

[報文]

長期間保存した照射黒胡椒のラジカル

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)

Studies on radiation induced radicals in irradiated black pepper after long-term storage

Kameya Hiromi and Ukai Mitsuko

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

Summary

Using ESR the radiation induced radicals of black pepper after long-term storage were studied. Upon gamma ray irradiation, new signals were detected as twin peaks. It was revealed that these signals were very stable after the six month storage. We concluded that radiation induced new signals are very useful to know that the black pepper was irradiated or not.

Key words: irradiation, radical, electron spin resonance, black pepper, long-term storage

はじめに

物流の拡大は世界的な食品の輸出入のさらなる広がりを加速している。長期輸送において食品の品質保持が重要となっている。食品の長期保存の手段として世界的に検討されているのが放射線による殺菌である。照射殺菌の健全性は国際的に認知されるようになっており、さらに拡大することが予想される。事実、国際原子力機構 (IAEA) によると 2007 年には香辛料や乾燥野菜などの照射処理は商業規模で行われ、約 50 万トン流通していると報告された¹⁾。

現在、日本では殺菌を目的とした照射は認められていない。照射処理は馬鈴薯の発芽防止にのみ許可されてきた。しかし、殺菌を目的として香辛料や乾燥野菜に照射処理が日本に導入される可能性は高い。放射線殺菌の実用化を想定し、内閣府は「食品の放射線照射」²⁾の中で厳密な検知法の検討の必要性を示した。

照射食品の検知法として熱ルミネセンス (Thermoluminescence, TL) 法や電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance, ESR) 法などがある。これらは EU (European Union) の公定法として導入されている³⁾。TL 法は鉍物が付着している食品に適用できる簡便で検出精度のよい方法であり、2007 年に日本の公定法となった。

ESR を用いた照射食品の検知については多くの報告がある。Raffi はイチゴの種子に 2kGy の照射処理を行い、新規に出現する信号の観測を報告した⁴⁾。鶴飼らは各種の植物性食品に照射処理を行い、サイド信号の観測を報告した⁵⁾。このサイド信号は他の信号との重なりや食品の成分などにより、1 本のみ検出される場合や、3 本線の信号として検出される場合がある^{6)~8)}。

照射処理により新規に出現するサイド信号は、食品への照射処理の有無を判別するのに有効であるが時間経過により消失することが報告されている⁴⁾。Yordanov らは照射誘導信号の寿命は 3 ヶ月であると

報告している⁹⁾。そこでサイド信号を照射の有無の判断に適用するには、信号の安定性を検討することが重要となる。

本研究では、サイド信号の安定性を長期間保存した黒胡椒を用いて検討し、サイド信号の観測による照射の有無の判別が可能な期間について明らかにした。

実験方法

1. 試料

試料は日本国内で市販されている黒胡椒を使用した。そのため、照射処理は一切行われていないと考えられる。

試料の照射処理は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行った。線源は⁶⁰Coで γ 線を用いた。照射量は完全な殺菌処理を想定して吸収線量50kGyとした。照射処理は一定量の試料を入れたプラスチックバッグを用い、室温にて行った。

照射試料は2003年に照射処理を行った後、ESR試料管に詰めた状態で冷蔵庫内にて約4°Cで現在まで約6年間保存したものである。ESR試料管は不活性ガスによる封じ切り¹⁰⁾を行っていない。

2. ESR測定

測定条件は既報⁵⁾によった。ESR分光器はJES-FA100(日本電子株式会社)を用いて行った。厳密にESR信号を得るため、あらかじめマイクロ波出力と磁場変調を変化させ最適な計測条件¹¹⁾を検討

した。マイクロ波出力の計測条件の最適化は、まず、マイクロ波強度を0.1~200 mWまで変化させ57点の計測結果をもとにして飽和曲線を得た。これよりマイクロ波出力に信号強度が比例し、なおかつマイクロ波出力が最大となる条件とした。磁場変調はFig. 1に示すように、磁場変調幅の変化に対する信号強度の変化を計測し、2本の近似直線が交わる点での変調幅を計測に用いることとした。

実験結果および考察

1. ESR信号

Fig. 2に未照射黒胡椒のESRスペクトルを示した。最も強く鋭い1本線(P1)が $g = 2.0$ に観測された。この信号は、黒胡椒成分の有機フリーラジカル由来の信号であると推定される。P2で示した六本線は Mn^{2+} 由来の超微細構造線であると考えられた。P3は $g = 4.0$ 近くに観測される信号であり、これは Fe^{3+} と考えられる。いずれのラジカル種も既報⁵⁾と同じものである。

2. 照射効果

Fig. 3に照射処理黒胡椒のESRスペクトルを示した。照射処理によりESR信号挙動は変化した。 $g = 2.0$ の1本線の信号強度が増大し、サイド信号を新たに観測した。試料は長期保存した試料であるが、照射により誘導される不安定なサイド信号⁴⁾を検出することができた。Table 1に長期保存した黒胡椒で観測された1本線(P1)とサイド信号(S)の g 値を示した。これまでに報告された照射食品や生薬

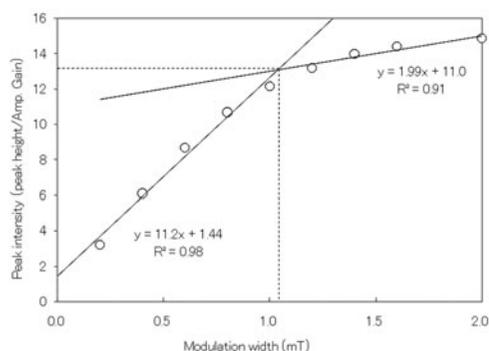


Fig. 1 Modulation width and peak intensity of ESR signals of black pepper.

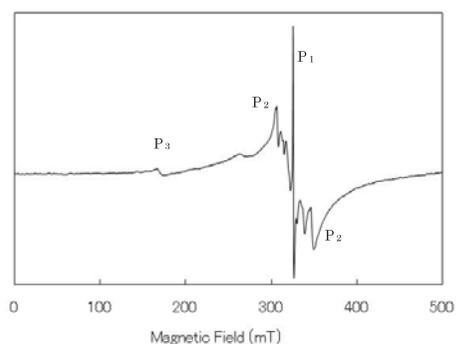


Fig. 2 ESR spectra of black pepper before irradiation treatment.

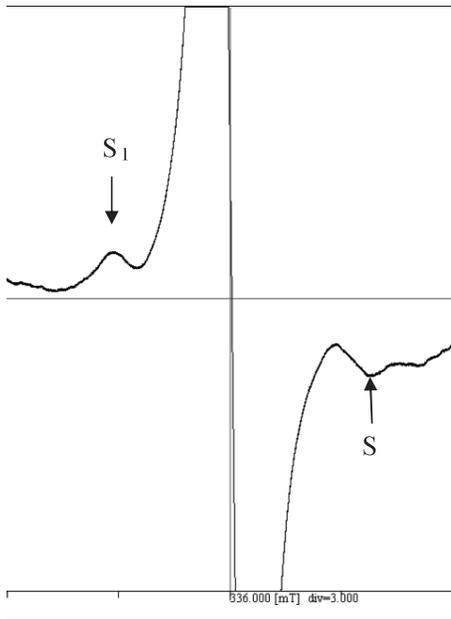


Fig. 3 ESR spectra of irradiated black pepper at 50 kGy.

の g 値^{5)~8)} も同様に示した。朝鮮人参⁷⁾ は低磁場側の信号 (S1) が観測されていない。オブラートにはサイド信号 (S1, S2) が観測されない。黒胡椒⁵⁾、小麦⁶⁾、濾紙⁸⁾ では複数個の信号が観測されている。長期保存黒胡椒は、比較として用いた照射食品とほぼ同じ g 値となったことから、同じラジカル種であろう。

3. サイド信号の解析

サイド信号はセルロース由来の信号⁸⁾ であり、照射セルロースの ESR 計測では、照射により誘導される信号は3本線であると報告^{12),13)} されている。サイド信号が3本線の信号であると仮定すると、観測されるセルロース由来の ESR 信号はラジカル部位に等価な2個のプロトンが隣接しているラジカルであると推定される。ESR 信号の理論解析^{12),13)} により、セルロースの C5 の結合が切れると、 α 位の2個のプロトンが作用して3本線の信号が発生する。この3本線の中央の信号に g 値が約2.0の有機フリーラジカル信号が重なると、実際には2本線のサイド信号としてみえる。Fig. 4 に示すようにセルロースの構

Table 1 g -value of singlet signal at $g = 2.0$ and side signals (S₁ and S₂) detected in irradiated specimen.

	P ₁	S ₁	S ₂
Black pepper stored for six years	1.9948	2.0045	1.9717
Black pepper ⁵⁾	1.9986	2.0178	1.9761
Wheat flour ⁶⁾	1.9998	2.0187	1.9832 & 1.9923
Ginseng ⁷⁾	1.9991	—	1.9786
Filter paper ⁸⁾	2.0065	2.0071	1.9799
Oblate ⁸⁾	2.0069	—	—

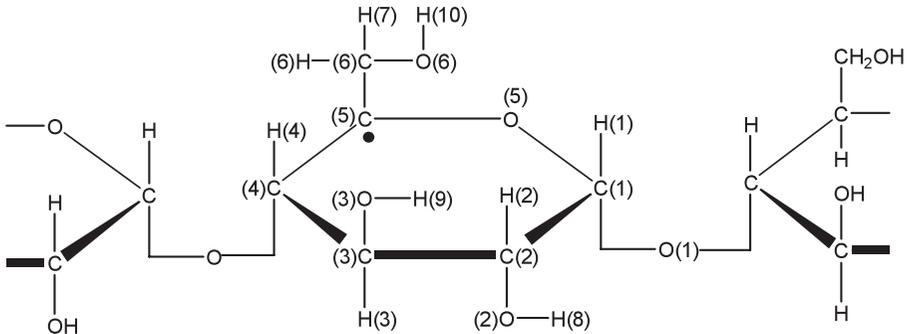


Fig. 4 Chemical structure of irradiated cellulose.

造は、C5の結合位が切れるだけでなく、C2, C3, C4の各部位の切断もセルロースの立体構造や結合部位のエネルギー順位から当然考えられ、サイド信号が3本線である可能性を示唆するものである。

4. サイド信号の安定性

照射の有無の判断に有効なサイド信号の観測は長期保存した黒胡椒試料において可能であった。そこでサイド信号は大変安定なラジカル種であると考えられた。本研究は約6年間冷蔵保存した試料でのサイド信号の観測であったが、実際にサイド信号が照射後1年保存した漢方薬試料で観測できたとの報告もある¹⁴⁾。長期保存試料においてサイド信号が明瞭に検出できた理由はESR計測条件の最適化であると考えられる。すなわち、信号を鋭く観測するため磁場変調幅、さらにマイクロ波強度の検討を行った。ESRは非常に感度が高いので、適切な測定条件の検討¹¹⁾を行うことが求められる。あらかじめ測定条件を厳密に検討したことにより、ESR信号が強く鋭く観測できたと考えられる。

通常、植物性食品は毎年1回以上収穫できるので1年間の貯蔵が保証されればよい。そこで、照射食品においても1年間で貯蔵の目安になると考えられる。本研究における試料は冷蔵保存であり、室温保存に比べてラジカルの減衰は遅いと予想されるが、1年以上保存した試料でのサイド信号の観測ができた。そこで、サイド信号の観測による照射の有無の判別は、1年以上にわたる比較的長い期間の貯蔵においても可能であると結論した。

まとめ

長期間保存した γ 線照射黒胡椒をESRで計測した。照射食品特有のサイド信号を観測することに成功した。保存期間は6年であったことから、サイド信号の観測による照射の有無の判別は1年以上にわたる長期間保存においても可能である。

参考文献

- 1) Rubio, T. C. World wide status of food irradiation, Proceeding Meeting of Japanese Research Association for Food Irradiation (JRAFI) Meeting, p. 6-14 (2007).
- 2) 内閣府原子力委員会. “食品への放射線照射について.” p. 32-34 (2006).
- 3) 等々力節子. 食品照射の海外の動向. *食品照射*. **40**(1, 2), p. 49-58 (2005).
- 4) Raffi, J.; Stocker, P. Electron Paramagnetic Resonance Detection of Irradiated Foodstuffs. *Appl. Magn. Reson.* **10**, p. 357-373 (1996).
- 5) 鶴飼光子 ほか. γ 線照射黒胡椒の電子スピン共鳴法による解析. *RADIOISOTOPES*. **52**, p. 224-230 (2003).
- 6) 安部あいか ほか. γ 線照射小麦中の電子スピン共鳴法による解析. *RADIOISOTOPES*. **53**, p. 355-360 (2004).
- 7) Nakamura, H. et al. An Electron Spin resonance Study of ginseng irradiated by gamma ray. *Spectrochimica Acta.* **A63**(4), p. 883-887 (2006).
- 8) 亀谷宏美 ほか. 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. *食品照射*. **42**(1, 2), p. 4-8 (2007).
- 9) Yordanov, N. D. et al. EPR spectra induced by gamma-irradiation of some dry medical herbs. *Radiat. Phys. Chem.* **78**(4), p. 277-280 (2009).
- 10) 亀谷宏美, 鶴飼光子. 酸素フリー雰囲気でのESRによる γ 線照射で衛生化したアガリクスの分析. *RADIOISOTOPES*. **56**, p. 437-441 (2007).
- 11) 石津和彦. “実用ESR入門—生命科学へのアプローチ.” p. 106-111 (1990).
- 12) Chidambarewaran, P. K.; Sundaram, V. Formation and reaction of radiation-induced free radicals in chemically modified cotton celluloses. *Jour. Polymer Science*. **9**, p. 2651-2658 (1971).
- 13) Ranby, B. “ESR spectroscopy in polymer research.” p. 235 (1977).
- 14) Yamaoki, R. et al. Detection of natural medicines. *Jour. Nat. Med.* **63**(1), p. 28-31 (2009).

(2009年7月10日受理)

1) Rubio, T. C. World wide status of food