

X 線光子相関分光法を用いた米飯のナノスケール構造と そのダイナミクスの解明 XPCS Study on Molecular Dynamics in Cooked Rice

河井 貴彦^a, 黒澤 一生^a, 大元 智絵^b, 山口 秀幸^b, 星野 大樹^c
Takahiko Kawai^a, Kazuki Kurosawa^a, Chie Ohmoto^b, Hideyuki Yamaguchi^b, Taiki Hoshino^c

^a群馬大学, ^b味の素(株), ^c理化学研究所
^aGunma University, ^bAjinomoto. Co., Inc., ^cRIKEN

炊飯後、時間とともに米飯が硬くなる“老化”と呼ばれる現象に対し、X 線光子相関分光法 (XPCS) をもちいて、その評価と理解を目的とした実験を行った。米一粒を直接測定する手法により、数秒オーダーの緩和現象を捉えることができた。緩和速度は冷蔵保存時間に伴い低下し、官能評価（食感）とよく一致した。広角 X 線散乱測定から、緩和速度の時間変化は澱粉 B 型結晶への再結晶化によることが明らかになった。

キーワード：米飯、老化、XPCS

背景と研究目的：

米飯やパン、麺などの澱粉系食品では、調理（炊飯・焼成・茹で）により澱粉質が糊化することで、食用に適した状態となる。しかしながら調理後の時間経過に伴い、澱粉の結晶化を含む何らかの構造変化が生じることにより米飯はボソボソとした食感になる。このような澱粉系食品の経時変化は老化と呼ばれている。このような老化の制御は、食品廃棄ロス低減の観点からも非常に重要であるが、老化現象の理解はいまだに不十分であり、更なる科学的なアプローチが必要であると考えている。我々はこれまでの研究から、冷蔵保存時間の増加に伴い、アミロペクチンの再結晶化によると考えられる澱粉 B 型結晶が形成することを米一粒の時分割測定より明らかにしてきた。老化に伴う再結晶化という構造に関する知見をもとに、老化に伴う運動性の変化を XPCS から明らかにしようとするのが、本研究における放射光 X 線小角散乱利用目的である。

実験：

実験では試料として、うるち米（令和 3 年度宮城県産ひとめぼれ）、もち米（令和 2 年度岩手県産ひめのもち）をもちいた。生米 150 g に水道水 195 g を加え、1 時間の浸水処理のち炊飯器（Panasonic, ミニクッカー SR-MC03）で炊飯を行った。炊飯後、室温まで放冷後自作のサンプルチェンジャーに米粒をセットし、室温にて測定を行った。また老化の影響を検討するため、5 °C にて 0-5 日間保管した米粒を測定した。

測定には 12.4 keV のビームを用い、ピンホールスリットを用いることで高コヒーレント光を得た。測定手法として XPCS によるダイナミクス解析とフラットパネル（SOPHIAS）をもちいた広角 X 線散乱測定を同時に行った。XPCS 測定では試料下流 4 m の位置に高速度二次元ディテクタ（EIGER）を設置し、露光時間 0.1 s とし、1000 フレーム連続で測定することによって散乱データを収集した。また WAXS 測定ではカメラ長 70 mm で XPCS 測定試料の結晶状態評価を行った。

結果および考察：

長時間測定ではビーム照射による明らかな試料ダメージが観察されたため、測定時間の上限を積算露光時間 200 s とした。またアッテネータを用いてビームダメージが最小限かつ測定可能な強度に最適化した。得られた SAXS 二次元画像を Matlab ソフトウェアを用いて解析し、時間自己相関関数は以下の関係式から求めた [1,2].

$$g^{(2)}(q, t) = \langle I(q, t')I(q, t' + t) \rangle / \langle I(q, t') \rangle^2$$

また時間相関関数を次式でフィッティングすることにより、緩和速度 $\Gamma(q)$ を求めた。

$$g^{(2)}(q, t) = \beta \exp[-2\Gamma(q)t^{\alpha(q)}] + 1$$

ここで、 β はコントラスト、 $\alpha(q)$ は stretched (or compressed) factor である。

例として炊飯直後に室温まで冷却したうるち米の時間相関関数を Fig.1(a) に示し、Fig.1(b) では上式で求めた緩和速度を q に対してプロットした。視認性のため鉛直方向にシフトさせた相関関数では明らかに一定値に相関関数が収束することが確認され、サブ秒～秒程度の緩和運動を確認することができた。この緩和(速度)の q 依存性を見ると、 $\Gamma \sim q$ の関係であることがわかり、ballistic な運動であることが示唆される結果となった。

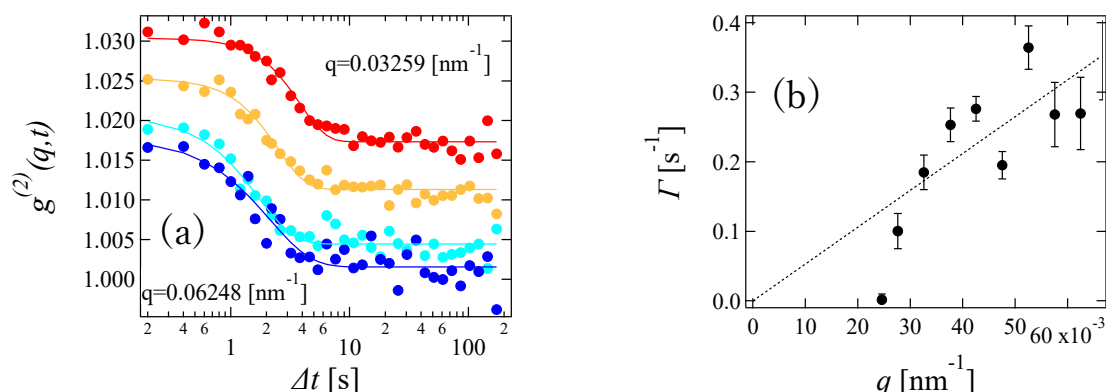


Fig.1 XPCS results for rice after cooking (0 min). (a) correlation function results and (b) relaxation rate at various scattering vector, q .

Fig.2 は冷蔵保存時間の異なるうるち米の緩和速度 $\Gamma(q)$ を q に対してプロットしたものである。保持時間によらず線形の関係を示しており、運動モードは老化によって変化しないことが示唆された。一方で冷蔵保持時間の増加により緩和速度は低下する傾向が明確に観測された。同時に測定した広角 X 線散乱からは冷蔵保持時間の増加により澱粉 B 型結晶が新たに観測された。したがって、緩和速度の低下が B 型結晶の増加が一因であることが明らかになった。緩和速度が q に対して線形で変化することから、

$$\Gamma = Kq$$

とし、比例定数 K を緩和速度定数と定義すると、 K は 55 時間後に 1/10 に低下した。この結果は米飯の老化現象、すなわち米飯が硬くなるという“食感”の変化を X 線散乱を用いた“ダイナミクス”研究から明らかにすることができたという点で画期的な実験結果である。今後は、広角/小角 X 線散乱同時測定による冷蔵保存に伴う再結晶化挙動の理解と併せて、多種多様な品種、炊飯方法、冷蔵保存方法などの影響について詳細に検討を行っていく予定である。

参考文献：

- [1] T. Hoshino *et al.*, (2012) *J. Synchrotron Rad.* **19**, 988–993.
- [2] T. Hoshino *et al.*, (2021) *Scientific Reports* **11**, 9767.

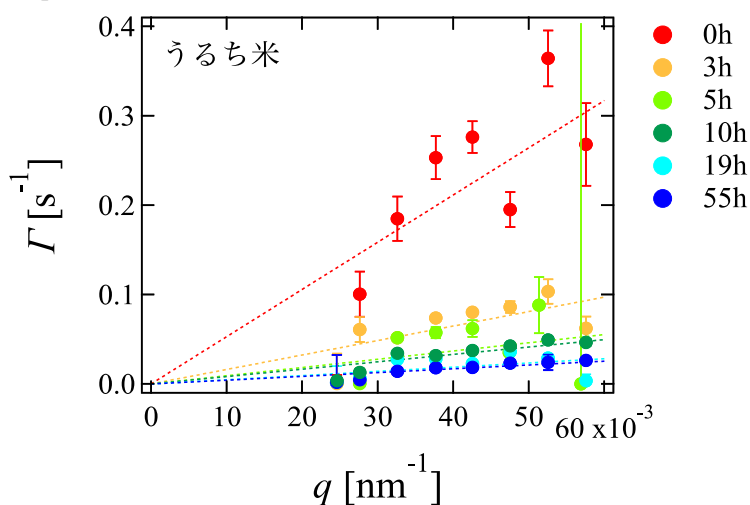


Fig.2 Plots of relaxation rate, $\Gamma(q)$ of Uruchi rice stored at 5 °C for various elapsed period.