

[報文]

照射食品に誘導されるラジカルの減衰挙動

貝森良彦^{1), 3)}, 坂本侑輝¹⁾, 菊地正博³⁾, 亀谷宏美²⁾,
中村秀夫¹⁾, 下山雄平³⁾, 小林泰彦³⁾, 鶴飼光子¹⁾

¹⁾ 北海道教育大学 (〒 040-8567 北海道函館市八幡町 1-2)

²⁾ 農業・食品産業技術総合研究機構 (〒 305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12)

³⁾ 日本原子力研究開発機構 (〒 370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233)

Initial Decay Process of Radicals Induced in Irradiated Food

Kaimori Yoshihiko¹⁾, Sakamoto Yuki¹⁾, Kikuchi Masahiro³⁾, Kameya Hiromi²⁾,
Nakamura Hideo¹⁾, Shimoyama Yuhei³⁾, Kobayashi Yasuhiko³⁾ and Ukai Mitsuko¹⁾

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

²⁾ *National Food Research Institute, 2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642 Japan*

³⁾ *Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki-machi, Takasaki, Gunma 370-1292 Japan*

Summary

In order to determine radical decay behaviors of γ -irradiated food, we analyzed radicals in the food using ESR. We detected the ESR signal of specimens just several minutes after irradiation. The singlet signal intensity at $g=2.0$, originated from organic free radicals was increased as followed by the increasing radiation dose. Singlet signal intensity that increased by γ -irradiation was decreased with time. The phenomena of decay of the ESR singlet signal showed two phase that are rapid decay and slow decay. It was suggested that those two phase decay is due to at least the two radical species. Also we concluded that after three hours of radiation treatment long life radical as ESR signal intensity was detected in irradiated specimen; black pepper, green coffee bean and ginseng, showed the same decay phenomena. But the signal intensity of irradiated black pepper was three times larger than that of irradiated green coffee bean and irradiated ginseng.

Key words: decay process, electron spin resonance, gamma ray irradiation, radical

はじめに

近年、世界各国で放射線による食品や農産物の殺菌、殺虫、芽止め処理が認可され、照射食品の商業規模での流通も盛んになっている。照射食品の流通に際し、表示を義務付け管理を行うことは国際的な合意事項である¹⁾。照射食品の適正な表示を担保するため、ヨーロッパ標準分析委員会 (CEN)、コーデックス委員会では種々の標準分析法^{2)~3)}を検知

法として採択している。その中のひとつである電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance; ESR) 法は骨やセルロース由来のラジカルを検出する測定法である。

これまでに著者らはガンマ線を照射した様々な食品を ESR により計測し、照射食品の検知技術を検討してきた^{4)~7)}。放射線照射直後のラジカルは不安定であり早い時間で消滅し、その後は比較的安定なラジカルが残ると考えられる。そこで計測には照

射から1週間以後の試料を用いており、比較的安定したESR信号強度を測定していると考えてきた。しかしこれまでに照射直後からどの程度の時間でESR信号強度が安定するのかについての報告はほとんどない。そのため、照射直後のESR信号強度とその減衰挙動を計測し、どの程度でESR信号強度が安定するのかを確認しておく必要がある。安定する時間が確認できれば照射食品をESRによって検知する際の目安になり、照射食品検知技術の普及につながることを期待される。そこで本研究ではガンマ線照射直後のESR信号強度がどのように減衰するか、さらにその減衰挙動が試料によって、さらに線量によって変化するかを明らかにすることを目的とした。

実験方法

1. 試料

実験試料は黒コショウ、コーヒー生豆、朝鮮人参の3種である。黒コショウは2006年にインドKERARA州、IDUKKI地方で収穫された原体を用いた。コーヒー生豆は焙煎前のものを用いた。朝鮮人参は(株)ウチダ和漢薬のニンジンM生干片を用いた。試料は室温で保存した。

2. 照射処理

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コバルト60を線源とするガンマ線を用いて室温で行い、吸収線量は0.1, 1, 5, 10, 50 kGyとした。照射処理終了後すぐに試料調製を行った。照射処理終了からESR信号観測までの時間は平均して約10分であった。

3. 試料調製

黒コショウは原体を10粒程度乳鉢に入れ、乳棒で粉末になるまですり潰した。コーヒー生豆は焙煎前のコーヒー生豆をコーヒーミルで挽いた。朝鮮人参は生干片を3枚程度乳鉢に入れ、乳棒で粉末になるまですり潰した。

それぞれの試料をESR試料管に30mm分となるように詰め、ESR測定に供した。サンプル重量は試料を入れたESR試料管重量から風袋重量を引いて求めた。測定に使用するESR機器の測定保証範囲が42mmであるため、試料が測定範囲内にセッ

トされるよう、スケールで合わせた。

4. ESR測定

ESR分光器はRE-3X(日本電子株式会社)を用い、Xバンド(9.4GHz帯)のマイクロ波で室温測定した(24±1℃)。磁場強度を実測するため、NMR Field Meter ES-FC5(日本電子株式会社)を用い、マイクロ波周波数はMicrowave Counter TR5212(ADVANTEST製)で正確に求めた。ESR測定は起動後、1時間以上磁場を安定化させた状態で測定を行った。

ESRの測定条件は中心磁場;336mT, 掃引磁場幅;±7.5mT, 磁場変調周波数;100kHz, 磁場変調;1.0mT, 時定数;0.03s, 掃引時間;1min.で行った。マイクロ波強度は2~20mWまで変化させた。

実験結果および考察

1. ESR信号

Fig.1に黒コショウ、コーヒー生豆、朝鮮人参の照射直後のESR信号を同一の計測感度で測定した結果を示した。全ての試料で強く鋭い1本線の信号(P_1)が観測された。黒コショウはコーヒー生豆、朝鮮人参と比較して P_1 信号強度が強く観測された。

Fig.2に朝鮮人参の各吸収線量におけるESR信号を示した。吸収線量が増すに従い、ESR信号強度も強く観測された。黒コショウ、コーヒー生豆も朝

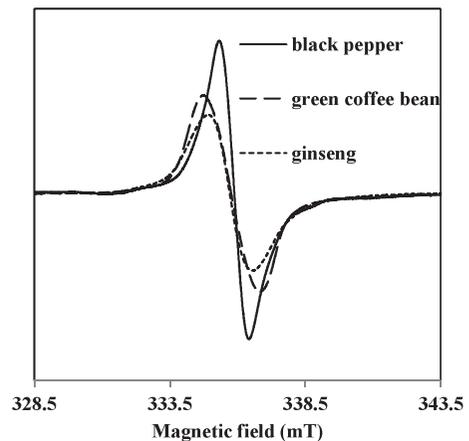
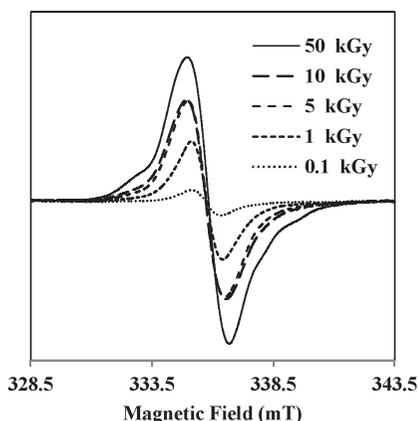


Fig.1 ESR spectra of 10 kGy-irradiated specimens. These specimens are black pepper, green coffee bean, and ginseng.

Fig. 2 ESR spectra of ginseng after γ -irradiation.

鮮人参と同様に、吸収線量が増すに従い P_1 信号強度が強くと観測された。

2. 飽和挙動

ESR 測定では最適なマイクロ波強度は試料により異なるので、マイクロ波強度を変え ESR 計測し、信号強度の飽和挙動を検討することが重要である⁴⁾。Fig. 3 に示したようにマイクロ波強度を上げると始め ESR 信号強度も強くなるが、あるマイク

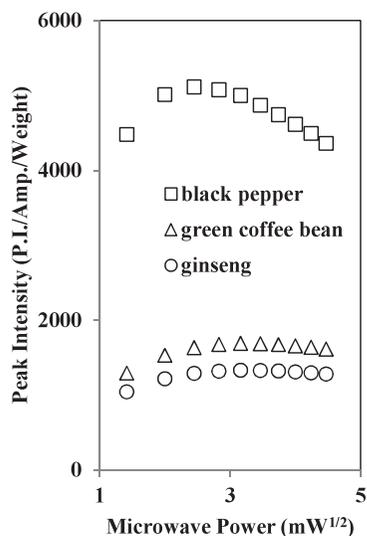


Fig. 3 Progressive saturation behavior of 10 kGy-irradiated specimens; black pepper, green coffee bean, and ginseng.

ロ波強度以降では ESR 信号強度が徐々に小さくなる。この ESR 信号強度が最大の時のマイクロ波強度が閾値である。照射された試料に対するマイクロ波強度の閾値とその時の g 値を Table 1 に示した。

Table 1 Characteristics of optimized ESR measurements at threshold value of black pepper, green coffee bean, and ginseng after irradiation.

Samples	irradiation (kGy)	Microwave Power (mW)	Peak Intensity (P.I./Amp./Weight)	g -value
black pepper	0.1	6	580	2.00372
	1	8	1651	2.00284
	5	4	3950	2.00405
	10	6	5112	2.00391
	50	8	4580	2.00382
green coffee bean	0.1	8	248	2.00363
	1	10	638	2.00323
	5	12	995	2.0034
	10	10	1687	2.00337
	50	8	1864	2.00356
ginseng	0.1	6	212	2.00372
	1	6	788	2.00345
	5	8	1293	2.00337
	10	10	1330	2.00368
	50	10	1864	2.00359

黒コショウの閾値は6～8 mWであった。コーヒー生豆の閾値は8～12 mWであった。朝鮮人参の閾値は6～10 mWであった。ESR信号の減衰挙動はそれぞれの試料が閾値を示すマイクロ波強度で測定を行った。またすべての試料で g 値は約2.00であった。

3. 初期減衰挙動

Fig. 4に黒コショウ、コーヒー生豆、朝鮮人参の照射終了からの経過時間と信号強度の関係を示した。いずれの試料でも吸収線量が増すに従い信号強度が増加し、測定開始直後にはESR信号強度の減衰は早かった。また、照射直後のESR信号強度が強い黒コショウはコーヒー生豆、朝鮮人参よりその後の減衰は早かった。ラジカルは反応性に富む短寿命の中間体として存在しているため、ラジカルが多いほど速く他の非ラジカル種と結合をしてラジカルが消滅していくと考えられる。照射終了から約180分後までにESR信号強度は急激に減衰し、その後は緩やかな減衰となった。これにより、照射終了からの急激な減衰とその後の緩やかな減衰という異なる半減期を持つラジカルの存在が示唆された。

4. 線量依存性

Fig. 5に黒コショウ、コーヒー生豆、朝鮮人参の吸収線量と照射終了180分後程度におけるESR信号強度との関係を示した。照射終了直後でも同様の依存性が得られたことから、照射後180分までの減衰挙動は、線量によって変化することが示唆された。

5. 長期減衰挙動

Fig. 6に黒コショウ、朝鮮人参、コーヒー生豆の照射誘導ラジカルの長期減衰挙動を示した。照射7ヵ月(320000分)後までの減衰挙動は、いずれの試料でも初期減衰挙動とは異なる減衰挙動を示した。これは初期減衰挙動とは異なる半減期を持つラジカルの存在を示唆するものである。

まとめ

すべての試料において照射直後のラジカル信号の観測に成功した。 g 値が約2.00の1本線信号の強度は吸収線量が増すに従い増加した。照射後、時間経過につれてラジカルは急激に減衰した。初期減衰挙

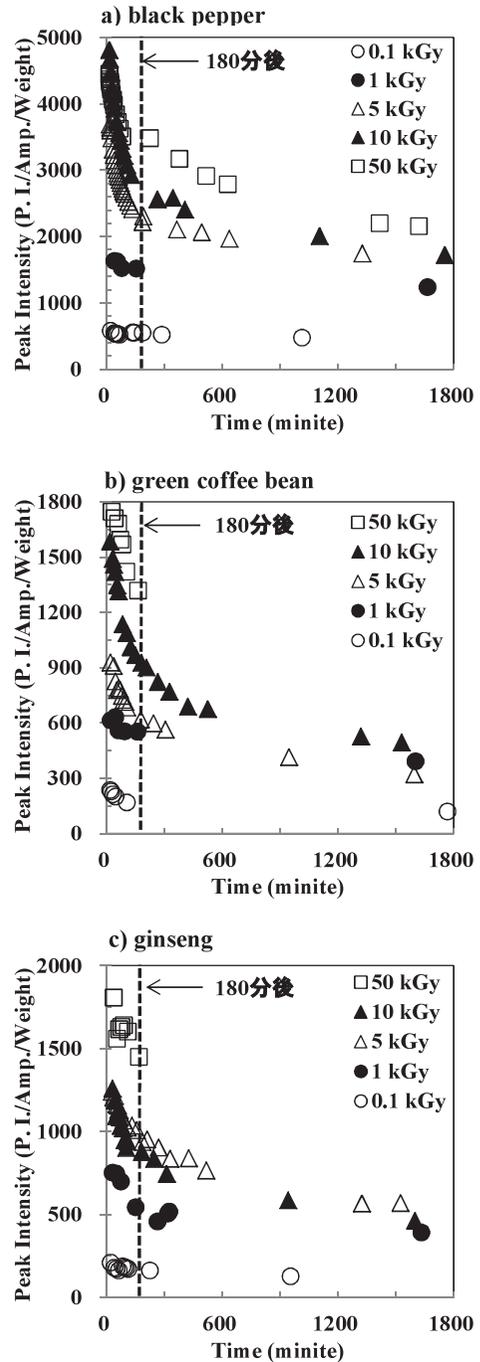


Fig. 4 Decay time courses of ESR peak intensities after irradiation to a) black pepper, b) green coffee bean, and c) ginseng.

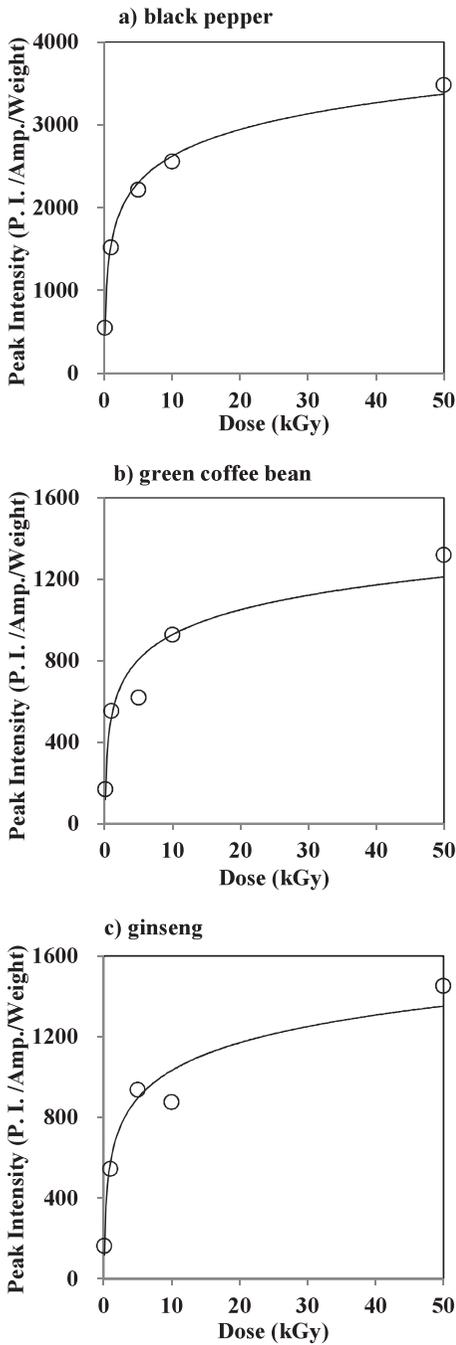


Fig. 5 Relationship of absorbed dose and ESR signal intensity of black pepper, green coffee bean, and ginseng at 3 hours after irradiation.

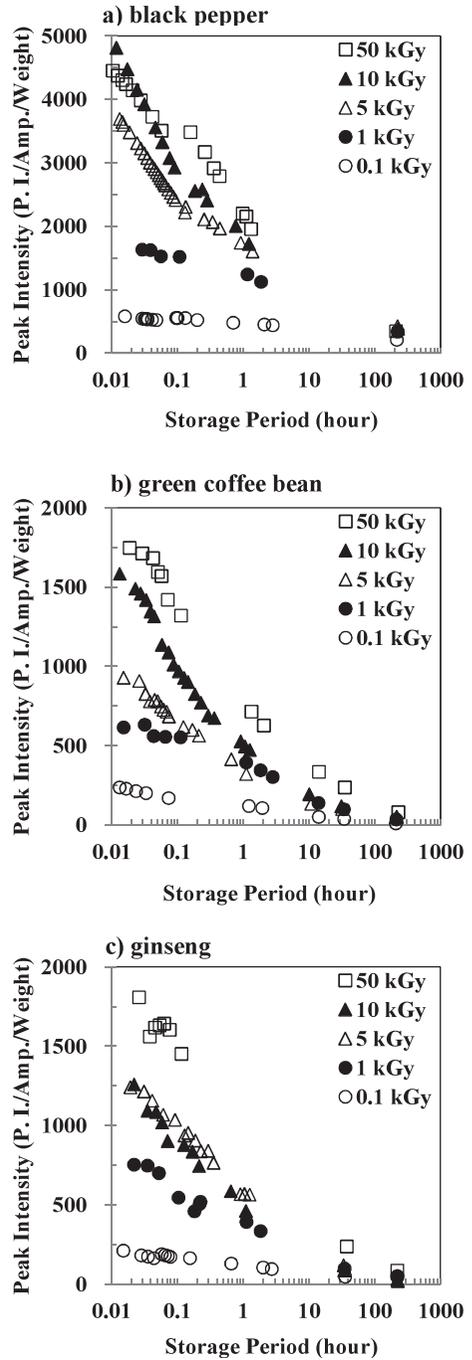


Fig. 6 Decay time courses of ESR peak intensities during 7 months after irradiation to a) black pepper, b) green coffee bean, and c) ginseng.

動では ESR 信号強度の減衰挙動が 2 相に分かれることから、少なくとも 2 つの異なる半減期を持つラジカルの存在が示唆された。照射後 3 時間程度で、すべての試料で安定な信号強度が観測されるようになった。照射された黒コショウ、コーヒー生豆、朝鮮人参は類似した減衰挙動を示した。しかし、信号強度は、黒コショウはコーヒー生豆や朝鮮人参より約 3 倍強く観測され、信号強度の違いが減衰挙動に影響することがわかった。さらに食品試料によりラジカル減衰挙動に変化があることがわかった。吸収線量が高いほど信号強度も増大し、信号強度が強いほど照射直後に急激に減衰した。照射終了後 180 分程度の試料で吸収線量に対する ESR 信号強度の線量依存性が確認された。長期減衰挙動では初期減衰挙動と異なる寿命を持つラジカルの存在が示唆された。

本研究では、照射直後のラジカル減衰挙動を明らかにした。その結果、実用的な検知法においては照射から 180 分以上経過した試料を用いることにより経過時間に影響されない結果が得られることが示唆された。

参考文献

- 1) FAO, Codex General Standard for Irradiated Foods (CODEX STAN 106-1983, REV. 2003) (2003).
- 2) Commission of The European Communities: Report From The Commission on Food Irradiation For The Year 2002 (2004).
- 3) FAO, Codex General Codex Methods for the Detection of Irradiated Foods (CODEX STAN 231-2001, REV. 2003) (2003).
- 4) 中村秀夫 ほか. 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**, p.501-506 (2004).
- 5) Ukai, M.; Shimoyama, Y. Free Radicals in Irradiated Pepper: An Electron Spin Resonance Study. *Appl. Magn. Reson.*, **24**, p.1-11 (2003).
- 6) Shimoyama, Y.; Ukai, M. Free Radicals in Irradiated Wheat Flour Detected by Electron Spin Resonance spectroscopy. *Spectrochimica Acta.*, **63**, p.888-890 (2006).
- 7) 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).

(2011 年 8 月 1 日受理)