

2014A1577

BL46XU

食品中の油脂結晶構造マイクロ分布評価を目的とした
マイクロビーム X 線回折技術の開発
Development of Micro Beam X-ray Diffraction Technique
for Analyzing Micro Distribution of Crystal Structure of Fat in Food
Materials

佐藤 眞直^a、小金澤 智之^a、梶原 堅太郎^a、廣友 稔樹^b
Masugu Sato^a, Tomoyuki Koganezawa^a, Kentaro Kajiwara^a, Toshiki Hiroto^b

^a高輝度光科学研究センター、^bスプリングエイトサービス (株)

^aJapan Synchrotron Radiation Research Institute, ^bSPRING-8 Service Co., Ltd.

食品分野での新規産業利用ニーズ開拓を企図して、マーガリンやマヨネーズのような加工油脂製品におけるエマルション油滴中の油脂結晶構造分布評価技術としての顕微 X 線技術を BL46XU で開発するため、フレネルゾーンプレート(FZP)を用いた X 線マイクロビーム形成装置の立ち上げを行った。その結果、X 線エネルギーが 10 keV の条件でビームサイズ垂直方向 2.6 μm × 水平方向 5.2 μm 、12.4 keV の条件でビームサイズ垂直方向 2.1 μm × 水平方向 1.9 μm の集光ビームを形成することができた。

キーワード：食品、油脂結晶、エマルション、X 線マイクロビーム X 線回折

背景と研究目的：

高分子材料において、結晶化挙動の制御は構造材料やヘルスケア材料、食品材料としての特性制御において重要な課題である。例えば、加工油脂食品の製造技術において重要な課題である油脂と水溶液成分の乳化組織(エマルション)の分散状態の安定性向上もその一つで、このエマルションの相分離の引き金となる油滴もしくは水滴の合一を制御・抑制する鍵となるのが、油脂結晶相の分布形態である。例を挙げると、冷凍食品においてお好み焼きのようなマヨネーズを用いた食品だと、解凍する過程においてマヨネーズのエマルションが壊れ相分離してしまうという問題があり、冷凍→解凍過程でもエマルションを安定化させる技術の確立が求められている。このような課題を解決するにはエマルションが不安定化する過程でどのように油滴もしくは水滴が壊れて合一し、相分離するのかを検証する必要がある。この検証において注目すべき点は、合一を防いでいる油脂結晶の分布(融点の違う相の分布、結晶配向分布、等)の変化である。この分布を評価するには油脂結晶相を同定する必要があるが、これは顕微鏡観察などの形態観察では難しく、結晶構造評価が可能な X 線回折測定を用いることが効果的である。そこで我々は、上述のような食品分野の新規放射光利用ニーズの開拓を行うことを目的として、産業利用 III ビームライン BL46XU においてエマルションの油滴サイズ(数 μm ～数 10 μm)程度の局所領域の顕微 X 線回折(XRD)測定を行う技術の開発を行った。今回の課題ではまずその基礎となる、フレネルゾーンプレート(FZP)[1-4]を用いたマイクロビーム形成技術の立ち上げを行った。技術的な検討内容としては、理想的なビームプロファイルを得るための光学条件(光学素子の配置、等)の検討を行ったのち、ビームサイズの評価を行った。

実験：

今回立ち上げたマイクロビーム形成技術に用いた FZP の外観仕様は以下の通りである。

- ・吸収体：1.4 μm 厚 Ta
- ・ゾーン構造：直径 660.6 μm 、最外殻線幅 188 nm、最内殻直径 22.27 μm 、ゾーン数 880

また、FZP の素子の外観形状を図 1 に示す。

技術検討は BL46XU (光源：アンジュレーター) の第 1 ハッチで行った。技術検討を行った光学条件としては X 線のエネルギーについて 10 keV と 12.4 keV で行った。当初の計画では 20 keV についても検討する予定であったが、時間的にマシンタイムが足りなかったこと、本技術開発の目

的である食品分野で予想される顕微 XRD のニーズが低エネルギー領域が中心（低 q 領域の XRD プロファイル取得が重要）であるため高エネルギー領域の優先度が高くなかったことから、検討を省いた。X 線の単色化は液体窒素冷却型 2 結晶モノクロメータ（単色化結晶：Si、回折面：(111)）を用い、高調波除去に 2 枚の X 線ミラーによる全反射（Rh コートミラー、反射方向：水平面内）を用いた。ミラーはバンド集光機構を用いず、フラットなミラー面の状態で使用した。また、光学条件の検討において、フロントエンド（FE）スリットの開口サイズも仮想光源と見なして調整を行った。

光学素子の配置を図 2 に示す。FZP で回折しない直入射光を集光焦点位置に入射しないように遮蔽するために、直径 100 μm の Au 製センターストップを FZP 直前に設置、さらにその直前に実験ハッチ内スリットをガードスリット（開口サイズ 0.7×0.7 mm）として配置した。FZP 位置の光源からの距離は約 47 m であった。焦点位置の上流側には FZP の 1 次回折光以外を遮蔽するための開口直径 100 μm のピンホール（Order Selecting Aperture:OSA）を設置した。焦点位置のビームサイズは下流に設置したイオンチャンバーでビーム強度をモニターしながら Au ワイヤ（断面径 300 μm ）をナイフエッジとしてビームに対し垂直方向にスキャン（ナイフエッジスキャン）することにより行った。FZP による集光の焦点距離は X 線エネルギー = 10 keV で約 1 m、12.4 keV で 1.24 m の設計であるが、この焦点位置の確認は設計値近傍で Au ワイヤの位置をビームに対し平行な方向に変えながらナイフエッジスキャンを行い、各位置のビームサイズを測定することによって行った。この焦点位置の確認、ビームサイズの測定は水平方向、垂直方向それぞれに対し行った。

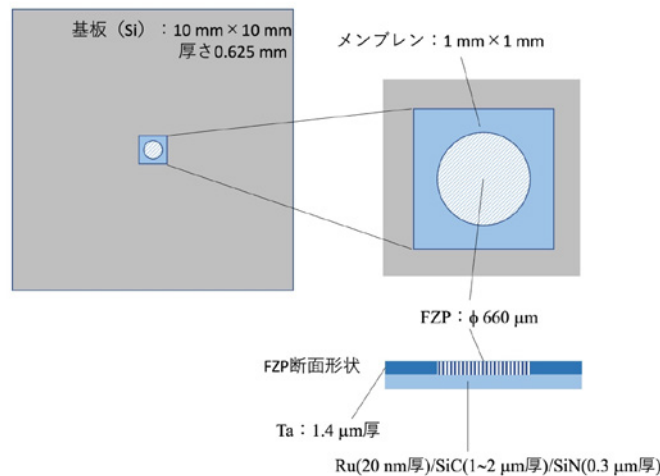


図 1. FZP 素子の外観仕様

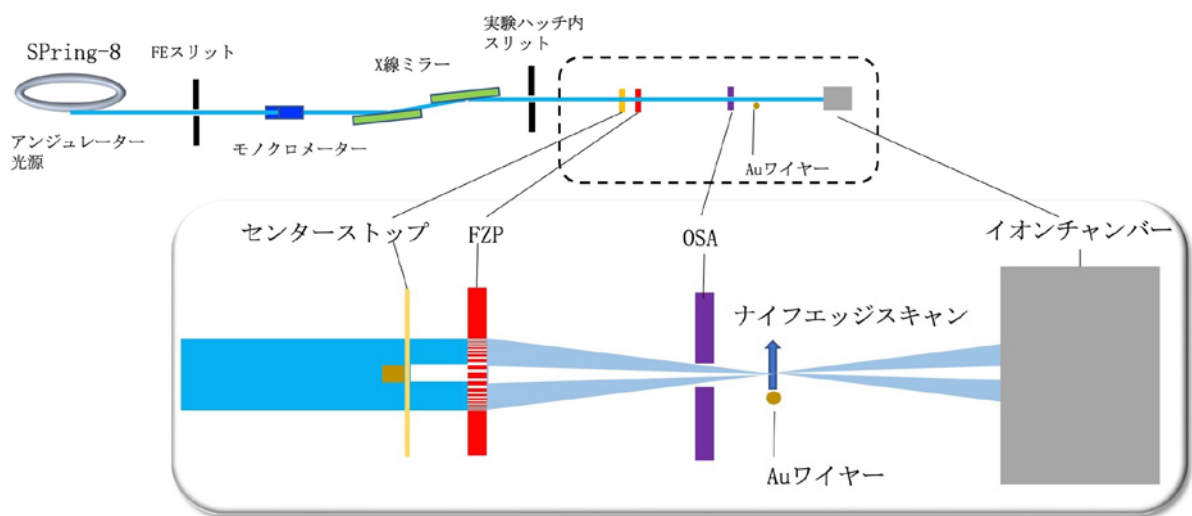


図 2. 光学素子の配置

結果および考察：

まず、焦点位置の確認について X 線エネルギー=10 keV の条件を例に説明する。最初に焦点位置の確認を行った結果を図 3 に示す。この時の FE スリットの条件は開口サイズ= 0.5 (垂直方向) × 0.5 (水平方向) mm である。横軸がワイヤーの位置 (正の値が上流方向)、縦軸が各位置で測定したビームサイズ、赤点が垂直方向のビームサイズ評価の結果、青点が水平方向のビームサイズ評価の結果を示している。この図が示すように垂直方向と水平方向で焦点位置が約 35 mm ほど下流に大きくずれており、またビームサイズも垂直方向で約 3 μm であるが、水平方向は約 12 μm と非常に大きい。これはアンジュレーター光源のビームサイズが水平方向に広い非対称な形状をしていることに起因すると考えられる。FZP の集光サイズ、焦点距離はゾーンの線幅に依存し、線幅が小さいほど集光サイズは小さく、焦点距離は短くなる。そこでビーム入射方向から見た水平方向の見かけの線幅を小さくするために、FZP を水平面内で回転 (回転軸は鉛直方向：図 4 (a)参照) させることによって、この水平方向の集光点のビームサイズ、焦点距離を調整することにした。図 4 (b) に FZP を 14°回転させた条件で焦点位置の確認を行った結果を示す。この時の FE スリットの条件は開口サイズ= 1.0 (垂直方向) × 0.2 (水平方向) mm である。この図が示すようにビームサイズは水平方向が垂直方向の 2 倍程度と形状は非対称ではあるが、焦点位置は一致させることができた。

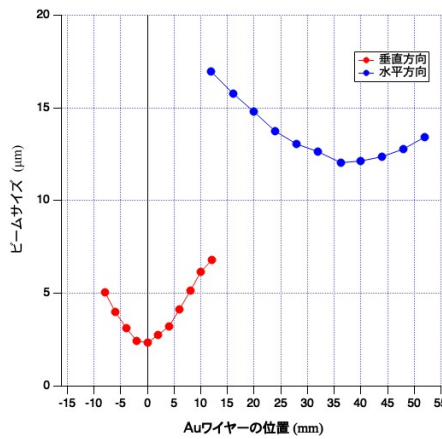


図 3. X 線エネルギー= 10 keV FZP 回転角= 0°の条件のナイフエッジスキャンで評価したビームサイズのビームに平行な方向の位置依存性。赤点：垂直方向のビームサイズ、青点：水平方向のビームサイズ

(a) 上方から見た図

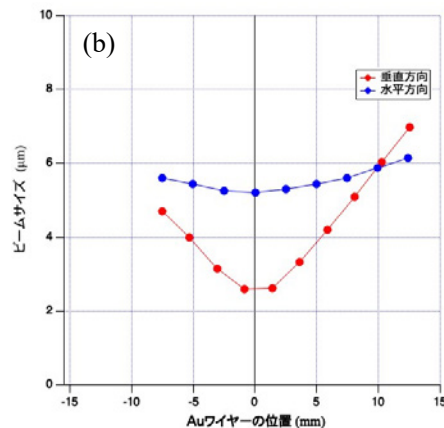
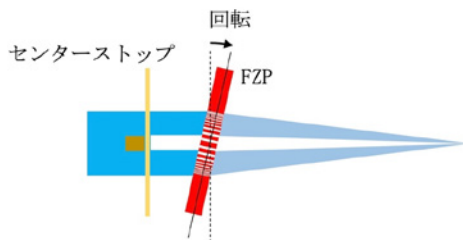


図 4. X 線エネルギー= 10 keV FZP 回転角= 14°の条件のナイフエッジスキャンで評価したビームサイズのビームに平行な方向の位置依存性。(a) FZP の回転方向の概念図。(b) ビームサイズの位置依存性。赤点：垂直方向のビームサイズ、青点：水平方向のビームサイズ

同様の手順で X 線エネルギー=12.4 keV の条件でも焦点位置の確認を行った。その結果を図 5 に示す。この時の FE スリットの条件は開口サイズ=1.0 (垂直方向) ×0.1 (水平方向) mm である。この条件では FZP の回転角は 16° が最適であった。この図のように焦点位置を一致させ、ビームサイズもほぼ対称にすることができた。

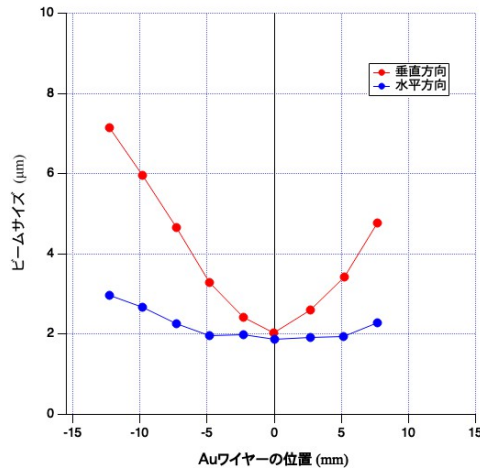


図 5. X 線エネルギー= 12.4 keV FZP 回転角= 16° の条件のナイフエッジスキャンで評価したビームサイズのビームに平行な方向の位置依存性。赤点：垂直方向のビームサイズ、青点：水平方向のビームサイズ

上述の手順で各条件で確認した焦点位置において測定したビームプロファイルを図 6 (X 線エネルギー=10 keV)、図 7 (X 線エネルギー=12.4 keV) に、確認できた光学条件を表 1 に示す。

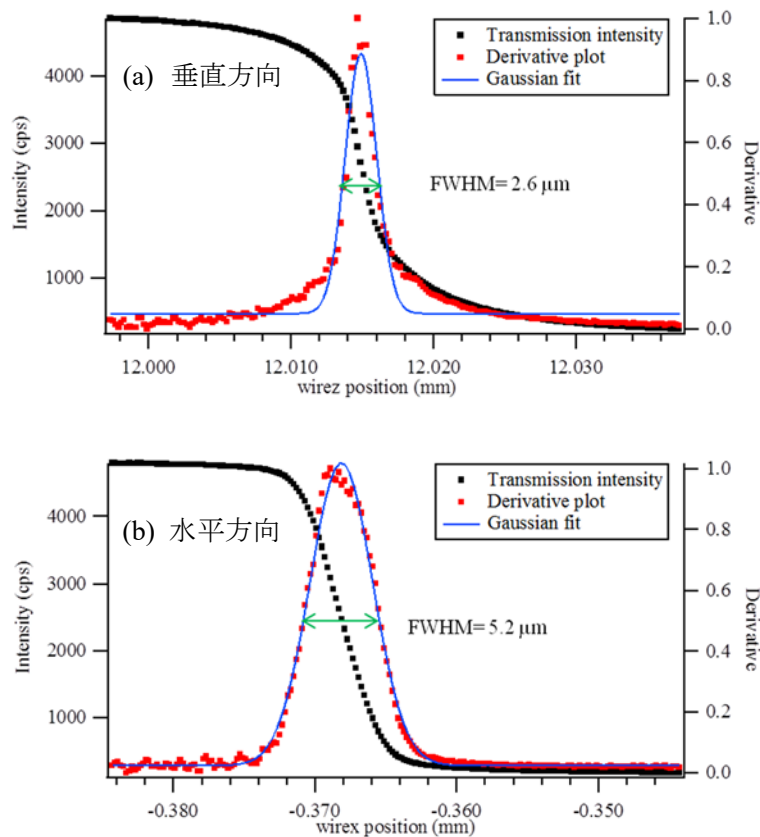


図 6. X 線エネルギー=10 keV の時の FZP 焦点位置における集光ビームのナイフエッジスキャンの透過強度プロファイル (黒点) とその微分プロファイル (赤点)。(a)垂直方向、(b)水平方向。

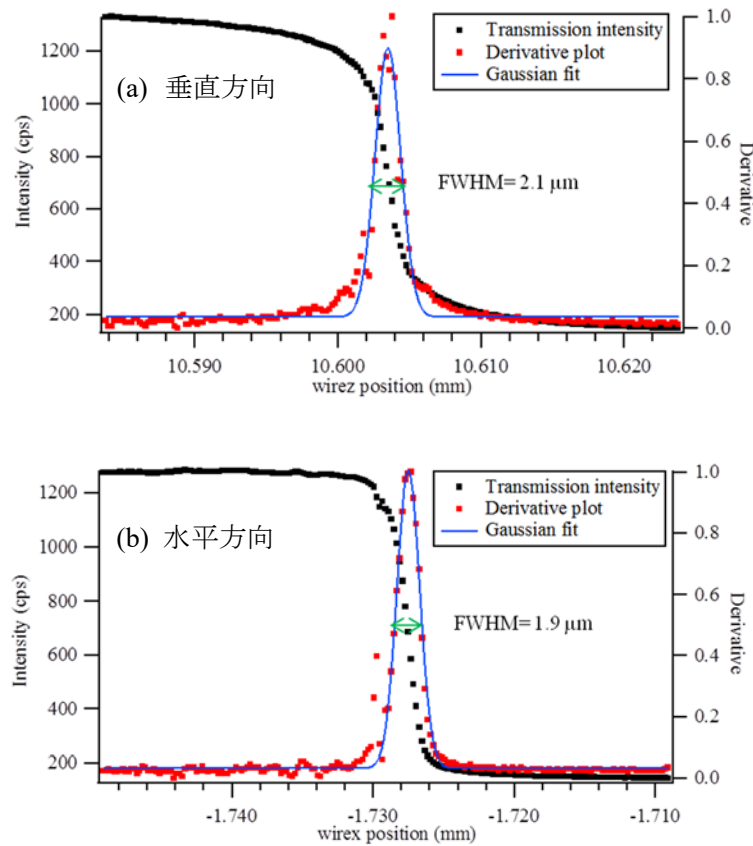


図 7. X 線エネルギー=12.4 keV の時の FZP 焦点位置における集光ビームのナイフエッジスキャンの透過強度プロファイル (黒点) とその微分プロファイル (赤点)。(a)垂直方向、(b)水平方向。

表 1. 各光学素子の条件

X 線エネルギー	10 keV	12.4 keV
フロントエンドスリット (垂直方向×水平方向)	1.0 mm×0.2 mm	1.0 mm×0.1 mm
FZP 回転角	14°	16°
焦点位置ビームサイズ (垂直方向×水平方向)	2.6 μm×5.2 μm	2.1 μm×1.9 μm

FZP による集光ビームサイズとしては、過去他ビームラインでの実績[5]と比較すると大きめであるが、これは FZP の直径を 600 μm と大きめに設計したため、光源からのビームの実効的なサイズよりも大きくなり、FZP の最外殻線幅を有効にいかせていないことが原因と考えられる。しかしながら、本システムで評価の対象として想定している構造サイズが数 10 μm 程度であるため、その構造の中の結晶性分布を評価するという本技術開発の目的達成には問題ないとする。

その後の展開状況：

本課題で立ち上げたマイクロビーム形成システムを活用し、2014B 期に大型 2 次元検出器 PILATUS 2M を用いたマイクロビーム XRD 装置を立ち上げた。この装置立ち上げについては別途本 SPring-8/SACLA 利用研究成果集において報告する予定である (課題番号：2014B1650、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 11(5), XXX (2023))。この装置は食品分野だけでなくヘルスケア分野、高分子構造材料分野において活用された。(現在 (2023 年 6 月) は BL 再編で BL46XU が HAXPES 専用ビームラインとなったため、運用停止中) また、このマイクロビーム形成システムは BL46XU に設置されていた多軸回折計 (現在 (2023 年 6 月) は BL13XU に移設) と組み合わせ、有機薄膜

の構造解析においても活用されている。

参考文献：

- [1] N. Kamijo *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 14 (1997).
- [2] Y. Suzuki *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **4**, 60 (1997).
- [3] B. Lai *et al.*, *Proc. SPIE*, **3449**, 133 (1998).
- [4] W. Yun *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 2238 (1999).
- [5] 増永啓康, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **6(2)** Section C, 365 (2018).

(Received: June 2, 2023; Accepted: August 16, 2023; Published: October 31, 2023)