解析

共同研究

三和油脂(株)
(山形県天童市)

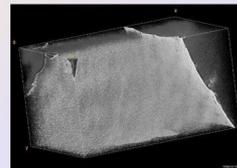
仙台市トライアルユース令和3年度

Sample1: 1 μ mに乳化した粉末魚油



酵素架橋ゼラチンが複雑に絡み合い、
間に油滴が包摂されていると推測された

Sample2: 0.1 μ mに乳化した粉末魚油

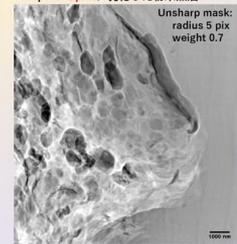


全体が均一になっている様子が推測された

※粉末の一部を切り取りVolume Viewerで3D構成した

タイコグラフィ測定結果 (X線エネルギー: 8 keV)

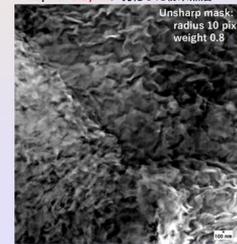
Sample1: 1 μ mに乳化した粉末魚油



位相シフト(radian) (19.5 sample)

-0.36 0.68

Sample2: 0.1 μ mに乳化した粉末魚油

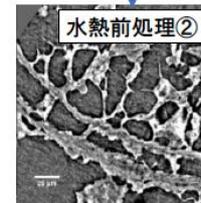
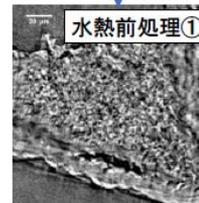
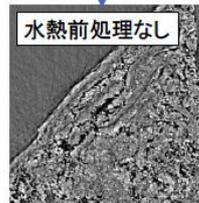


位相シフト(radian) (19.5 sample)

-0.63 0.29

米ぬかと水の割合	収率
水熱前処理なし	30%
水熱前処理① 1:10	35%
水熱前処理② 2:5	45%

生米ぬか

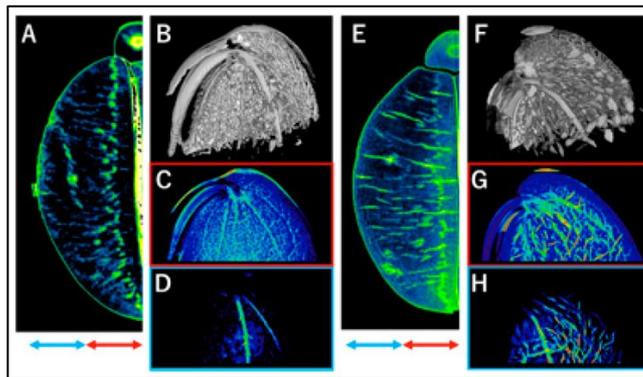


SPring-8:BL20B2

エダマメ (28.9 keV)

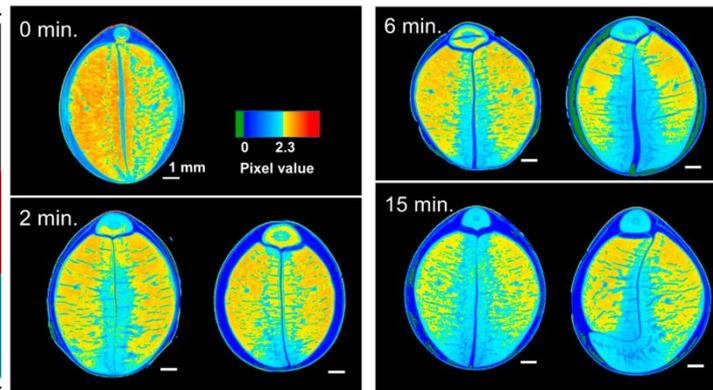
X線位相差CT

内部構造の非破壊解析
で美味しさを見える化



茹でる前

茹でた後



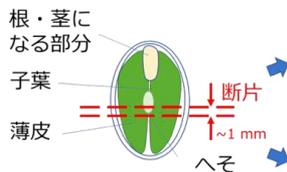
茹で時間による内部密度変化を可視化

SPring-8:BL19B2

(5~72 keV)

X線小角散乱(SAXS) (18 keV)

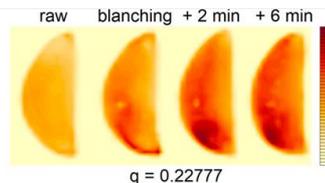
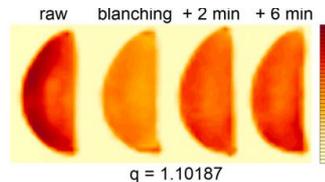
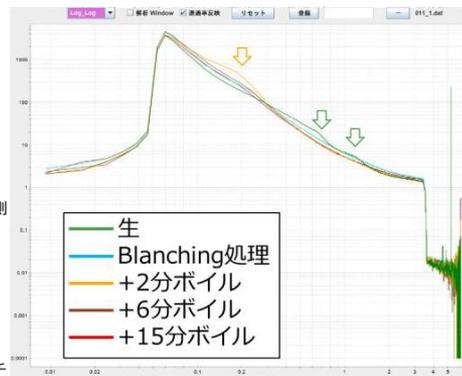
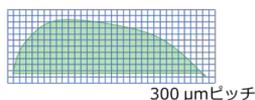
約1mm厚スライスをSAXS
解析、さらにマッピング測定
により散乱光の分布を
可視化



1シフト目: ポイント測定



2シフト目: マッピング測定



共同研究

仙台農業協同組合
(宮城県仙台市)

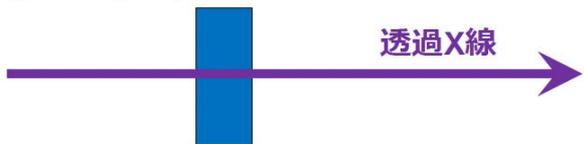
仙台市トライアルユース令和元年、2年度

テクスチャーと関わる可能性の高い、タンパク質・油脂・炭水化物の高次構造が茹でることによって消失/出現する(変化)を可視化できる

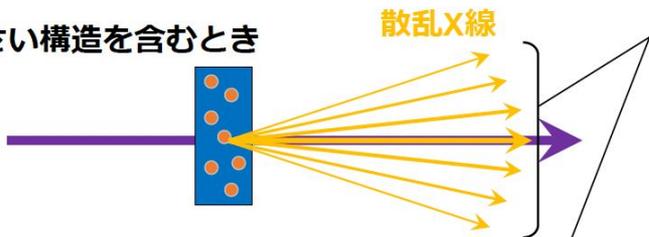
X線散乱

試料にX線を照射すると、試料内部の不均一構造（フィラー、相分離、空孔など）を反映した**散乱X線**が発生する

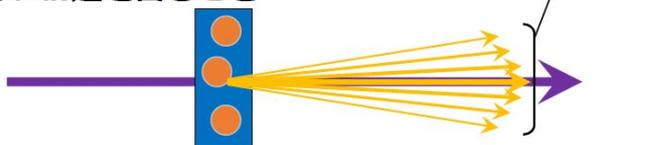
試料が一様なとき



小さい構造を含むとき



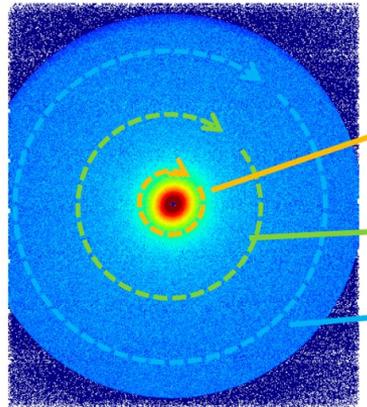
大きい構造を含むとき



大きい構造であるほど、**散乱X線の広がり角が小さくなる**
また、形状・サイズ分布・濃度によっても角度依存性が変化する

**散乱X線の角度依存性から
試料内部の構造情報がわかる**

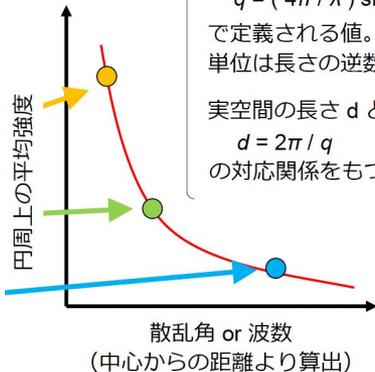
二次元生データ



円環平均をとる
横軸: 散乱角(2θ) or 波数(q)
縦軸: 散乱強度

使用したX線の波長

波数とは...
 $q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta)$
で定義される値。
単位は長さの逆数。
実空間の長さ d とは
 $d = 2\pi / q$
の対応関係をもつ。



X線吸収微細構造 (XAFS)

結晶のような周期的構造をとらない微細粒子



結晶構造: X線回折(XRD)不可
分子構造: 電子顕微鏡では不明

X線の吸収に伴い測定対象原子から飛び出した電子が、周辺原子によって散乱・干渉



X線吸収スペクトルに反映

XAFS(ザフス)スペクトル

XANES X線吸収端近傍構造

EXAFS 広域X線吸収微細構造

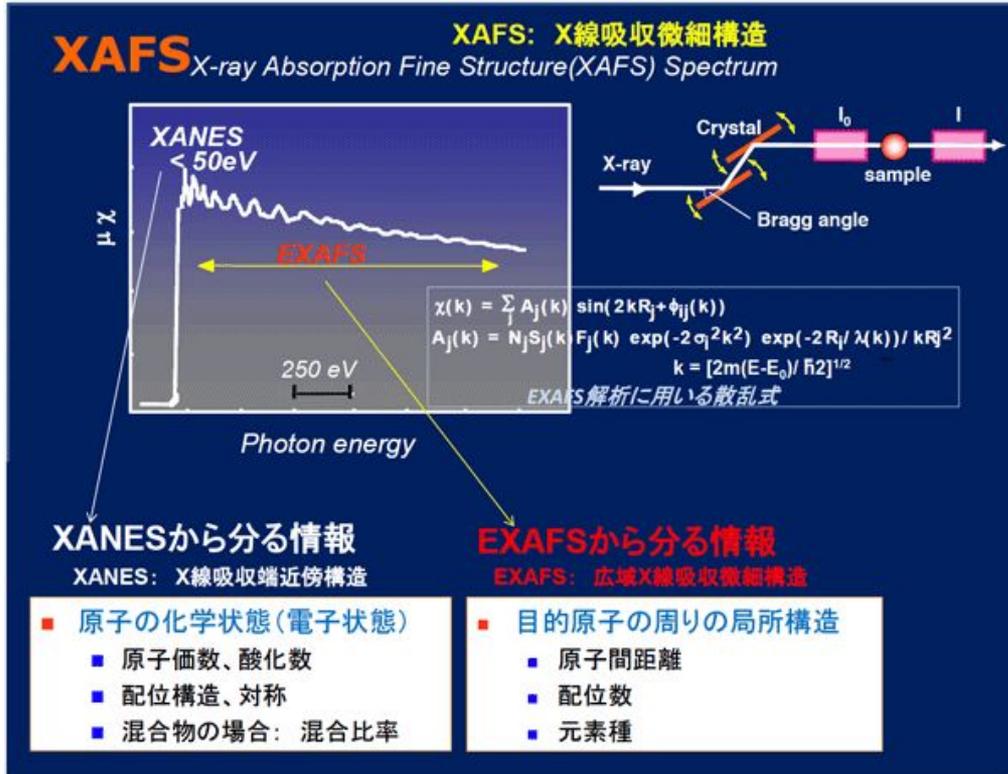
測定対象原子

硬X線 Pより重い元素(K吸収端の場合)

軟X線 Pより軽い元素

P, S, Mn, FeなどのL殻: 軟X線より豊富な情報

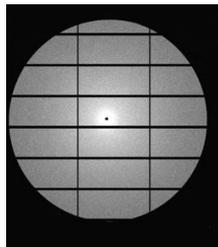
Li, B, C, N, OなどのK殻: 軟X線でしか測れない



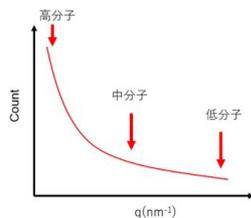
Spring-8 BL36XUのウェブページより

ゼリー X線小角散乱 (SAXS)
超小角散乱 (USAXS)
(18 keV)

ゲル状のゼラチンの
分子量分布の解析



データ



SAXS (加工状態の違い)

共同研究 ゼライス株式会社
(宮城県多賀城市)

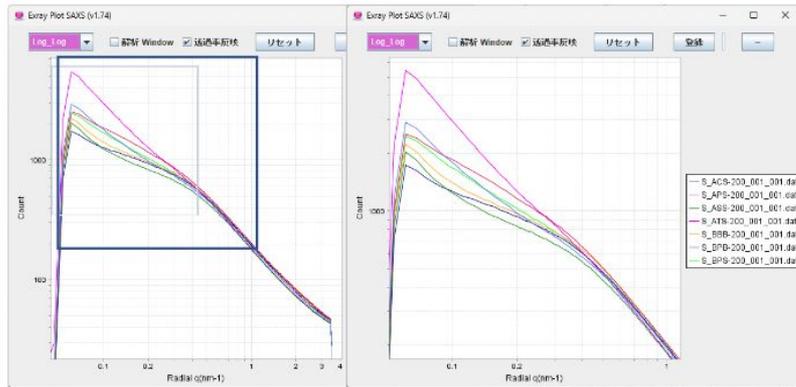
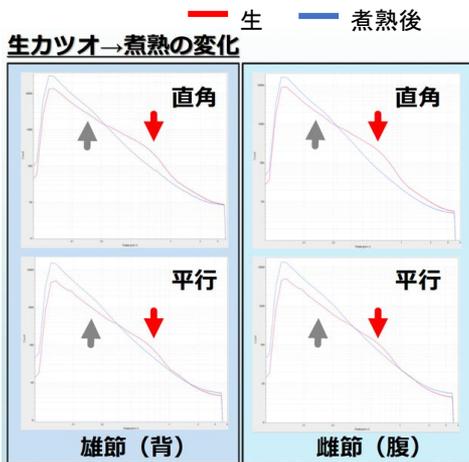
仙台市トライアルユース令和3年度

鯉節 X線小角散乱 (SAXS)
超小角散乱 (USAXS)
(0.6889 Å=18 keV)

鯉節の硬化(ガラス化)から
加熱や加水による軟化へ
変化する機構の解析

共同研究 阿部亀商店
(宮城県塩竈市)

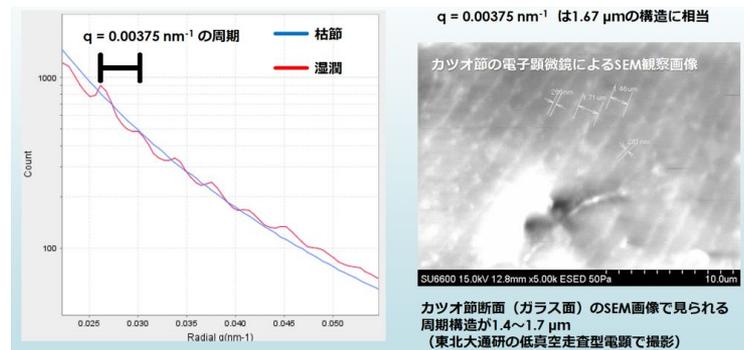
仙台市トライアルユース令和2年度



散乱X線強度

中心からの距離

USAXS (水戻しの影響)



乾燥時: 非晶質ガラス 湿潤時: 周期構造
加工状態によってピーク位置が変化

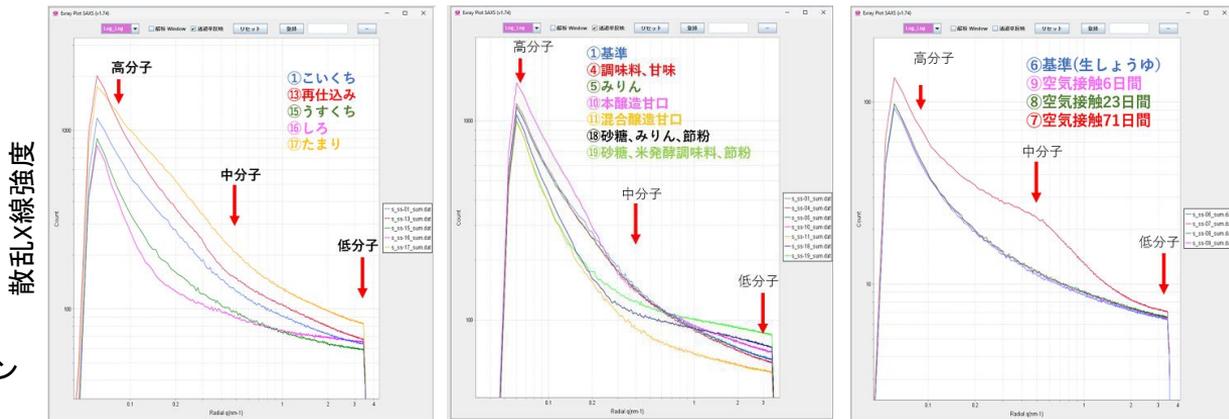
SPring-8: BL19B2

飲料(液体)

X線小角散乱 (SAXS)
超小角散乱 (USAXS) (18 keV)

共同研究 (株)東北アグリサイエンスイノベーション
(宮城県仙台市)

仙台市トライアルユース令和4年度



醤油、調味料(SAXS) 製造方法、添加物、貯蔵期間で散乱が異なり、味や風味も異なる

SAGA-LS: BL11

(2.1keV ~ 23keV)

ニンニク臭(気体)

XAFS(ザフス)スペクトル

(2.5 keV前後で測定)

食品に含まれる濃度のイオウ化合物
の硫黄の状態の違いを検出

XANES (X ray Absorption Near Edge Structure)
ゼーンズ 吸収端極近傍の吸収スペクトル

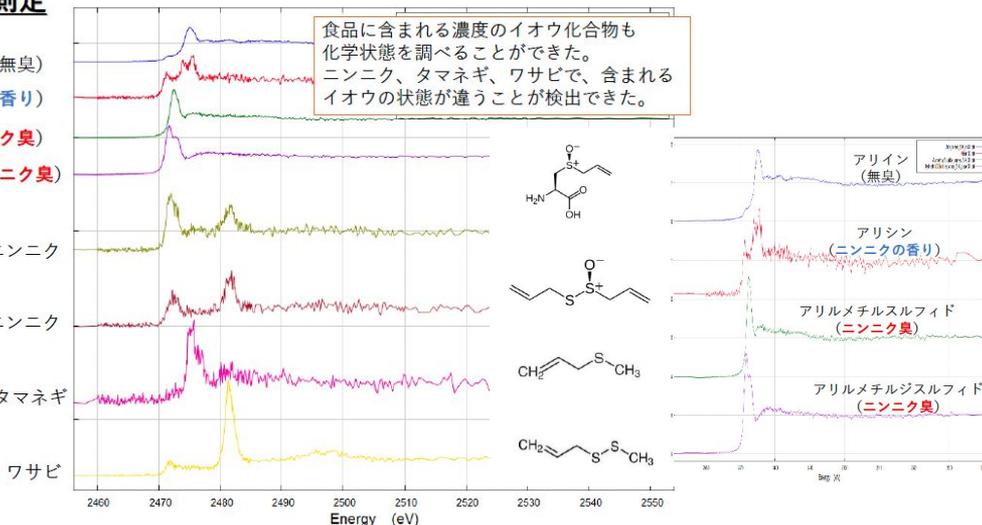
共同研究 会津天宝醸造株式会社
(福島県会津若松市)

仙台市トライアルユース令和4年度

測定結果③ 食品の測定

アリイン (無臭)
アリシン (ニンニクの香り)
アリルメチルスルフィド (ニンニク臭)
アリルメチルジスルフィド (ニンニク臭)
スライスニンニク
チューブニンニク
スライスタマネギ
ワサビ

食品に含まれる濃度のイオウ化合物も
化学状態を調べることができた。
ニンニク、タマネギ、ワサビで、含まれる
イオウの状態が違うことが検出できた。



仙台市トライアルユース事業

https://www.city.sendai.jp/renkesuishin/jigyosha/kezai/sangaku/housyakou_trial-use.html

仙台市トライアルユース事業

事業の目的

本市では、仙台・東北の事業者が、令和6年度から本格運用を開始した3GeV高輝度放射光施設「NanoTerasu（ナノテラス）」の活用によりイノベーションや付加価値の創出につなげ、地域経済への波及効果を生み出す「光イノベーション都市」の実現を目指しています。

本事業は、既存放射光施設を活用した多種多様な事例を創出し、その事例を活用した普及啓発を行うことで、放射光施設の産業利用可能性を認識してもらい、ナノテラス稼働後の積極的な活用に繋げていくことを目的として令和元年度から開始しました。

令和6年度からは、ナノテラスが稼働し始めたため、ナノテラスを活用したトライアルユース事業を始めました。

令和6年度仙台市NanoTerasuトライアルユース事業の受託者を募集します

公募概要はこちら

[令和6年度仙台市NanoTerasuトライアルユース事業](#)

過年度のトライアルユース事例

令和4年度

令和3年度

令和2年度

令和元年度

それぞれの事例の詳細は仙台市トライアルユース事業のホームページから報告書・発表資料として閲覧できます。

令和4年度事業

受託者一覧

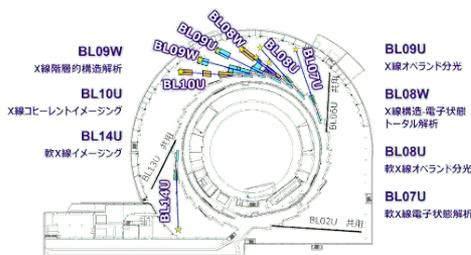
受託者	提案概要	報告書	発表資料
会津天宝醸造株式会社 (福島県会津若松市)	自社で開発した食後消臭液を加えたニンニクペーストについて、ニンニクの香りを維持したまま、食後に発生する悪臭を抑えることのできるメカニズムを解明するため、同ペーストにおける成分の変化を分析する。	PDF 報告書 (PDF : 1,613KB)	PDF 発表資料 (PDF : 2,644KB)
河野光学レンズ株式会社 秋田工場 (秋田県横手市)	光学レンズの性能に直結する反射防止膜について、自社技術を評価するため、製膜時に発生する屈折率の変動要因を探る。	PDF 報告書 (PDF : 1,986KB)	PDF 発表資料 (前半) (PDF : 6,147KB) PDF 発表資料 (後半) (PDF : 8,110KB)
東成エレクトロビーム株式会社 (東京都西多摩郡)	射出成形金型の汚れをレーザー照射によって除去できる、自社で開発したレーザー洗浄機において、メッキ処理された金型に照射した際に発生する微細なしわの原因を解明する。	PDF 報告書 (PDF : 1,411KB)	PDF 発表資料 (PDF : 3,319KB)

コアリション ビームライン



ビームライン概要

<https://www.qst.go.jp/uploaded/attachment/26729.pdf>



共用ビームライン

- BL07U:軟X線電子状態解析
共鳴軟X線非弾性散乱(RIXS)、軟X線吸収分光 (XAS)、
ナノX線光電子分光 (NanoESCA)
- BL08U:軟X線オペランド分光
雰囲気(軟X線)光電子分光 (AP-XPS)、高分解能(軟X線)光電子分光
(XPS)
汎用型nm~ μm 集光軟X線分光、(軟X線)吸収端近傍微細構造 (NEXAFS)
インフォマティクス・ロボット制御
- BL08W:構造解析
X線吸収微細構造(XAFS)、小角X線散乱(SAXS)/広角X線散乱(WAXD)
- BL09U:X線オペランド分光
硬X線光電子分光(HAXPES)
- BL09W:階層構造
白色X線4DCT(サブミリ秒)、白色X線イメージング(マイクロ秒)
単色X線CT、単色X線イメージング、分散型XAFS、分散型SXRD
- BL010U:X線コヒーレントイメージング
コヒーレント回折イメージング (CDI)、X線吸収微細構造(XAFS)、
走査型蛍光X線顕微鏡 (SXFEM)、X線光子相関分析(XPCS)
- BL14U:軟X線イメージング
軟X線イメージング (SXM, STXM)、軟X線吸収分光 (XAS)
軟X線磁気円二色性分光 (XMCD)
- BL02U:軟X線超高分解能共鳴非弾性散乱
- BL06U:軟X線ナノ光電子分光
- BL13U:軟X線ナノ吸収分光