

[報文]

二種のグルコースポリマーの照射処理により 新規に誘導されるラジカルの解析

亀谷宏美¹⁾, 加恵田庸子²⁾, 中村秀夫²⁾, 鷗飼光子²⁾

¹⁾ 室蘭工業大学 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

²⁾ 北海道教育大学 (〒040-8567 北海道函館市八幡町 1-2)

Evaluation of radiation induced radicals in two glucose polymers

Hiromi KAMEYA¹⁾, Yoko KAEDA²⁾, Hideo NAKAMURA²⁾ and Mitsuko UKAI²⁾

¹⁾ *Soft-Matter Physics Laboratory, Graduate School of Emergent Functional Sciences, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050-8585, Japan*

²⁾ *Department of Environmental Science, Hokkaido University of Education, 1-2 Hachimann-cho, Hakodate 040-8567, Japan*

Summary

Using electron spin resonance (ESR) spectroscopy, we revealed the radiation induced radicals in two glucose polymers, cellulose and starch. The representative ESR spectra of cellulose and starch are composed of a singlet signal due to organic free radical at $g = 2.0$. Upon gamma ray irradiation, a singlet signal at $g = 2.0$ increased. Furthermore, a new pair of signals was appeared. These new signals were found at the symmetric position of the singlet signal. The new pair peak was observed in cellulose, not in starch. We concluded that new pair of signals induced by irradiation is originated from cellulose, not from starch.

Key words: cellulose, starch, gamma ray irradiation, side peak, electron spin resonance spectroscopy

はじめに

線による殺菌処理は、食品や生薬の香りや味、さらに薬効を損なうことなくシェルライフを伸ばす。そこで、食物由来の疾病 (Food born illness, FBI) を防ぐ効果的な殺菌法であると評価されている¹⁾。

実際に、広く世界中で多くの食品について、照射による殺菌滅菌処理が導入されている。照射検知の国際的な標準計測法として、EU は 10 種類の分析法を示している²⁾。電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance ; ESR) 法³⁾は EU 公定法に採択されてい

る⁴⁻⁶⁾。分析対象は、骨付きの魚介類や肉類⁴⁾、セルロースを含む乾燥野菜や乾燥果実類など⁵⁾⁶⁾である。

線による照射殺菌法が、今後さらに商業的規模で拡大することは容易に想像される。そのため、検知法の精度を上げるために ESR 法を用いて照射によるスペクトルの変化を厳密に検討することは重要である。著者らは照射食品に誘導されるラジカルを ESR 法によって計測し、照射履歴定量法を提案してきた⁷⁾⁻¹⁰⁾。さらに、照射により胡椒⁷⁾⁻¹⁰⁾、小麦¹¹⁾、朝鮮人参¹²⁾、アガリクス¹³⁾中に数種のラジカルが新たに発現することを明らかにしてきた。

食品や生薬に照射処理を行うことにより、新規ラジカル信号の発現を報告している^{7)~13)}。また、このピークがセルロースに由来するという報告があるが、検証はされていない^{7),11),14)~16)}。食品や生薬には、グルコースポリマーであるセルロースやデンプンが主成分の一つとして含まれている。そのため、照射により発現するピークはグルコースポリマー由来であると予想される。しかし、セルロースとデンプンは構造が非常に似ているので、サイドピーク発現にどの部分が関与しているのか検討することは重要である。

本研究では、これらセルロースとデンプンを ESR 測定し、照射前後に発現する信号挙動を詳しく検討した。

実験方法

1. 試料

試料は、ろ紙(アドバンテック東洋株式会社 FILTER PAPER 75mm)と、オブラート(国光オブラート株式会社)を使用した。試料は 0.5 cm 幅に裁断したものを実験に供した。

2. 照射処理

試料の照射処理は、日本原子力研究開発機構高崎応用研究所にて線を用いて行った。照射量は 50kGy とした。照射処理は室温にて行った。

3. ESR 測定

測定条件は既報⁷⁾によった。測定試料 300mg を入れた ESR 試料管を Ar 置換¹³⁾し、封じ切ったものを用いた。Ar 置換は、真空ポンプを用いて 5 分間 ESR 試料管内を脱気し、その後 2 分間、Ar を ESR 試験管内に流す作業を 5 回繰り返した。Ar 置換した試料管内の圧力は約 1mmHg であった。ESR 分光器は JES-FE1XG(日本電子株式会社)を用いて行った。

実験結果および考察

1. ESR 信号

Fig. 1, Fig. 2 に 0 から 500mT の幅広い掃引磁場で測定した照射処理前のろ紙 (Fig. 1) とオブラート (Fig. 2) の ESR スペクトルをそれぞれ示した。信号強度が低いので、感度を最も挙げた条件で計測した。

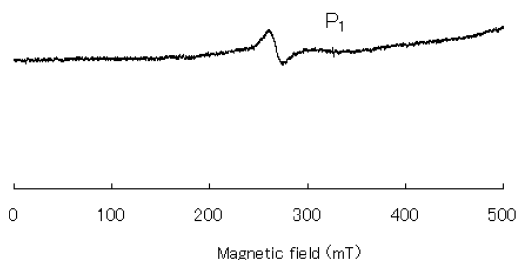


Fig. 1 ESR spectrum of filter paper before irradiation.

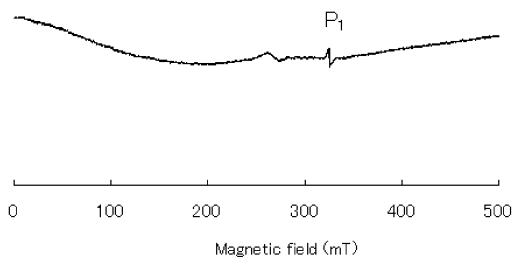


Fig. 2 ESR spectrum of oblate before irradiation.

いずれの ESR スペクトルでも、 $g = 2.0$ に一本線の信号 (P_1) を、 $g = 2.5$ に幅広い一本線の信号を観測した。これまでの報告^{7)~13)}から、 P_1 は有機フリーラジカル由来であると考えられる。

2. 照射効果

Fig. 3, Fig. 4 に照射処理をしたろ紙とオブラートの ESR スペクトルを示した。

照射前試料と照射後試料とを比較すると、スペクトルに本質的な変化はなかった。照射処理により、ろ紙、オブラートともに有機フリーラジカル由来の信号 (P_1) の強度が増大した。また、照射処理したろ紙の ESR スペクトルでは、Fig. 3 に示すように P_1 信号のサイドに新規信号 S_1 と S_2 が観測された。

より詳細に信号を検討するため、磁場を 333 から 343mT として ESR 測定した。ろ紙のスペクトルで観測された新規のサイドピーク (S_1 および S_2) は、 P_1 信号に対して対称の位置 (磁場) に検出された。その g 値は、 S_1 では $g = 2.0071$ 、 S_2 では $g = 1.9799$

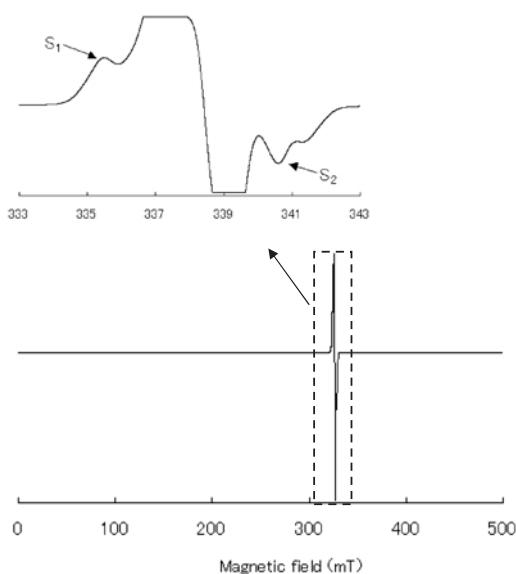


Fig. 3 ESR spectrum of filter paper after irradiation. The inserted signal demonstrated side signals (S_1 and S_2) of irradiated filter paper.

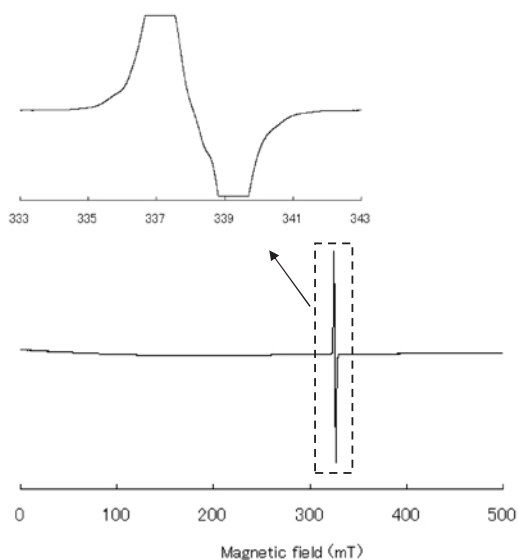


Fig. 4 ESR spectrum of oblate after irradiation. The inserted signal demonstrated side signals (S_1 and S_2) of irradiated oblate.

であった。

このサイドピークはろ紙のみで検出され、オブラートでは観測されなかった。

3. 照射により発現するサイドピーク

試料として用いたろ紙とオブラートは、それぞれセルロースとデンプンで構成されている。セルロース、デンプンともに分子式 ($C_6H_{10}O_5$) $_n$ で表される多糖類である。

Fig. 5, Fig. 6 にセルロースおよびデンプンの構造を示した。セルロースは β -グルコース分子がグリコシド結合により重合したグルコースポリマーである。一方、デンプンは α -グルコース分子の重合により構成されるグルコースポリマーである。これらの構造は非常に似通っている。しかし、1,4 位結合の相違により、セルロースは直鎖、デンプンは螺旋の構造を示す。

サイドピークの出現はイチゴの種子に 2kGy 照射した場合に報じられている^{17),18)}。この場合は低磁場側の信号のみが観測され、高磁場側の信号は観測されていない。そこで、照射により新規に発現する信号は一つであり、これが照射の有無を判定する手

がかりになると評価されてきた。Fig. 3 で示したように照射によりろ紙の試料では、有機フリーラジカル由来の P_1 信号を対象にサイドピーク (S_1 および S_2) を明瞭に観測した。

Table 1 に著者らがこれまで計測してきたサイドピーク^{7)~12)} の g 値を示した。サイドピークは基本的には有機フリーラジカルの P_1 信号の対象の位置に観測される。試料によっては低磁場側が観測されないものや、複数個のピークが観測されることがあった。これは、試料の成分構成と関わりがあると考えられる。また、 $g = 2.0$ の一本線の信号強度が非常に強い場合には、当然のことながらこの一本線信号と重なり見えなくなっている場合もあると考えられる。光合成を行う植物性の食品では、 Mn^{2+} イオン由来の六本の超微細構造線が強くと出現するので、この六本線とサイドピークが重なることも予想される。

4. セルロース由来のサイドピーク

照射処理したろ紙、つまり、セルロースの ESR スペクトルに新規に発現したサイドピーク (S_1 および S_2) は、オブラート、つまりデンプンでは検出され

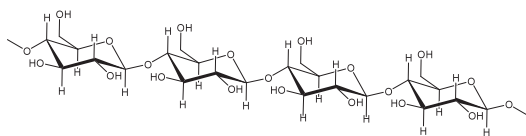


Fig. 5 Structure of cellulose.

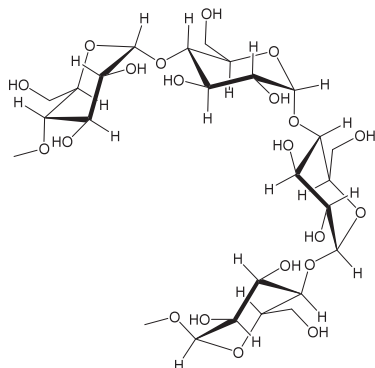


Fig. 6 Structure of starch.

なかった。そこで、サイドピークはセルロース由来のものであり、デンプン由来ではないと考えられる。

事実、これまで著者が報告してきた食品⁷⁻¹¹⁾や生薬^{12),13)}などセルロースを含有するものでは、照射により発現するサイドピークを観測している。また、他のセルロースを含有する生薬(Perillae Herba, Sennae Folium, Cinnamomi Cortex, Phellodendri Cortex, Ginseng Radix, Glycyrrhizae Radix, Paeoniae Radix, Zingiberis Rhizoma)でもサイドピークの発現が報告されている¹⁶⁾。

菌類であるアガリクス¹³⁾ではサイドピークは検出されなかった。これはセルロース含有量が少ないためではないかと推定した。

グルコースポリマーとして非常に相似した構造を持つセルロースとデンプンではあるが、照射処理により発現する信号には違いが生じた。このサイドピークの発現はセルロースが有する -1,4 位結合による強固な直鎖結合によるものではないかと推定できる。

まとめ

電子スピン共鳴分 (ESR) 光学を使用して、セル

Table 1 Summary of g-value of S₁ and S₂ by 50kGy

	S ₁	S ₂
Black Pepper	2.0178	1.9761
Wheat flour	2.0187	1.9832 & 1.9923
Ginseng	-	1.9786
Cellulose	2.0071	1.9799

ロースとデンプン、二種のグルコースポリマーの照射処理により新規に誘導されるラジカルの解析を行った。

二種のグルコースポリマーの ESR スペクトルは、 $g = 2.0$ の有機フリーラジカル由来の一本線である。照射処理により、 $g = 2.0$ の一本線の信号強度は増大した。さらに、セルロースの ESR スペクトルでは新規信号が観測された。この信号は、 $g = 2.0$ の一本線に対象の位置に発現した。このサイドピークはデンプンでは観測されなかった。

これらの結果から、照射により誘導された新規サイドピークは、セルロース由来の信号であると結論した。

文 献

- 1) 社団法人日本原子力産業協会：食品照射 Q&A ハンドブック、2-19、日本原子力産業協会、東京 (2007)
- 2) 等々力節子：食品照射の海外動向、*食品照射*、40、49 (2005)
- 3) Dodd N. J. F. et al.: ESR detection of irradiated food, *Nature*, 334, 387 (1988)
- 4) EN 1786 Food stuffs-Detection of irradiated food containing bone-Method by ESR spectroscopy, European Committee for standardization, Brussels, Belgium (1996)
- 5) EN 1787 Food stuffs - Detection of irradiated food containing cellulose - Method by ESR spectroscopy, European Committee for standardization, Brussels, Belgium (1996)
- 6) EN 1787 Food stuffs - Detection of irradiated food containing cellulose by ESR spectroscopy, European Committee for standardization, Brussels, Belgium (2000)
- 7) Ukai M. et al.: An ESR Protocol based on relaxation phenomena in irradiated foods,

- Spectrochimica Acta*, **A63**, 879-882 (2006)
- 8) 鶴飼光子 他: 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)
- 9) 市井 茜 他: 電子スピン共鳴分光法による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)
- 10) 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)
- 11) Shimoyama Y. et al.: Free radicals in Irradiated Wheat flour detected by Electron Spin Resonance spectroscopy, *Spectrochimica Acta*, **63(4)**, 888-890 (2006)
- 12) 亀谷宏美, 鶴飼光子: ESR による照射殺菌朝鮮人參の検知, *RADIOISOTOPES*, **55**, 451-455 (2006)
- 13) 亀谷宏美, 鶴飼光子: 酸素フリー雰囲気での ESR による 線照射で衛生化したアガリクス(*Agaricus blazei Murill*) の分析, *RADIOISOTOPES*, **56**, 印刷中 (2007)
- 14) Raffi J. and Stocker P.: Electron paramagnetic resonance detection of irradiated foodstuffs, *Appl. Magn. Reson.*, **10**, 357-373 (1996)
- 15) Yamaoki R. et al.: Sterilization of black pepper by electron beam irradiation and identification of organic free radicals in irradiated sample by electron spin resonance, *RADIOISOTOPES*, **54**, 365-373 (2005)
- 16) Yamaoki R. et al.: Detection of electron beam irradiated crud drugs by electron spin resonance (ESR), *RADIOISOTOPES*, **56**, 163-172 (2005)
- 17) Dodd N. and Swallow A.: The use of ESR to identify irradiated food, *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 451-453 (1985)
- 18) Raffi J. and Agnel J. P.: Electron Spin Resonance identification of irradiated fruits, *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 891-894 (1989)

(2007年6月4日受理)