

[報文]

照射誘導ラジカルの緩和現象

小川英之¹⁾, 鶴飼光子²⁾, A. Lund³⁾, 下山雄平¹⁾

¹⁾ 室蘭工業大学大学院 (〒 050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

²⁾ 北海道教育大学函館校 (〒 040-8567 北海道函館市八幡町 1-2)

³⁾ Linköping University (S-583 85 Linköping, Sweden)

Electron spin relaxation behaviours of radiation induced radicals

Ogawa Hideyuki¹⁾, Ukai Mitsuko²⁾, A. Lund³⁾ and Shimoyama Yuhei¹⁾

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

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

³⁾ *Department of Chemical Physics, Linköping University, S-583 85 Linköping, Sweden*

Summary

Electron spin relaxation behaviours of radiation induced radicals were studied by the continuous microwave saturation method of electron spin resonance (ESR) spectra. Radiation induced radicals in nutmeg yielded a sharp and intense ESR signal at $g = 2.0$. By the progressive saturation procedure, we could evaluate relaxation times (T_1 and T_2). The computer program to analyze the ESR line shape using all data points on a saturation curve was applied. Based on the theoretical analysis, the relaxation behaviors of radicals were revealed. Radiation induced radicals of the specimens yielded relaxation times, T_1 in the μsec and T_2 in nsec ranges, respectively. Upon the irradiation, T_1 shortened, and T_2 lengthened. The progressive saturation curve was changed by the irradiation.

Key words: electron spin resonance, relaxation behavior, radiation, radical

はじめに

放射線照射による食品の処理には幅広い応用例がある。照射処理は病原体を除去し、食中毒を減らす。照射処理はフリーラジカルを生み出すことから、様々な食品の照射処理検知のために電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) 法が用いられている¹⁾。ESRはラジカルを直接計測できる高感度な分析方法である。

我々はすでに照射朝鮮人参、照射スパイス及び照射小麦粉の放射線処理におけるラジカルのESRに

よる検知について報告し^{2)~4)}、照射食品中の放射線誘導ラジカルとラジカルの緩和現象に基づくESRによる検知法を報告した⁵⁾。照射食品のラジカルの緩和挙動を明らかにするためにマイクロ波の強度を変えて信号計測を行っている。得られる信号強度の変化から、有機フリーラジカル由来の信号が比較的容易に飽和することを明らかにした。

常磁性系に対する連続的なマイクロ波の飽和の理論は、すでに明らかにされている⁶⁾。不均一に広がることによって特徴づけられた様々なESR信号の飽和曲線からスピン-格子緩和時間 (T_1) とスピン

スピン緩和時間 (T2) を決定することが出来ることが近年報告された⁷⁾。本研究では飽和曲線における全てのデータを使用し、ESR 信号のマイクロ波強度への依存性を分析する計算プログラムを開発した。理論解析に基づいて放射線誘導ラジカルの緩和挙動を明らかにした。

実験方法

1. 試料

試料は、4°C で保存されたナツメグを使用した。ナツメグは、独立行政法人農研機構食品総合研究所より提供された。測定用試料は、石英 (99.9%) の ESR 試料管に 300mg を入れた。酸素の影響を受けないよう、試料管内の空気をアルゴンで置換 (5 分間脱気し、2 分間アルゴンを詰める手順を 5 回繰り返し) 処理し封じたものを使用した。試料の照射処理は、独立行政法人農研機構食品総合研究所にて行った。60Co を線源とし、照射量を 1, 3, 5 kGy とし、室温で照射した。

2. ESR 測定

ESR は JES-FA100 (日本電子株式会社) を用い、X バンド (9.3 GHz) で信号測定を行った。測定磁場は 250 ± 250 mT と 350 ± 10 mT に設定した。著者らはすでに照射ナツメグを用いて ESR 計測を行い、ESR による検知が可能であることを報告している⁸⁾。また、マイクロ波出力を 0.1 ~ 27mW まで変化させて ESR 測定を行い、照射誘導ラジカルの緩和挙動を検討し、照射処理による影響を明らかにした。本研究では、マイクロ波強度を 0.1mW ~ 200mW に変化させ、ESR 信号計測を行い、照射誘導ラジカルの緩和挙動を詳細に検討した。測定温度は室温で行った。

3. 線形理論による計算プログラム

ローレンツ型のスピンパケットに関する ESR の線形を表現できるガウス型包絡線の理論は次式であらわされる⁶⁾。

$$g(r) \propto \frac{B_0 \beta}{\Delta B_G} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-(a^2 r'^2) dr'}}{t^2 + (r-r')^2} \quad (1)$$

ここで、ガウス型の線幅 t/a とローレンツ型の線幅 t の組み合わせがポイト線型をもたらす。β は B0 を

中心とした線形関数 g (r) の推移確率である。変数 r と r' は次式のように磁場 B と B' と一致することによって定義される。

$$r = \frac{B - B_0}{\Delta B_L} \quad r' = \frac{B' - B_0}{\Delta B_L} \quad (2)$$

緩和曲線の形状に影響を及ぼす変数 a と t2 は次式のように与えられる。

$$a = \frac{\Delta B_L}{\Delta B_G} \quad r^2 = 1 + r^2 B_1^2 \beta T_1 T_2 = 1 + s^2 \quad (3)$$

ここで、γ は電子の磁気回転比、s はいわゆる飽和因子である。Δ BL と Δ BG は飽和に達していないローレンツ型やガウス型の各線形の半値幅であり、一次導関数に相当するピーク間の線幅 λ L と λ G の条件を次式のように表現することができる。

$$\Delta B_L = (\sqrt{3}/2)\lambda_L \quad \Delta B_G = \lambda_G/\sqrt{2} \quad (4)$$

飽和因子 s は、磁気回転比 γ、空洞共振器内におけるマイクロ波の磁場成分の回転量 B1、そしてスピン格子緩和時間 T1 とスピンスピン緩和時間 T2 をそれぞれ含んでいる。B1 の大きさは、共鳴装置内における直線偏光した B1 の大きさの 1/2 である。マイクロ波共振器の試料位置におけるマイクロ波の磁場成分の回転量 B1 の大きさは、以下の式により、入力されるマイクロ波強度が関係する。

$$B_1 = k\sqrt{Q_L P} = k\sqrt{P} \quad (5)$$

ここで、定数 K は共鳴装置に依存する。

実験的に測定されたマイクロ波強度 P とスピン緩和依存定数 P0 を代入すると

$$P_0 = \frac{1}{K^2 \gamma^2 \beta T_1 T_2} \quad (6)$$

式 (1) の吸収線の形状は式 (7) に計算し直すことができる。

$$g(r) \propto C \frac{\beta \sqrt{P}}{t} u(ar, at) \quad (7)$$

ポイト関数 u は、複素関数 w の実数部分である。

$$w(z) = \exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-iz) \quad (w=u+iv, z=at+iar)$$

線型関数 $g(r)$ (式 (7)) による評価法は、複素関数の実数部分である関数 $u(ar, at)$ を拡大して算出した⁹⁾。複素関数の実数部分を計算するため、ガウスタイプの求積は従来の手順で行った¹⁰⁾。1本線や不均一に広げられた線の緩和挙動を計測するため、遷移確率 β は単純な二準位系の中で不変であると設定した⁹⁾。

フィッティングを行うため、非線形の最小二乗法のフィッティングプログラムに組み込んだ。Fig. 1 に計算プログラムの入力画面を示す。

実験結果および考察

1. ESR スペクトルの挙動

Fig. 2 に、ナツメグの典型的な ESR スペクトルを示した。g 値が約 2.0 を示す強く鋭い 1 本線の信号は、有機フリーラジカル由来の信号である。照射ナツメグの ESR スペクトルでは、この 1 本線の信号強度が著しく増大した。この信号強度の増加を利用して照射ナツメグの検知が可能となる⁸⁾。

2. 照射誘導ラジカルの飽和挙動

Fig. 3 にマイクロ波強度を 0.1 ~ 200mW に変化さ

```
SATURATION curve File name (Enter for none):MLa1aD1.exp
Initial values
Saturating power(mW): 4
Lorentzian width(G): 1
Experimental width(G): 12
C in B1(G)=C*sqrt(Power/mW), C(G/sqrt(mW)): 0.044
Modulation frequency(Hz): 100000
Modulation amplitude(G): 1
Fit Saturating power(Y/N):Y
Fit Lorentzian width/Gaussian width(Y/N):Y
```

Fig. 1 Computer Program.

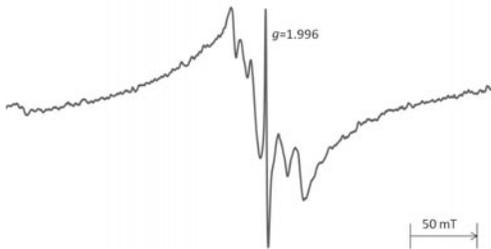


Fig. 2 ESR spectrum of nutmeg before irradiation.

せて計測した信号の強度の変化を示した。線形理論による計算プログラムを用いたシミュレーションを実線で示した。実験値をシミュレーションとのフィッティングができた。マイクロ波強度が増すごとに信号強度は増大し、一定のマイクロ波強度で飽和し、それ以降は減少した。閾値を示すマイクロ波強度は、照射前は 5.0 ~ 10mW であり、照射後は 8.5 ~ 18mW であった。照射により、ラジカルの緩和現象が変わることがわかった。

3. 照射処理と緩和時間

放射線照射量の増加に伴い、緩和時間 T_1 が短くなり T_2 が長くなる⁸⁾。Table 1 に T_1, T_2 及び相乗平均 ($T_1 T_2$) $1/2$ を示した。照射量の増加により相乗平均が減少した。

Kevan ら¹¹⁾は T_1, T_2 の相乗平均が液体窒素温度で有機ガラスの照射量の増加によって小さくなることを報告している。照射により遊離した電子が有機ガ

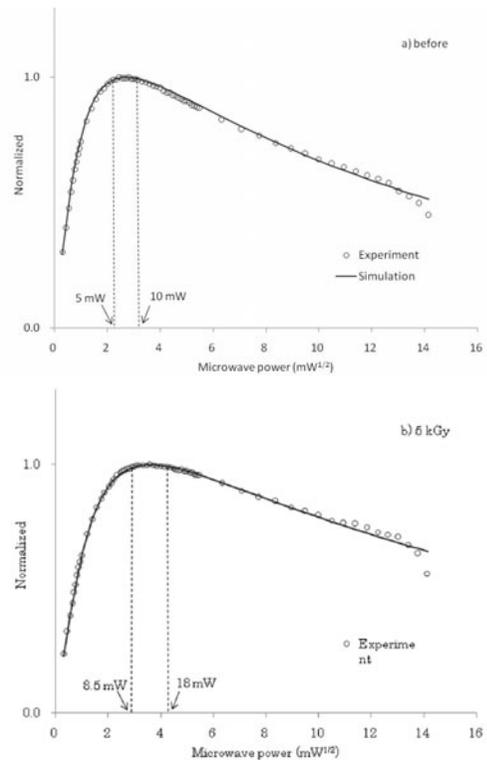


Fig. 3 Saturation curve of ESR signals of nutmeg a) before and b) 5 kGy radiation with γ -ray.

Table 1 Relaxation times (T_1 and T_2) and their geometrical average of nutmeg (*Myristica fragrans*).

Irradiation	$T_1(\mu\text{s})$	$T_2(\text{ns})$	$\sqrt{T_1 T_2} (\mu\text{s})$
non-irradiation	16	93	1.2
1 kGy	8	134	0.98
3 kGy	7	134	0.95
5 kGy	8	130	1.0

ラスの中で不均一に分布することによる T_1 , T_2 の変化であるという結論を導き出している。食品は非常に不均一な系であると考えられるため、照射による不対電子の分布が緩和時間の変化につながっていると推測できる。

まとめ

ESR を利用し、 γ 線照射ナツメグのラジカルの緩和現象を検討した。照射前の ESR スペクトルで有機フリーラジカル由来の g 値が約 2.0 を示す強く鋭い 1 本線が観測され、照射後にはこの 1 本線の信号強度が増加した。この ESR 信号についてマイクロ波強度を 0.1mW ~ 200mW に変化させて計測した。飽和曲線は照射処理によって顕著に変化した。ESR 信号の計算プログラムを開発し、ラジカルの緩和現象を解析した。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、照射量に応じて変化した。 T_1 が短く、 T_2 は長くなった。 T_1 と T_2 の相乗平均は減少した。食品は不均一な系であるから、照射による不対電子の分布の変化が緩和現象に影響していると考えた。

参考文献

- 1) Dickson, J.S. Food Irradiation. Principles and Applications (Molins, R.A. ed), chapt. 14, p.23-36, New York, John Wiley (2001).
- 2) Ukai, M.; Shimoyama, Y. Free radicals in irradiated pepper: An electron spin resonance study. *Appl. Magn. Reson.* **24**, p.1-11 (2003).
- 3) Nakamura, H. et al. An Electron Spin resonance Study of ginseng irradiated by gamma ray. *Spectrochimica Acta.* **63**(4), p.883-887 (2006).
- 4) Shimoyama, Y.; Ukai, M. Free radicals in irradiated wheat flour detected by Electron Spin Resonance spectroscopy. *Spectrochimica Acta.* **63**(4), p.888-890 (2006).
- 5) Ukai, M., et al. An ESR Protocol based on relaxation phenomena in irradiated foods. *Spectrochimica Acta.* **63**(4), p.879-882 (2006).
- 6) Castner, T. G. Jr. Saturation of the paramagnetic resonance of a V center. *Phys. Rev.* **115**, p.1506-1519 (1959).
- 7) Cullis, P. R. Electron paramagnetic resonance in inhomogeneously broadened systems: A spin temperature approach. *J. Magn. Reson.* **21**, p.397-406 (1976).
- 8) 亀谷宏美 ほか. 照射ナツメグ (*Myristica fragrans*) の ESR による検知. *RADIOISOTOPES*. **58**, p.179-185 (2009).
- 9) Maruani, J. Continuous saturation of "dispersion" singularities and application to molecular triplet states. *J. Magn. Reson.* **7**, p.207-215 (1972).
- 10) Gautschi, W. Efficient computation of the complex error function. *SIAM J. Numer. Anal.* **7**, p.187-195 (1970).
- 11) Kevan, L.; Chen, D. H. Spatial distribution of trapped electrons in γ -irradiated organic glasses. *J. Chem. Phys.* **49**(4) p.1970-1971 (1968).

(2009年7月13日受理)