

[報文]

## 照射小麦粉に誘導される 有機フリーラジカルの加熱時の挙動

的場暁代, 鶴飼光子

北海道教育大学 (〒040-8567 函館市八幡町1-2)

### Thermal behavior of organic free radicals of irradiated wheat flour

Akiyo MATOBA and Mitsuko UKAI

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

#### Summary

Using electron spin resonance (ESR) spectroscopy, we revealed the thermal behavior of radicals as induced by irradiation on wheat flour. Upon irradiation and also baking, the organic free radical, *i.e.*, the  $g = 2.0$  signal was detected. Organic free radical is increasing by radiation dose level. By heat treatment, the organic free radicals in irradiated wheat flour increased exponentially to heating duration. With baking, the organic free radicals increased. The yield of radicals from irradiation and baking was also same.

**Key words:** Wheat, Organic free radicals, Electron Spin Resonance Spectroscopy, Radiation, Thermal treatment

#### はじめに

放射線照射小麦の検知法として電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance : ESR) が有用であることを既に報告している<sup>1)</sup>。照射小麦粉中に誘導されるラジカルには有機フリーラジカルと  $Mn^{2+}$  がある。有機フリーラジカルはセルロース由来のカーボンセンタードラジカル (C-centered radicals : CR) とタンパク質由来のラジカルと考えられる。

CRは  $g = 2$  の位置に強く鋭い一本線の ESR 信号として観測できる。一方、タンパク質由来のラジカルは  $g = 2$  近傍の幅広い信号で観測され、これは三本線 (triplet) と考えられた<sup>2)</sup>。加熱により triplet 信号は減衰した<sup>3)</sup>。

加熱することにより CR 信号は増加することを胡椒で示した<sup>4)</sup>が、これは主にメイヤード反応による。小麦粉においても加熱操作により、胡椒の加熱処理

時と同様にメイヤード反応が起きていることが予想される。しかし、従来、小麦粉中の CR に関する研究報告は数少ない<sup>1), 2)</sup>。加熱小麦粉中のラジカルの挙動についても報告は限られている<sup>3)</sup>。

小麦は主に製粉して小麦粉として利用する。小麦粉はパンやケーキなどの原料として用いられ、加熱して供される。

そこで、本研究では照射小麦粉中に誘導されるラジカルや照射小麦粉を加熱して生成するラジカルを ESR により詳細に計測した。また、市販の小麦粉を用い製パン試験を行い、小麦加工処理により誘導されるラジカルを ESR により計測し、それぞれのラジカルについて比較検討した。

#### 実験方法

##### 1. 試料

試料は市販小麦粉を用いた。購入後直ちに冷蔵保

存し、実験に供した。照射処理はガンマ線を用いた。照射量は10, 15, 30, 50kGyとし、独立行政法人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。

## 2. ESR 測定

試料は300mgを秤量後、ESR 試料管(99.9%石英ガラス, 英光社製)に封入した。

すべてのESR測定は、ESR分光器(JES-FE1XG, 日本電子株式会社)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(9.3GHz)である。共鳴磁場は、250と320mTとし掃引磁場は500と100mTを用いた。電子スピン緩和挙動を検討するために、マイクロ波磁場を変化させ、逐次飽和曲線を求めた後、ESR測定条件を定め、閾値を求め試料の信号強度とした。ESR測定の検出温度は、すべて室温(20℃)である。

## 3. 加熱処理

試料とした照射小麦粉を300mg秤量しアルミカップに入れオープン(ターダ, LR172)で加熱処理した。加熱時間は180℃で10分間とした。6分以降の加熱では炭化し、こげ臭があり、食用に供さないと考えられたので加熱時間は5分までとした。

## 4. 製パン試験

製パンは自動ホームベーカリー(ナショナル, SD-

BT102)を用いた。配合は市販の強力粉280g, 砂糖30g, スキムミルク15g, 塩5g, バター10g, 水200g, ドライイースト5gである。製パン後十分に放冷し、ESR試料とした。トースト試料はパンを1cmの厚さに切り、トースター(ナショナル, NT-T12)で加熱し調整した。加熱時間はトースターの表示では2~3分でトーストができると記載されているので、5分まで加熱した。3分までは外観は茶褐色で官能評価は良好であったが、食味試験の結果、3分以降は苦味が評価された。

## 実験結果および考察

### 1. 加熱前試料における ESR 信号

小麦粉に発現するESR信号はFig. 1に示すように3成分であった。即ち、 $g=2.0$ における有機フリーラジカル、 $g=2.0$ を中心とする六本線である $Mn^{2+}$ による超微細構造線、 $g=2.0$ 近傍の幅広い信号であった。従来の研究で胡椒<sup>4)</sup>やお茶<sup>5)</sup>で観測された $g=4.0$ の $Fe^{3+}$ の信号は小麦粉では観測されなかった。

照射処理によってFig. 2に示したように、有機フリーラジカル(singlet)の信号強度の増加が観察された。また、 $g=2.0$ 近傍の幅広い信号(triplet)が分離し明瞭に観測されるようになった。照射量が増すに従い、singlet信号とtriplet信号の強度が増大した。

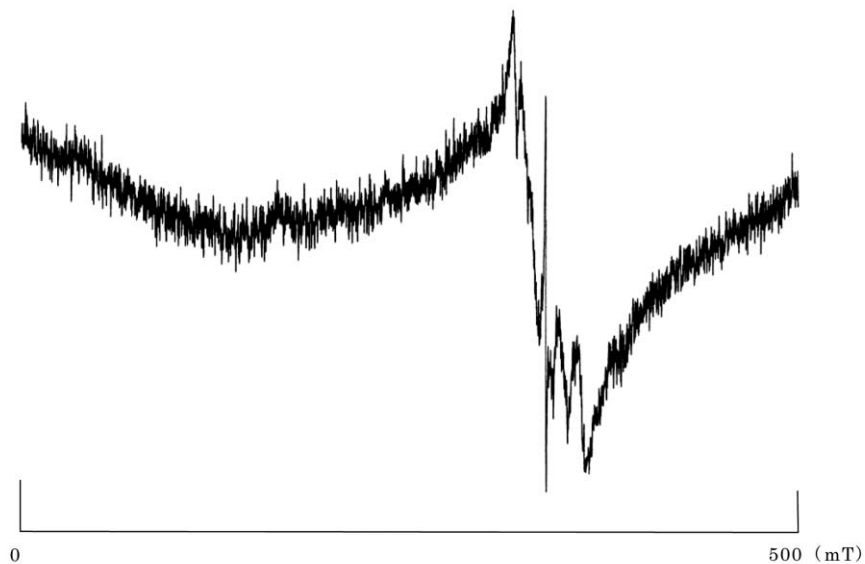


Fig. 1 An ESR spectrum of wheat flour.

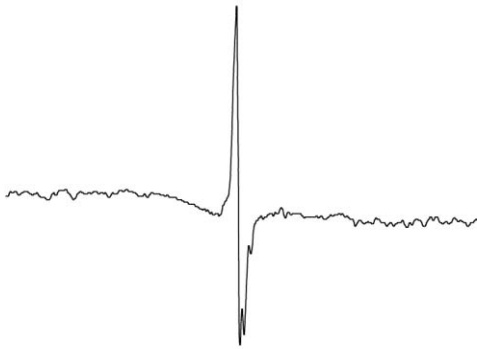


Fig. 2 An ESR spectrum of irradiated wheat flour.

2. 加熱による ESR 信号の挙動

Fig. 3 に加熱処理時の照射小麦粉の ESR 信号強度の変化を、加熱時間を横軸にとって示した。180℃ オープン加熱の条件では 3 分まで信号強度が増加した。それ以降は食用に供さない焦げ臭がしていたので計測結果からはぶいている。

製パン試験の結果を Fig. 4 に示した。ab は焙焼前の食パンの ESR 信号強度である。a は食パンの中心部分、b は耳の部分の表面 2mm を削ぎとり、a はすべて、b は茶色の部分だけを集めて 300mg とし ESR 試料管に詰め、信号計測したものである。食パンの白い部分は ESR 信号の観測は可能であったが信号強度は弱くごく小さな信号を検出するにとどまった。耳の部分はパンの白い部分に比べ、ESR 信号は鋭く、信号強度は強かった。約 8 倍の信号強度であった。これは焙焼によるメイヤード反応生成物によると考えられる。

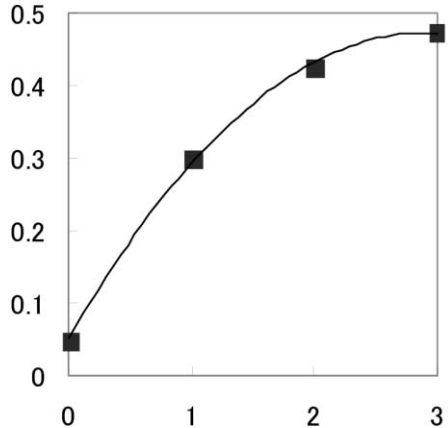


Fig. 3 The best -fit curve for the radical yield occurred in the irradiated wheat flour (50kGy) during heating at 180℃ from 1 to 3 min.

Fig. 4 の cde はトーストした時の食パンの白い部分の表面 2mm を削ぎとって茶色の部分を集めて 300mg を ESR 試料管に詰め ESR 信号を計測したものである。c は 3 分、d は 4 分、e は 5 分トーストしたものである。官能評価の結果、e は全く食用に供さなかった。d は若干焦げ臭がすると評価された。3 分程度のトーストが官能評価では最適と考えられた。このトースト試料のラジカルの信号強度は、パンの耳と比べ 1.4 倍であった。

3. ベーキングにより小麦に誘導される有機フリーラジカル

照射前の小麦粉にはわずかにラジカル由来の信号を観測することができるが、ESR 信号強度は 0.004

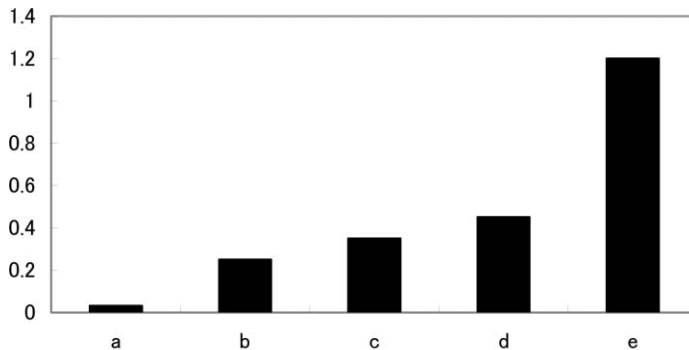


Fig. 4 ESR Peak Intensity of bread prepared with non irradiated wheat flour (a center, b crust) before and bread center after (c 3 min, d 4 min, e 5 min) heating with electric oven.

であったことから、ほとんどラジカルはないと考えられる。照射処理によってラジカルが小麦粉中に誘導される。例えば、高線量の 50kGy 照射によって ESR 信号強度は約 0.05 になった。照射小麦粉は加熱処理によりラジカルが増えるが、最高で 0.45 までであった。一方、ベーキングによっても小麦粉にはラジカルが誘導され ESR 信号が観測できるようになった。食パンは 0.03 ~ 0.2 (耳) の ESR 信号強度を示した。トーストすることにより、信号強度は約 1.5 倍まで増えた。

照射小麦粉中の照射誘導ラジカルは加熱加工処理によって増加するものの、これは未照射の小麦粉を加熱処理して生ずるラジカルの増加にほぼ匹敵するものであった。

#### まとめ

小麦粉に発現する ESR 信号は 3 成分であった。有機フリーラジカル (singlet),  $Mn^{2+}$  による超微細構造線,  $g = 2.0$  近傍の幅広い信号 (triplet) である。

照射処理により singlet の信号強度の増加, triplet の分離が観測された。照射量が増すに従い, singlet 信号と triplet 信号の強度は増大した。

照射小麦粉中の有機フリーラジカルは加熱により増加するが、これは未照射の小麦粉を加熱処理した時に生ずるラジカルの増加にほぼ匹敵した。

#### 文 献

- 1) 安部あいか, 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)
- 2) Mitsuko Ukai: Free radicals in irradiated wheat flour detected by electron spin resonance, *Appl. Magn. Reson.*, **29**, 315-324 (2005)
- 3) 小寺直子, 鶴飼光子: 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, *RADIOISOTOPES*, **55**, 13-18 (2006)
- 4) Mitsuko Ukai: An electron spin resonance study of evolution of organic free radicals in irradiated pepper  $\gamma$ -Ray irradiated pepper, *J. of Food Chemistry*, **68**, 2225-2229 (2003)
- 5) 安部あいか 他: 電子スピン共鳴分光法によるセルロースを多く含んだ照射食品のラジカルの検出, *食品照射*, **38**, 1-5 (2003)

(2006 年 6 月 6 日受理)