

原 著

放射線照射小麦粉中に誘導されるラジカルの  
熱減衰挙動  
——電子スピン共鳴分光法による検出——

小寺直子， 鵜飼光子

Reprinted from  
RADIOISOTOPES, Vol.55, No.7  
July 2006



Japan Radioisotope Association

<http://www.jrias.or.jp/>

原 著



## 放射線照射小麦粉中に誘導されるラジカルの熱減衰挙動 ——電子スピン共鳴分光法による検出——

小寺直子, 鷓飼光子

北海道教育大学  
040-8567 北海道函館市八幡町 1-2

2005年12月21日 受理

電子スピン共鳴分光法 (ESR) を用いて, 加熱時における  $\gamma$  線照射小麦粉中のラジカル種の減衰に関する研究を行った。 $\gamma$  線照射によって,  $g=2$  近傍の幅広い信号が観測される。この信号の強度は加熱時間に従い指数関数的に減衰する。この減衰を解析すべく, 時間依存の微分方程式を解き, 一般解を求めた。一般解に基づき, 非線形最小二乗法により, 減衰の時定数を評価した。

Key Words : wheat flour, radical, ESR, heating procedure, gamma ray irradiation, thermal decay process, nonlinear least squares method

### 1. 緒 言

放射線はいろいろな分野で適切な安全管理下で利用されており, 社会への貢献は大きい。

食品照射は品質の保持や食糧の確保を目的として発芽防止, 殺菌, 殺虫等を行う技術である。

日本では世界に先駆けた食品への放射線利用として北海道士幌農協においてバレイシヨの発芽防止を目的とした照射処理を行っている。これにより長期保存が可能になり有用な食糧として利用されている。多くの国で食品は殺菌を目的に放射線照射され, 食中毒のような食品由来の疾病を予防し, 公衆衛生に寄与している。食品照射は世界規模の食糧の確保に繋がっている。平成 17 年度閣議決定された原子力大綱<sup>1)</sup>では, 放射線技術の有用性について広く社会へ情報を提供し理解を得ることが課題となった。食糧の確保は増産することだけでなく, 安心安全が保障された食材を確実に確保することである。

主要食糧として米, 小麦, とうもろこしを挙げることができる。小麦はすでにロシアで照射実績があるが, 照射小麦粉検知法については EU

の公定法や国際連合食糧農業機関 (FAO) と世界保健機構 (WHO) が設定した FAO/WHO 合同食品委員会 (Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission) 作成の国際食品規格 (Codex) の規格にない。著者らは, 照射小麦粉検知法への ESR 法の適用の可能性について検討し, 小麦粉中のラジカル検出が可能であることを報告した<sup>2),3)</sup>。

照射小麦粉に新規に誘導されるラジカルは, 照射胡椒に誘導されるラジカル<sup>4)-6)</sup>とは異なる信号挙動を示した<sup>2),3)</sup>。また, 加熱することによって照射胡椒のラジカルは減衰した<sup>7)-9)</sup>。しかし, 小麦粉の照射誘導ラジカルは照射胡椒と ESR 信号挙動が異なることから, 同様の加熱減衰はせずに, 加熱によって重合反応が起こり新たな物質に変化する可能性がある。

本研究では, 放射線照射小麦粉を用いて, 照射誘導ラジカルの解析と加熱時のラジカルの挙動について検討した。

## 2. 実験方法及び数値解析

### 2.1 実験方法

試料：試料は小麦（W8号群馬県産）である。製粉後直ちに冷蔵保存し、実験に供した。試料とした小麦の照射条件は50 kGyとし、(独)日本原子力研究開発機構（高崎量子応用研究所）にて実施した。

加熱処理：篩別（200メッシュ）した小麦粉300 mgをアルミニウムカップに秤量し、180℃で15分程度余熱したオープンで加熱した。ESR信号の計測を行ったところ加熱時間3分前後においてESR信号の変化が著しく、10分以上はこげ臭がしたので、加熱処理は10分までとし、0.5分間隔で加熱し、ESR測定用試料を調製した。

加熱試料は、ESR試料管（99.9%石英ガラス、英光社製）に封入した。

ESR測定：測定はESR分光器（JES-FE1XG、日本電子KK）を用いて行った。測定に用いたマイクロ波の周波数は、Xバンド（9.3 GHz）である。共鳴磁場は、 $250 \pm 250$  mT及び $340 \pm 50$  mTを用いた。小麦粉の電子スピン緩和挙動を検討するために、マイクロ波磁場を1～196 mWまで変化させた。ESRの測定温度は、全て室温（20℃）に設定した。

### 2.2 ラジカル減衰現象の数理と非線形最小二乗法による数値解析

加熱によりラジカル量が減衰する現象を定式化し、浜谷らの方法<sup>9)</sup>により時間依存の微分方程式を解き、一般解に基づき非線形最小二乗法により減衰の時定数を評価した。

加熱によりラジカル量が減衰する現象は、

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\frac{t}{\tau_d}} \quad (1)$$

となる。

ここで $\tau_d$ は反応の時定数で、ラジカルが $1/e$ に減衰するまでの時間を表す。

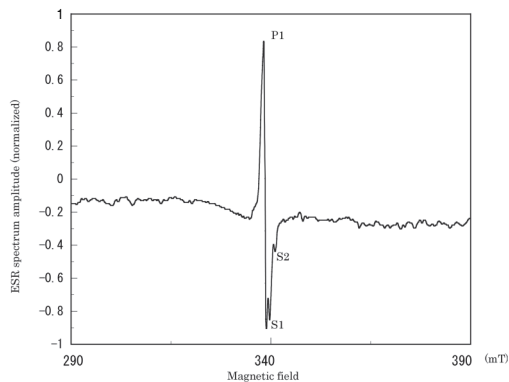


Fig. 1 An ESR spectrum of irradiated wheat flour (50 kGy).

$\tau_d$ の違いに関する因子は二つ考えられる。

第一に、スピン-スピン緩和時間（ $T_2$ ）の違いによる $\tau_d$ の変化である。スピン同士が一定の距離に近づいた時、相互作用が起こりエネルギーのやり取りが行われる。ラジカルがクラスター化した場合等が考えられる。

第二に、スピン-格子緩和時間（ $T_1$ ）の違いによる $\tau_d$ の変化である。スピン系のエネルギーが格子系エネルギーとして放出される場合である。本研究の場合、格子系としてラジカル近傍のN、CやSの原子核によって、エネルギー移動が $\tau_d$ の違いとなって現れる。

## 3. 実験結果

### 3.1 照射小麦粉のESR信号

Fig. 1に50 kGyの照射小麦粉のESR信号を示した。小麦粉のESR信号には2種類のラジカルが観測できた。第一の信号を $P_1$ で示した。 $g=2.0$ における鋭く強い信号であり、これは有機フリーラジカルである。この信号は、未照射小麦粉でも観測された<sup>2),3)</sup>。第二に $g=2.0$ 近傍にサイドピーク( $S_1$ ,  $S_2$ )が明瞭に観測された。

### 3.2 照射小麦粉の加熱時のESR信号

Fig. 2に50 kGy照射小麦の加熱処理によるサイドピークの変化を示した。 $S_1$ 及び $S_2$ のピークは、加熱前は強いラジカル強度を呈する。

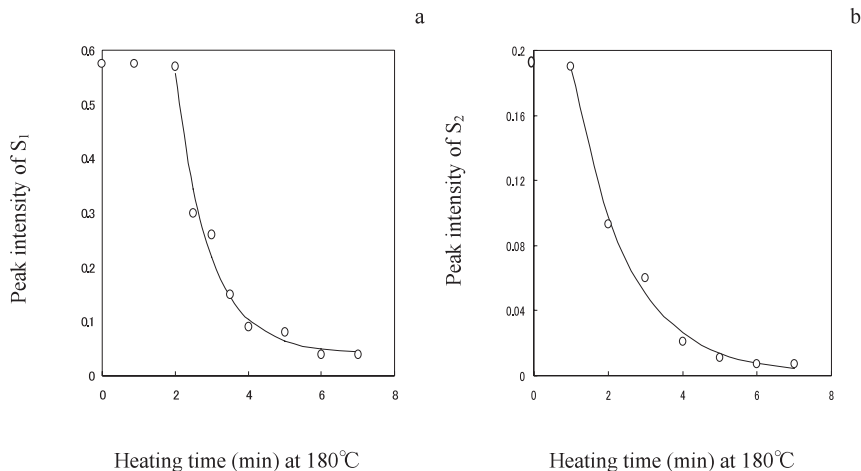


Fig. 2 Variation of peak intensity of the side peaks,  $S_1$  (a) and  $S_2$  (b), found in the ESR spectra from the irradiated wheat flour (50 kGy) at various heating periods. The solid line is a theoretical curve determined by the nonlinear least-squares fitting procedure.

加熱後には、 $S_1$  は 2 分、 $S_2$  は 1 分まで変化はなく、その後加熱時間が増えるに従い信号強度は指数関数的に減少した。6 分後に収束し、照射前の小麦粉と同じ信号挙動になった。

### 3・3 非線形最小二乗法による数値解析

サイドピークの強度データに非線形最小二乗法を適用し、 $\Phi_0$ 、 $\tau_d$ 、 $\Phi_\infty$  を求めた。サイドピークに対応するラジカルの減衰の時定数は  $S_1$  の  $\tau_d$  は 0.94 分、 $S_2$  の  $\tau_d$  は 1.5 分と評価された。

## 4. 考 察

### 4・1 照射誘導ラジカルの同定

幅広い ESR 信号が照射によって明瞭に観測された。Fig. 3 に示すようにこの信号は  $g=2$  の信号に対称な位置に観測された。低磁場側は連続した信号が、高磁場側は 3 分割された信号が観測された。3 本線にみえるこの信号の最も外側の線から内側の線までの距離は等間隔に分割されていた。この信号は核スピンの 5/2 を有する  $Mn^{2+}$  による 6 本線の超微細構造線の可能性がある。しかし、この幅広いの 3 本線の超微細構造定数は約 1.5 mT であった。この値は典型

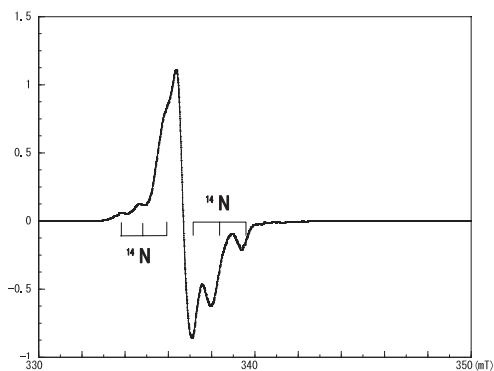


Fig. 3 An ESR spectrum of irradiated wheat flour at 50 kGy.

的な  $Mn^{2+}$  の超微細構造定数である 7 mT よりもはるかに小さい。超微細構造定数は何らかの影響を受けても 1/4 の値になるまで減少することはない。そこで、超微細構造定数が約 1.5 mT という信号は  $Mn^{2+}$  と考えるよりも  $^{14}N$  によると考える方が合理的である。

そこで、幅広い信号は小麦蛋白質の N 末端の  $^{14}N$  核を起源とする超微細構造線による 3 本線と考えた。ラジカルは、蛋白質の窒素の末端に近い位置に存在することを示している。この

Table 1 Decay of radicals induced in irradiated wheat flour and pepper during thermal treatment at 180 °C

Sample	$\tau_{d_1}$ (min)	$\tau_{d_2}$ (min)
Wheat	0.94	1.5
Pepper	-	1.8

3本線と類似の信号が照射大麦で Ehrenberg ら<sup>10)</sup>によって観測されている。しかし、この報告では過酸化ラジカルに由来する典型的な2本線と解析されている。

照射小麦粉の3本線信号の熱減衰挙動や緩和現象はほとんど同じであったので、低磁場側と高磁場側の両方に観測される2種類の信号は同一のものと考えられる。

供試試料は液体ではなく固体である。そのため、ラジカルには動きがなく、ランダムに分布している。この事実はESR信号が $g$ -テンソルの等方性よりも、固体の異方性による影響を受けていることを示すものである。そこで、スピンハミルトニアンは、異方的な $g$ -テンソル、即ち  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$  のゼーマン相互作用と、 $^{14}\text{N}$  (約 1.5 mT) の相互作用の二つから形成されていると結論できる。

#### 4.2 照射誘導ラジカルの加熱による減衰

照射食品のESR信号は、加熱条件や保存条件によって変化する。照射胡椒では、加熱によりラジカルは顕著に減少したが<sup>7)-9)</sup>、照射小麦粉でも同様に加熱減衰が起こった。

本実験で加熱温度は180 °Cに設定した。これは、オープンでの乾式の加熱調理を想定した条件である。加熱時間は0分から10分までとし、加熱後の時間によるラジカルの消長を検討した。

加熱初期 (180 °C 加熱で1分処理) にはサイドピークの変化は見られない。これは、加熱による食品成分の変化、つまり食品成分の分解や

重合が起きていないことを示す。現に、この1~2分の実測値を非線形最小二乗法による数値解析に適用すると予測不能となることから立証できる。照射胡椒においても加熱2分後までは、ラジカルの減衰はみられなかった<sup>7)-9)</sup>。

照射食品では、3分以上の加熱により食品成分の変化が生じ、ESR信号の強度は痕跡程度になるまで分解し、6~8分後には消滅する。これはラジカルの減衰と関連しており、非線形最小二乗法による解析が有用となる。

Ukai ら<sup>7),8)</sup>や浜谷ら<sup>9)</sup>は、照射胡椒のラジカル減衰の時定数を解析している。照射小麦粉のラジカル減衰の時定数はTable 1に示すように0.94分、及び1.5分であったが、照射胡椒<sup>7)-9)</sup>では1.8分となった。時定数が異なることは、照射誘導ラジカルが異なることを示している。すなわち、照射胡椒では、サイドピークはセルロース由来の carbon-centered ラジカルと考えられる。一方、照射小麦粉は $^{14}\text{N}$ 由来のラジカルの関与が考えられるため、ラジカル減衰の時定数が異なる。これはラジカル反応の活性化エネルギーの違いによるが、 $E_a$ のオーダーは、10~50 kJ/molの範囲に分布していると考えられる<sup>11)</sup>。その原因は、炭素中心ラジカル、過酸化ラジカルそして $^{14}\text{N}$ ラジカルの存在が考えられる。各原子核との超微細相互作用を通じた緩和現象に由来すると考えられる。

#### 4.3 照射穀類の保存中のラジカル減衰への非線形最小二乗法の適用

Murrieta ら<sup>12)</sup>は、照射された穀類の室温保

Table 2 Decay of radicals induced in irradiated cereals during storage at room temperature

Sample	$\tau_{d1}$ (min)	$\tau_{d2}$ (hr)	$\tau_{d3}$ (hr)
Wheat	2.0	9.4	70
Corn	4.1	10	140
Oats	1.8	16	98

存中のラジカル減衰挙動の解析を報告している。小麦粉, とうもろこし, 及びからす麦を照射処理し, 40日に及ぶ室温暴露実験を行い, 信号減衰を観測した。

この長期にわたる室温暴露のデータについて非線形最小二乗法をもちいて再評価すると, 穀類の種類によって減衰の時定数が異なり, 複数の時定数を得ることができた。これは数種類のラジカルの存在とその減衰を示すものである。室温暴露初期では Table 2 に示すように, いずれの穀類においても時定数は単一になった。穀類のなかで小麦のラジカルは減衰しやすいことがわかる。また数種のラジカルの存在が示唆された。実験結果から, 穀類の種類によってラジカルの減衰における時定数ないし減衰速度は異なることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) <http://aec.jst.go.jp>
- 2) 安部あいか, 余湖五月, 鶴飼光子,  $\gamma$ 線照射小麦粉の電子スピン共鳴法による解析, *RADIOISOTOPES*, **53**, 355-360 (2004)
- 3) Ukai, M. and Shimoyama, Y., Free radicals in irradiated wheat flour detected by electron spin resonance, *Appl. Magn. Reson.*, **29**, 315-324 (2005)
- 4) Ukai, M. and Shimoyama, Y., Detection of organic free radicals in electron spin resonance, *RADIOISOTOPES*, **51**, 501-504 (2002)
- 5) Ukai, M. and Shimoyama, Y., Free radicals in irradiated pepper: an electron spin resonance study, *Appl. Magn. Reson.*, **24**, 1-11 (2003)
- 6) 鶴飼光子, 浜谷成樹, 市井 茜, 安部あいか,  $\gamma$ 線照射黒胡椒の電子スピン共鳴法による解析, *RADIOISOTOPES*, **52**, 173-179 (2003)
- 7) Ukai, M. and Shimoyama, Y., An electron spin resonance study of radical decay in  $\gamma$ -ray irradiated pepper by thermal treatments, *Appl. Magn. Reson.*, **25**, 95-103 (2003)
- 8) Ukai, M. and Shimoyama, Y., Decay of organic free radicals in  $\gamma$ -ray irradiated pepper during thermal treatments as detected by electron spin resonance spectroscopy, *Radiat. Phys. Chem.*, **71**, 177-180 (2004)
- 9) 浜谷成樹, 鶴飼光子, 下山雄平, 電子スピン共鳴分光法による放射線照射黒胡椒中の有機フリーラジカルの加熱時における減衰挙動の研究, *RADIOISOTOPES*, **52**, 367-373 (2003)
- 10) Ehrenberg, A., Ehrenberg, L. and Löfroth, G., Radiation-induced paramagnetic centers in plant seeds at different oxygen concentrations, *Medicinska Nobelinstitutet, Karolinska instituttet ; Institutet för organisk kemi och biokemi, Stockholms Universitet, Stockholm.*, 229-231 (1962)
- 11) Poole, Jr. C. P., Electron Spin Resonance, chapt. 10, pp. 352-382, Wiley-Interscience, Canada (1983)
- 12) Murrieta, H. S., Muñoz, E. P., Adam, E., Burillo, G., Vazquez, M. and Cabrera, E. B., Effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated oat, corn and wheat, *Appl. Radiat. Isot.*, **47**, 1657-1661 (1996)

**Abstract****Thermal Decay Process of Radicals Induced in  $\gamma$ -ray Irradiated Wheat Flour as Studied by Electron Spin Resonance Spectroscopy**

Naoko KODERA and Mitsuko UKAI

Hokkaido University of Education  
1-2 Hachiman-cho, Hakodate-shi, Hokkaido 040-8567, Japan

*Using electron spin resonance (ESR) spectroscopy, we revealed the thermal decay process of radicals induced in wheat flours by  $\gamma$  ray irradiation. Upon irradiation, a broad satellite signal was newly generated in the vicinity of the  $g=2.0$  regions. By heating treatment, the satellite signals decreased exponentially. In order to evaluate the radical decay during heating, we defined a time-dependent master equation. Based upon the general solution of the equation, we evaluated the time constant of the radical decay through the nonlinear least squares method.*

(Received December 21, 2005)