

原 著

ESR による照射殺菌朝鮮人参の検知

亀谷宏美， 鵜飼光子

Reprinted from
RADIOISOTOPES, Vol.55, No.8
August 2006



Japan Radioisotope Association

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

原 著



ESR による照射殺菌朝鮮人参の検知

亀谷宏美, 鶴飼光子

北海道教育大学

040-8567 北海道函館市八幡町 1-2

2006 年 3 月 15 日 受理

電子スピン共鳴法 (ESR) を用いて γ 線照射した朝鮮人参中のラジカル種を同定し, 検知法について検討した。照射前試料の ESR スペクトルでは $g=1.9992$ に有機フリーラジカル由来の鋭い一本線信号と Mn^{2+} イオンの超微細構造による 6 本線, さらに Fe^{3+} と推定される信号を $g=4$ に観測した。照射処理により, 有機フリーラジカルの信号強度が大幅に増加し, $g=2$ の信号の近傍に新たな信号が検出された。新たに 4 種のラジカルが存在することが確認された。 γ 線を照射した試料の ESR 信号強度と照射線量が比例関係にあり, 非線形最小二乗法による最適化により未確認の照射量が定量推定できることがわかった。

Key Words : gamma ray irradiation, detection method, ginseng, radical, sterilization technique, ESR, relaxation behavior, pasteurization

1. 緒 言

殺菌滅菌処理に要する放射線の線量は一般的には 10 ~ 50 kGy であり, γ 線による照射は効果的である。食品流通の拡大に伴い賞味期限(シェルフライフ)を伸ばし, 食物由来の疾病(Food born illness, FBI)を防ぐには, 効果的な殺菌法を導入し衛生管理を行うことは重要である。しかし, 消費者が安心して照射食品を利用するには, 照射履歴を明示することが大切である。そのためには, 照射の有無の判別だけでなく, 厳密な照射量の定量法が求められる。

照射食品検知の国際的な標準計測法として, ヨーロッパ連合は 10 種類の分析法を示している。この分析法は CODEX (国際食品規格) 委員会でも高く評価されている。

電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance ; ESR) 法は EU 公定法に採択されている¹⁾⁻⁴⁾。分析対象は, 骨付きの魚介類や肉類²⁾, セルロースを含む乾燥野菜や乾燥果実類など^{3), 4)}, 限られている。これは ESR の信号観測が食品で

は困難を極めることによる。

著者らは, 照射食品に誘導されるラジカルを ESR 法によって検討し⁵⁾⁻⁹⁾, 照射胡椒中に数種のラジカルが発現することを明らかにしてきた^{5), 6)}。これらのラジカルは加熱によって変化することを報告している⁷⁾⁻⁹⁾。また, ラジカルの逐次飽和挙動を詳細に検討することにより, ESR 法を用いた新たな分析法を確立し, EU 公定法の改良法として提唱している¹⁰⁾。また, この改良法を応用し照射朝鮮人参のラジカル検出の可能性についても報告している¹¹⁾。

本研究では, 照射朝鮮人参検知法を確立することを目的として, γ 線照射した朝鮮人参から検出されるラジカルの同定を行った。また, 外挿法による照射線量の厳密定量法について詳細に検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

朝鮮人参は日本薬局方ニンジン末 (Lot. 353107) を用いた。等方性 ESR 信号を得

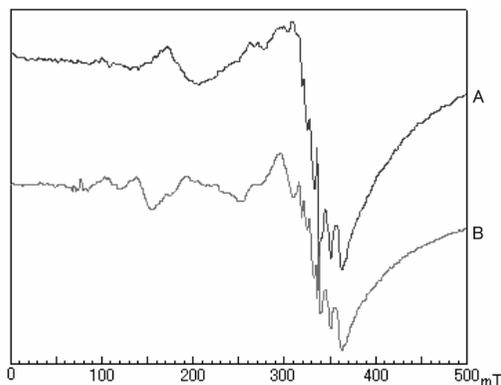


Fig. 1 ESR spectra of ginseng before (A) and after (B) the fractionation by 200 mesh.

るべく試料は 200 メッシュで篩別し、分析に供した。

2.2 照射処理

試料の γ 線照射処理は独日本原子力研究開発機構（高崎量子応用研究所）にて行った。照射量は 5, 10, 30, 50 kGy とした。照射は室温で行った。

2.3 ESR 測定

ESR 測定条件は既報¹⁰⁾によった。測定試料は従来法に準じ 300 mg 試料を ESR 試料管に入れ、そのまま封じたものを用いた。線量測定実験においては、試料管内に試料を入れた後、試料管内の空気をアルゴンで置換し封じたものを用いた。

ESR 分光器は JES-FE1XG 及び JES-FA200（日本電子 KK）を用いて行った。朝鮮人参中の電子スピン緩和挙動を検討するため、マイクロ波磁場を変化させ逐次飽和曲線を求めた。

3. 実験結果

3.1 朝鮮人参の ESR 信号の挙動

Fig. 1 に示すように、朝鮮人参を篩別することで、より明瞭なスペクトルが得られる。そこで、本研究における ESR 測定の試料は 200 メッシュで篩別し、分析に供した。Fig. 2 に朝鮮

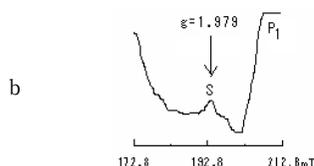
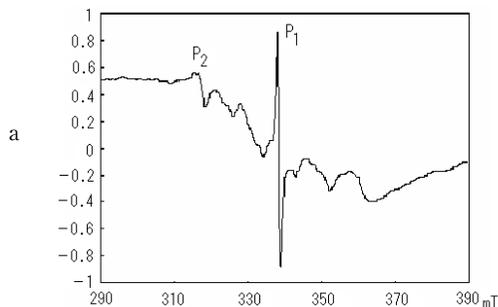


Fig. 2 ESR spectra of ginseng a before and b after irradiation by 10 kGy.

人参の γ 線照射前後のスペクトルを示した。a は照射前の信号を、b は 10 kGy 照射後の信号を示した。照射前のスペクトルの特徴は、 P_1 ($g = 1.9992$) のもっとも強く鋭い信号と、 P_2 で示した 6 本線である。 P_1 は有機フリーラジカル、 P_2 は Mn^{2+} イオンの超微細構造によるものである。Fig. 2b で示すように、照射処理により、 P_1 の有機フリーラジカル由来の信号強度が大幅に増大した。また、 $g = 2$ の信号の近傍に S で示した信号 ($g = 1.979$) を新たに観測した。

3.2 逐次飽和挙動

Fig. 3 は、Fig. 2a における P_1 の各マイクロ波磁場における信号強度の変化を示した。マイクロ波強度を増すに従い、 P_1 の信号強度は増大した。1 mW で飽和し、それ以降はプラトーとなった。1 mW で計測した ESR の信号強度は最も高い値であり、この計測におけるしきい値 (Threshold) である。それゆえ、本研究での計測条件は 1 mW とした。

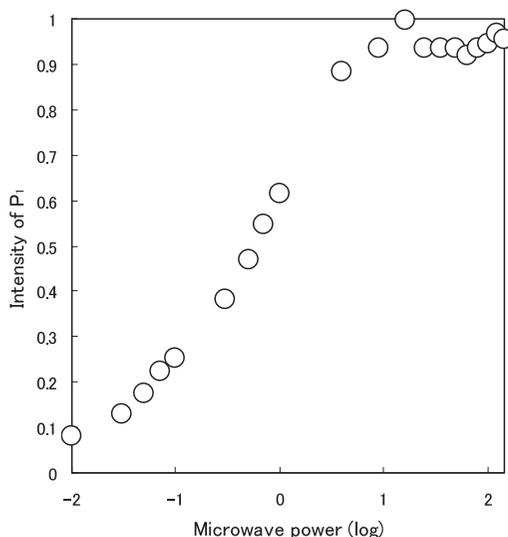


Fig. 3 Progressive saturation behavior of the P₁ signal from ginseng before irradiation.

3.3 緩和時間の評価

スピン格子緩和時間 (T_1) とスピンスピン緩和時間 (T_2) は Poole の方法¹²⁾に従い評価した。Table 1 に結果を示す。 T_1 は $\sim 10^{-5}$ s, T_2 は $\sim 10^{-5}$ s の値が得られた。

3.4 外挿法による定量

Fig. 4 に照射試料の信号強度 (しきい値) を照射量毎に示した。50 kGy 照射まではほぼ直線になり、比例関係があることがわかった。

4. 考 察

4.1 朝鮮人参の ESR 信号

試料として植物性食品を ESR 計測した場合、

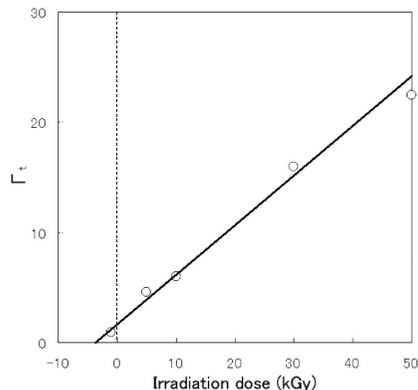


Fig. 4 The threshold value of the ratio (I_{P1}/I_{P2}) of radicals from irradiated ginseng Γ_1 versus the irradiation dose. The solid line is the best-fit curve determined by the least-squares method for experimental peak height. The negative value of the irradiation dose corresponds the radical amount as induced by the unstated or unknown irradiation treatments.

シャープな信号の観測は稀である。また、数種類の信号が検出された報告も少ない。著者らは、すでに胡椒と同様の信号を明瞭に検出し、同定した⁶⁾⁻¹⁰⁾。朝鮮人参で確認されたシグナルは胡椒のラジカル種と同類と考えられる。

γ 線照射処理によって、有機フリーラジカル由来の信号は著しく増加した。逐次飽和挙動及び緩和時間の評価から、このシグナルは単一のラジカル種であると推測される。ハーブやスパイスで報告されているセルロース由来のラジカル^{13),14)}と考えられる。この事実は照射処理の検知法として、照射量の定量法に応用しうる。

また、照射によって新規に出現する S 信号

Table 1 Relaxation times (T_1 and T_2) of radicals induced in the irradiated ginseng and pepper

Sample	Irradiation	T_1 (μ s)	T_2 (μ s)
Ginseng	non-treated	24.4	14.4
	10 kGy	24.1	10.7
Pepper	non-treated	11.8	9.49
	10 kGy	13.8	7.91

(Fig. 2b) は、 $g = 2$ 近傍をマイクロ波磁場を変化させながらゆっくり掃引することで明瞭に検出できる。照射の有無の判別にはこの信号を用いることが有用である。

4.2 外挿法による検知法の確立

従来、化石の年代測定に ESR が用いられてきた¹⁰⁾。これは ESR で化石中に捕捉された安定なラジカルを検出できるからである。この手法を用いれば、照射誘導ラジカルのうち比較的安定なラジカル種を指標として、照射量を推定することができる。Fig. 4 に本試料における外挿法による結果を図示した。殺菌滅菌処理を想定して 10 ~ 50 kGy で γ 線を照射した。横軸に照射線量、縦軸に ESR 信号強度を Mn 比で示した。非線形最小二乗法で最適化することができた。従来、照射朝鮮人参では外挿法により照射量を推定したが、最適化できなかった¹¹⁾。本研究では、ESR 試料管内の空気をアルゴンで置換し、酸素によるラジカルへの影響を少なくした。その結果、最小二乗法による最適化が可能となった。厳密な定量性のある検知技術として、酸素の影響を受けない条件での ESR 計測が必須であると結論された。本試料では外挿量が 4 kGy となった。このことから、本試料から検出されたラジカルは γ 線照射によるものではなく、国外からの輸入時に行われる朝鮮人参の加工処理や、X 線による異物検査などによって発生したものであると推測される。なお 4 kGy での照射は WHO/FAO にて食品としての健全性が立証¹⁵⁾されている。

文 献

- 1) Dodd, N. J. F., Lea, J. S. and Swallow, A. J., ESR detection of irradiated food, *Nature*, **334**, 387 (1988)
- 2) EN1786 Foodstuffs—Detection of irradiated food containing bone—Method by ESR spectroscopy, European Committee for standardization, Brussels, Belgium (1996)
- 3) EN1787 Foodstuffs—Detection of irradiated food containing cellulose—Method by ESR spectroscopy, European Committee for standardization, Brussels, Belgium (1996)
- 4) EN1787 Foodstuffs—Detection of irradiated food containing cellulose by ESR spectroscopy, European Committee for standardization, Brussels, Belgium (2000)
- 5) Ukai, M. and Shimoyama, Y., Detection of organic free radicals in Electron Spin Resonance, *RADIOISOTOPES*, **51**, 501-504 (2002)
- 6) 鶴飼光子, 浜谷成樹, 市井 茜, 安部あいか, γ 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) 市井 茜, 安部あいか, 鶴飼光子, 電子スピン共鳴分光法による γ 線照射黒胡椒中の有機フリーラジカルの加熱による変化, *RADIOISOTOPES*, **52**, 224-230 (2003)
- 8) 鶴飼光子, 浜谷成樹, 加熱時における放射線照射黒胡椒中有機フリーラジカル増加の電子スピン共鳴法による解析, *RADIOISOTOPES*, **52**, 374-377 (2003)
- 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) Ukai, M. and Shimoyama, Y., Free radicals in irradiated pepper: an electron spin resonance study, *Appl. Magn. Reson.*, **24**, 1-11 (2003)
- 11) 中村秀夫, 鶴飼光子, 下山雄平, γ 線照射した朝鮮人参の電子スピン共鳴法による解析, *RADIOISOTOPES*, **53**, 501-506 (2004)
- 12) Poole, Jr. C. P., *Electron Spin Resonance*, Wiley-Interscience, Canada (1983)
- 13) Yordanov, N.D. and Granccheva, V., A new approach for extension of the identification period of irradiated cellulose containing foodstuffs by ESR spectroscopy, *Appl. Radiat. Isot.*, **52**, 195-198 (2000)
- 14) Delicée, H. and Soika, C., Improvement of the ESR detection of irradiated food containing cellulose employing a simple extraction method, *Radiation Phys.Chem.*, **63**, 437-441 (2002)
- 15) FAO: CAC/Vol XV-Ed.1 (1984)

Abstract**Detection of Irradiated Ginseng Using ESR Spectrometry**

Hiromi KAMEYA and Mitsuko UKAI

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

Using electron spin resonance (ESR) spectrometry, we revealed the presence of radical species in γ ray irradiated ginseng and developed a quantitative detection method of dose levels. The ESR spectrum of ginseng consisted of a sharp and strong singlet signal at $g=1.992$ due to an organic free radical, hyperfine signals of Mn^{2+} ion and a singlet from Fe^{3+} ion. Upon γ ray irradiation, the signal intensity of organic free radical was increased. Also, a new ESR signal was detected in the vicinity of $g=2.0$ region. After irradiation, new four radical species were identified in the irradiated ginseng. A linear relationship was found between the ESR intensity and the irradiation dosage of ginseng. Using the nonlinear least squares method, the unknown dosage of the ginseng sample was estimated as 4 kGy by the extrapolated value.

(Received March 15, 2006)