

身近な食品に含まれる常磁性種の観測

— 高大連携「化学実験」体験講座の教育的意義と成果 —

仲 島 浩 紀 帝塚山中学校・高等学校
梶 原 篤 奈良教育大学理科教育講座 (化学)

Electron Spin Resonance (ESR) Detection of Paramagnetic Species in Familiar Foods: Cooperative Program between High School and University

NAKAJIMA Hiroki

(Tezukayama Junior & Senior High School)

KAJIWARA Atsushi

(Department of Materials Science, Nara University of Education)

Abstract

Electron spin resonance (ESR) detection of paramagnetic elements and molecules in foods has been conducted in the cooperative research work of high school students at Nara University of Education. The cooperative program between Tezukayama high school and Nara University of Education has been carried out since 2008. This program has two purposes. 1. To provide information about the university laboratory to the early years of high school students. 2. To learn basic operations in experiments. In order to fulfill the purposes, electron spin resonance spectroscopy (ESR) was used. For example, detection of paramagnetic species in foods. The results of the experiments will be reported.

キーワード：高大連携，電子スピン共鳴，常磁性種，
食品，化学教育

**Key Words : cooperation between high school and
university, Electron spin resonance,
Paramagnetic species, Foods, Chemical
education**

1. はじめに

化学は物質の学問で，自然界に存在する種々の物質について調べることは化学の大きな仕事の一つである。奈良教育大学理科教育講座化学教室の卒業研究において，その一部で自然のなかの動物や植物などを電子スピン共鳴分光法で測定し，自然界に存在する種々の物質やその構成元素の中で，特に常磁性のものに焦点を当てて観測を行ってきている。電子スピン共鳴 (ESR) 分光は比較的高感度に常磁性種の検出ができる分析機器であるが，奈良教育大学のESR分光計はメーカーの日本電子の協力を得て，改良を繰り返し，非常に高感度な装置となっている。その特性を生かして，普段はラジカル重合系に存

在する反応活性種の成長ラジカルを直接観測したり，ラジカル重合開始過程の反応動力学を研究したりするのに用いている¹⁾。奈良教育大学の卒業生は，近年はとくに小，中，高等学校の教員になることが多いので教員になった後でも大学時代の研究活動が教育に生かすことができるように，それぞれ課題を持って，自然や身の回りの生き物，植物，物質などをESRで測定する研究も行っている。これまで観測してきたものの中にはミツバチなどのハチ類，クロオオアリなどのアリ類，バッタ，蝶などの昆虫，種々の植物の種，干しエビ，カニをはじめとする食品，なかでも乾物類，茶葉，コーヒー豆，など多岐にわたるものが含まれる。こういった研究の結果の一部はすでに発表している²⁾。

ESRの観測対象となるものは、自然界に存在する多種多様な物質、元素のうち、常磁性のものだけである。3価の鉄、2価の銅、2価のマンガン、などが比較的良好に観測される。有機物が常磁性になったものはその多くが不安定で、あまり観測されないが、ときには固形物中の有機ラジカルや、照射射下で一時的に発生した有機ラジカルとして観測できることもある。元素を検出するのは化学の世界では重要なので、いわゆる炎色反応の原理に基づく原子吸光分析法、誘導結合プラズマ (ICP) 法によってイオン化された元素を検出するICP法などいろいろな元素分析法が開発されてきた。ESRも元素を検出できる分析法の一つで、常磁性の元素や分子を検出できるという特徴がある。自然界に存在する元素や分子は常磁性と反磁性とに分けられる。反磁性の物質が圧倒的に多いが、数少ない常磁性物質には、反応性が高い、触媒活性など特異な性質を示すものが多いなど物質の特性を調べることができる。化学の世界は電子が支配していると言っても過言ではなく、その電子の状態を鋭敏に反映したスペクトルが観測できることが大きな特徴である。

2008年度から帝塚山高等学校女子コースと奈良教育大学で高大連携事業の一環として、「化学実験」体験講座を実施している。著者らは、2010年に本講座の試みと参加生徒のアンケート調査の結果などをまとめたものを「高大連携「化学実験」体験講座の試みとその成果」³⁾として報告した。2012年は、高校生たちの新たな研究成果とともに本講座の化学的探究活動としての考察を報告⁴⁾した。さらに、2013年、2014年にはキャリア教育を見据えた高等学校と学会 (ESRフォーラム研究会) との連携による新しい高大連携の試みや奈良で開催されたESRの専門家が集う国際会議 (Joint Conference of APES-IES-SEST 2014) において初めて高校生が英語で発表を行うまでに至った実践記録について報告してきた^{5,6)}。本稿は、その続編の一部である。

本稿では、これまで得られた身近な食材に含まれる常磁性遷移金属イオンや有機ラジカルのESR法による検出についてその結果について総括するとともに教育的意義について考察する。

ESR法は有機ラジカルや常磁性遷移金属イオンを検出する有効な観測手段で、ラジカル重合の基礎研究や常磁性金属錯体触媒の研究、磁性体の研究、生体内化学反応の研究、さらには考古学分野における年代測定など多岐にわたる専門分野で活用されている⁷⁾。

すべての物質は、常磁性種と反磁性種に分けることができるが、そのほとんどは反磁性種である。しかし、常磁性種は化学的な反応性が高かったり、磁石や伝導体になったりするなど機能を持つものがあるなど非常に興味深いものが多い。奈良教育大学の大学院の講義・演習で磁石や磁性体のESRについて取り上げたこともある⁷⁾。

ESR法は、常磁性種だけを検出しESRスペクトルとして観測することができる。スペクトルの解析やその原理の理解には、高校生がまだ学んでいない量子化学など専門的な知識が必要となり簡単ではない。しかし、ESRスペクトルの形から定性分析を、スペクトルの積分値から定量分析を行うことができる。また、その線幅や強度の変化から分子の動的挙動を読み取ることができ、その解析は高校生でも十分に理解できるものである。さらに、試料は固体、液体、気体のどの状態であっても測定可能であり、装置の操作もそれほど難しくないので高校生でも試料の調製を含めて取り扱うことができる。

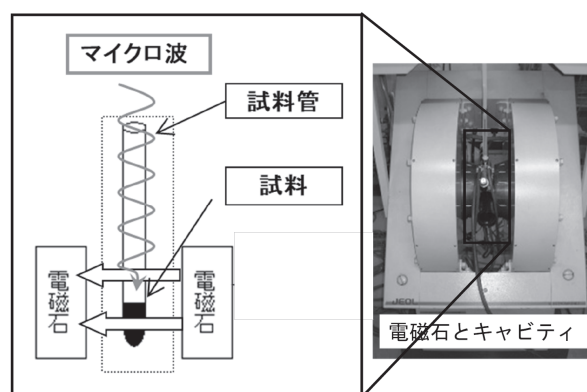


図1 ESRの簡単なしくみ²⁾

ESRの測定では、試料を電磁石の中におく。常磁性の物質は磁場の中におかれるとエネルギー準位が分裂する。その分裂幅に等しいエネルギーのマイクロ波を照射するとエネルギーの低い準位の電子はマイクロ波を吸収して上の準位に上がる、その時マイクロ波は吸収される。この吸収を電气的に変調すると吸収波は微分型に変わり、ESRスペクトルとなる。教育大学の学部の物理化学実験でも硫酸銅 (II) の単結晶のESRスペクトルの観測とその解析を取り上げている。このスペクトル線の形やどれくらいの磁場の場所に現れるかで、 Cu^{2+} イオンが観測されていることがわかる。どのような常磁性のイオンがどのようなスペクトルとして観測されるのかは、これまでの研究の積み重ねがあり、特に Cu^{2+} イオンは非常によく研究されているので、同定が容易である。有機ラジカルが観測される範囲は上記の銅イオンのスペクトルの範囲よりもずっと狭く、線幅は非常に狭い。このようにスペクトルが観測できると、その形状や位置から常磁性種を特定することができ、さらには、濃度、動的挙動、反応性までも知ることができる。

化学的にも興味深い常磁性種の知見を得られることに加えて、量子化学と分子の動的挙動を知ることができるESRを用いた実験は、高校生の実験体験だけでなく、量子化学を学習しない高等学校と学習する大

学の化学教育の架け橋にもなると考えESRを用いた実験体験を一つの柱として講座では取り入れている。

2. 身近な食材のESR測定

高校生が口にする身近な食材にも常磁性種は存在する。例えば、植物であるお茶の葉を測定すると常磁性遷移金属イオンである Mn^{2+} が、ポテトチップスやインスタントラーメンのような油脂加工食品をESR法で測定すると酸化物由来の有機ラジカルが検出できる⁸⁻¹⁰⁾。

そこで、今回の測定においても、食材に含まれる有機ラジカルと常磁性遷移金属イオンの両方の検出を試みることにした。それぞれの意図は次の通りである。

2.1. 常磁性遷移金属イオンの検出

常磁性遷移金属イオンである Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} などは、人間の体内にも存在し生体微量必須金属として非常に重要な働きを示すミネラルとして知られている。しかし、金属イオンが体内に含まれるという実感を持っている生徒は少ない。例えば、鉄という元素を考えた場合、建築材料や磁石といったマクロな視点での鉄は理解しやすいが、血液中のヘモグロビンの一成分の鉄といったミクロな視点での鉄はイメージし難いということである（図2）。そこで、ESRによる植物体の金属イオンの検出を通じて、マクロな視点とミクロな視点との間を行き来しながら元素としての性質を考えることで物質のより深い理解を目指した。

2.2. 有機ラジカルの検出

近年、紫外線による肌のしみ、しわ予防などの対策として抗酸化作用をうたう食品が多く販売されており高校生の関心も高い。そこで、ビタミンEが多く含まれているとされているアーモンドやサプリメント、ポリフェ

ノールを多く含むとされているチョコレートをESRで測定して有機ラジカルを検出し、抗酸化作用についての知見を得ようとした。

試薬の調整やESRの測定は、著者の一人である高校教員立会いのもと高校生自身が行った。また、得られた結果の分析や考察の議論には高校生に加えて高校教員も参加し、著者の一人である大学教員のアドバイスを受けた。

3. 実験

3.1. 各種試料の調整

黒コショウ、あおのり、ひじきなどの食材は市販されているものを使用した。すべての食材は、磁製の乳鉢で1mm程度の細片になるまで砕いてから質量を測定した。それぞれ、ESRチューブに入れ、セプタムキャップをつけパラフィルムで密封した。

カイワレ大根は、蒸留水を用いた水耕栽培を行った。成長したカイワレ大根の葉、茎、根、種子の皮を分離してそれぞれをESRチューブにセプタムキャップをつけパラフィルムで密封した。

アーモンド中のビタミンEを含む成分は、市販されているアーモンドパウダーをヘキサンで抽出した。抽出液からエバポレーターを用いてヘキサンを取り除き、粘性のある黄色の液体を得た。また、ビタミンEのサプリメントはカプセルから粘性のある液体を取り出した。それぞれの液体（試料によってはベンゼン溶液とした）をESRチューブにセプタムキャップをつけパラフィルムで密封した。

市販されている同一メーカーでカカオマスの含有量が異なるホワイト、ミルク、ビター、ブラックチョコレートの4種類をこまかく粉砕してESRチューブにセプタムキャップをつけパラフィルムで密封した。

3.2. 電子スピン共鳴分光 (ESR) 測定

ESRスペクトルは、JEOL JES RE 2X電子スピン分光計を用いて記録した。温度変換ユニットは、JEOL ES-DVT2、測定プログラムは、JEOL ES-IPRIT DATA SYSTEM を使用した。測定は、室温。または、温度可変装置を用いて、 $-100\sim 100^{\circ}C$ で行った。紫外線の照射には、超高压水銀ランプを使用した。

4. ESR測定の結果・考察

「日本食品標準成分表」から常磁性種遷移金属である鉄分、マンガン、銅を多く含むとされている食材を選び出し、ESR法により検出を行った（表1）。

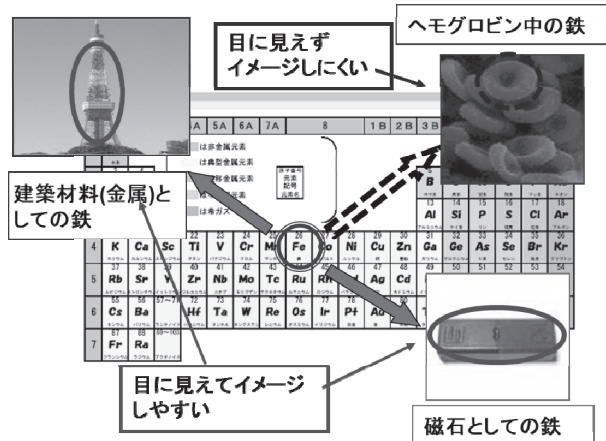


図2 身近に存在する鉄のイメージ

表1 鉄分・マンガン・銅を多く含むとされる食材

可食部 100g 中に含まれる成分 (mg)	鉄	マンガン	銅
黒コショウ	20.0	6.34	1.20
あおのり	74.8	13.0	0.80
ひじき	55.0	1.72	0.18
ほしえび	15.1	3.93	5.17

-100°Cで測定した黒コショウのESRスペクトルを図3, 干しエビのESRスペクトルを図4に示す。

ESRスペクトルは、縦軸に強度、横軸に磁場 (mT) をとっている。黒コショウのスペクトルからは常磁性遷移金属イオンが少なくとも2種類観測されていると判断される。中心部分に見られる幅広い6本線のシグナルと150mT付近にみられるシグナルである。それぞれ、磁場の値や分裂構造から Mn^{2+} と Fe^{3+} であると考えられる。食品成分表では含むとされている銅由来のシグナルは明確には見えていない。また、中心の330mT付近に有機ラジカルのもので判断できる強度の強いシグナルも観測されている。この有機ラジカルは植物としてのコショウの成分であるセルロースが粉碎されたときにできるラジカル種による可能性がある。

銅を多く含むとされる干しエビからは、特徴的な Cu^{2+} のシグナルが明確に観測された。エビなどの甲殻類の血液には、銅錯体であるヘモシアニンが含まれており、そのヘモシアニン由来の Cu^{2+} を検出できたと考えられる。

Cu^{2+} を含む錯体のESRを用いた研究は詳しく行われており、錯体の配位構造とESRスペクトルとの関係も調べられている¹⁰⁾。人間の血液は、鉄錯体のヘモグロビンが酸素運搬の重要な役割を果たしているが、その機能活性のために銅が重要なミネラルであることが知られている。

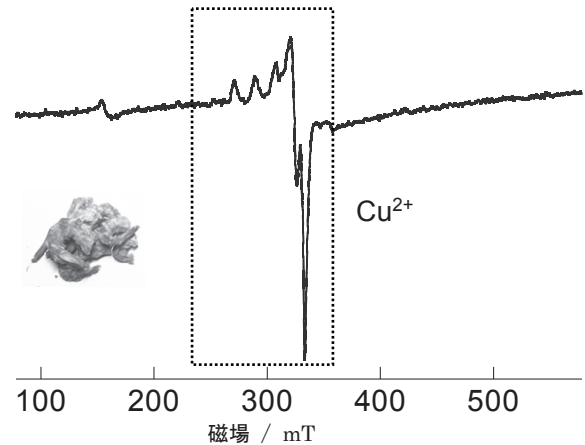


図4 干しエビのESRスペクトル

次にあおのりとひじきのESRスペクトルを図5に示す。黒コショウ同様に、 Fe^{3+} 由来と有機ラジカルのシグナルが明確に観測されている。また、スペクトルの線形が異なるものの300 mT-350 mT付近に Mn^{2+} の特徴的なシグナルである6本線が現れている。あおのりから観測された Mn^{2+} の6本線は非常にシャープであるが、他の食材のものはそれに比べて幅広く表れている。これは、 Mn^{2+} が置かれている環境の違いが異なることを示唆している。植物には光合成を担うタンパク質中にマンガンが存在することが知られているが、その他のマンガンの働きや役割については明らかになっていない。今後、ESRで示唆された Mn^{2+} の環境の違いを詳細に検討することで植物中のマンガンの働きを知ることができる可能性がある。

また、あおのりとひじきの単位質量あたりにおける Mn^{2+} のシグナル強度を比較すると食品成分表で示され

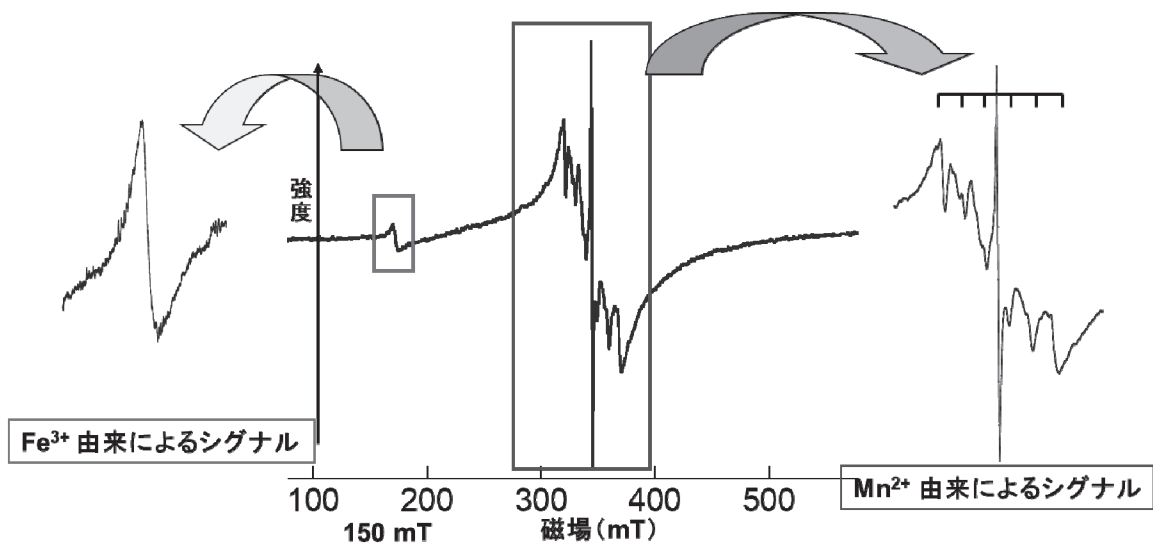


図3 黒コショウのESRスペクトル

た含有量と相関がみられたが、 Fe^{3+} のシグナル強度は、逆転が生じた。ESRで観測できるのは、常磁性種のみであり、金属イオンも常磁性のイオン種のみが観測される。鉄イオンには、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} が存在するがESRで観測できるのは Fe^{3+} のみであり、すべての鉄分を観測している訳ではない。この点を考慮するとあおのりとひじきでは、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の含有比率が異なっており、ひじきの方が Fe^{3+} を多く含んでいると推測できる。 Fe^{2+} と Fe^{3+} の違いは食材（食品学）としても重要である。摂取後の体内への鉄分吸収率が異なることが知られているからである¹¹⁾。

以前、大豆、菜種など植物の種子を種皮、子葉、胚乳に分けてESRで測定したところ、種皮にもっとも多く常磁性金属種がふくまれていることを見出した。この種を育てて、各生長段階で常磁性種がどのように移動していくのかを調べることは興味深いと考え、カイワレ大根の種子を試料として測定を行った。各部位に含有される常磁性種がどのように変化するかを検討するため、カイワレ大根を栽培し栽培前、発芽3日後、10日後と成長段階ごとにESRで各部位を $-100^{\circ}C$ で測定した。発芽前の種子からは、 Mn^{2+} と Fe^{3+} に加えて、有機ラジカルが検出された（図6）。

発芽後の各部位を測定すると葉に微量の Mn^{2+} と考えられる分裂が見られるものの、莖や根にはほとんど常磁性遷移金属イオンは検出されず、種皮にその多くが残留していることが分かった（図7）。種子に含まれる金属イオンが成長とともに各部位に移動し、何かしらの働きを示すのではなく、そのほとんどが種皮に残ることは興味深い。人間にとって重要なミネラルは、植物の成長においても大切な役割を果たすものと考え、種皮を取り除いた場合に発芽するかを検証した。結果は、種皮を取り除いた場合も同様の栽培方法で発芽した。発芽10日後

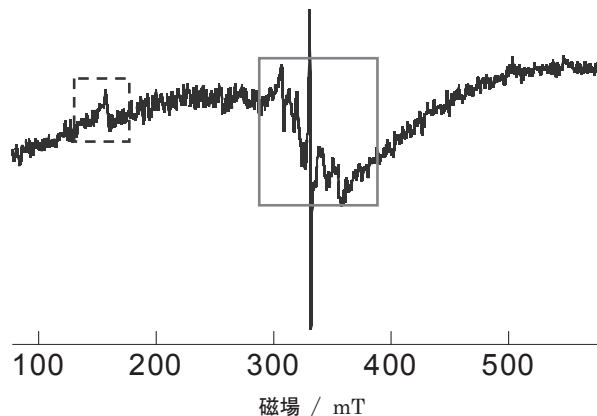


図6 カイワレ大根の種子のESRスペクトル

に各部位に分けてESRで測定すると種皮ありのときと同様のESRスペクトルを得た。種子に含まれるミネラルがどのように発芽とその成長に関与しているのかはまだ未解明であるが、このような測定を丁寧に行っていくことでその解明の一助になるものと考えている。

ビタミンEは脂溶性ビタミンの1種で、天然に広く存在するものは化学的にはD- α -トコフェロールとよばれる構造をしている。アーモンドなどのナッツ類やヒマワリ油、サフラワー油などに多く含まれている。抗酸化活性があることが知られていて、その観点からの研究がおこなわれている¹²⁾。アーモンドチョコレートの包装紙などに「ビタミンE含有」などとよく書かれているので、高校生にもなじみ深い物質の一つである。

次に示すのは、実際にアーモンドからビタミンEを抽出して、照射射下でビタミンE由来のラジカルを観測した結果である。これまでの、小さな種子をそのまま測定したり、粉碎して測定したりといった測定と異なり、ここでは試料に含まれている成分を抽出して測定するという、高校生にとってはあまり取り組んだことのない操作

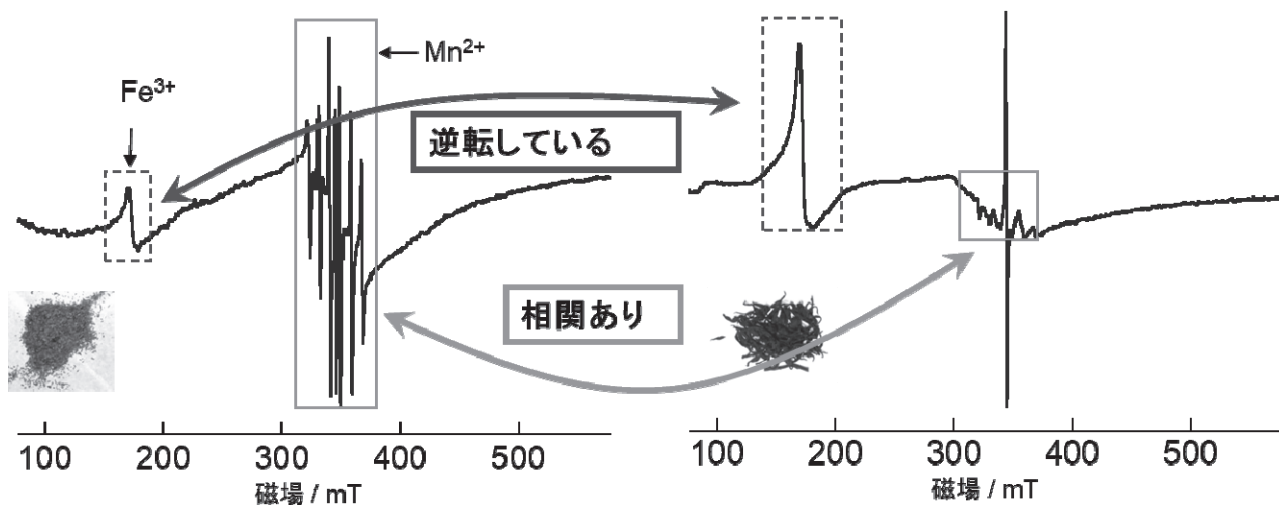


図5 あおのりとひじきのESRスペクトル

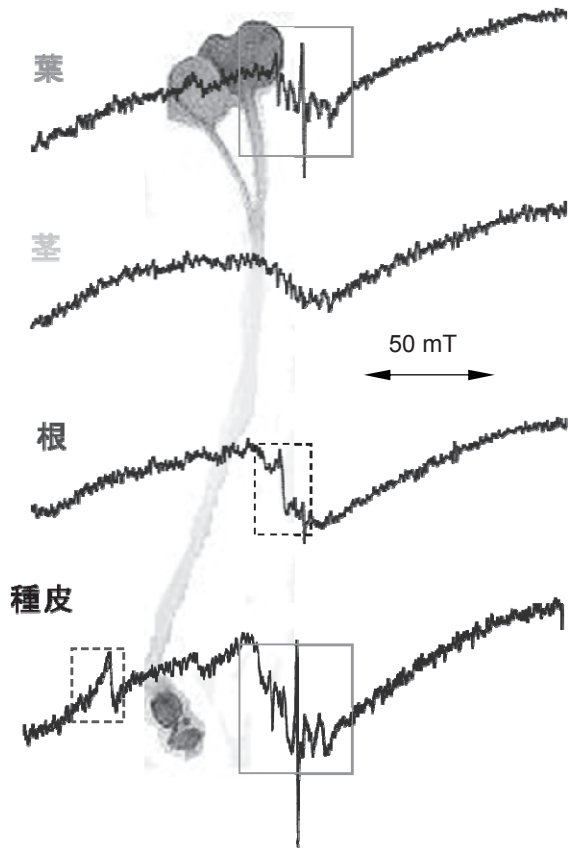


図7 発芽10日後の各部位のESRスペクトル

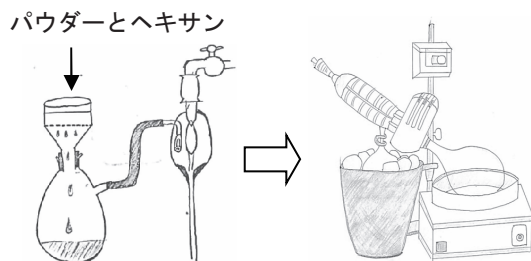


図8 アーモンドパウダーをヘキサンで抽出したものを吸引る過後、エバポレーターで減圧蒸留を行った様子を示した高校生のイラスト

が入っている。高校生にはあまりなじみはないが、化学実験としては一般的な操作である。この操作の模式図を図8に示す。

ビタミンEのサプリメントとアーモンドの抽出液に紫外線を照射して得られたESRスペクトルとビタミンE由来のラジカルの構造式を図9に示す。

図9の(a)はアーモンドの抽出液から得られたスペクトル、(b)はビタミンEのサプリメントから得られたスペクトルで、どちらも同じスペクトルに見える。図9の(c)は(b)の解像度を上げたもので、このスペクトルは

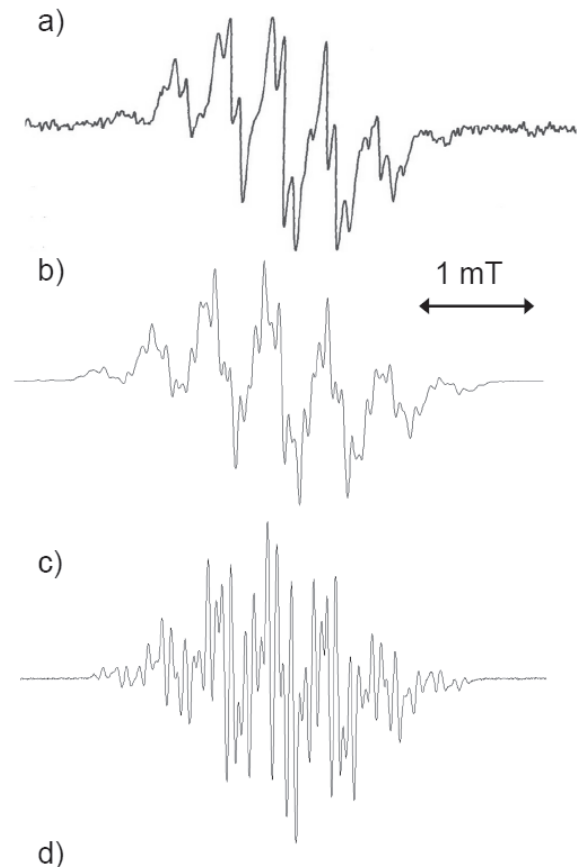


図9 ビタミンEに関連するESRスペクトル(a-c)とビタミンE由来のラジカルの構造の一つ(d)。アーモンドの抽出液(a)、ビタミンEサプリメント(低解像度,b)、ビタミンEサプリメント(高解像度,c)

過去に観測されたビタミンE由来ラジカルのESRスペクトル^{13,14)}との比較から、図9の(d)に示すような構造のビタミンE由来のラジカルであると考えられる。スペクトルの形に違いがみられるのは、解像度の違いによるものと判断される。今回の実験では、特にサプリメントのESR測定において、高解像度のスペクトルを観測することに成功した。条件を変更し、あえて低解像度で測定すると細かいシグナルが重なりやや幅広いシグナルとなりアーモンドの抽出液から得られたESRスペクトルとほぼ同じ形となった。

サプリメントの方は比較的安定なスペクトルが測定できたが、アーモンドから抽出した液体の測定で観測されたスペクトルは寿命が短く、また解像度の高いスペクトルも観測できなかった。この結果はサプリメントの方が

より高純度のトコフェロールが含まれている可能性が有ることを示している。アーモンドからの抽出液は特に精製の過程を経っていないのでいろいろな成分が含まれている可能性が有ると考えられる。

二つの試料ともに紫外線を照射するとすぐにシグナルが観測されたが、測定する温度を100℃まで上昇させても紫外線を照射しない限りシグナルは検出できなかった。これは、ビタミンEが熱には比較的安定で調理によって熱を通して失われることが少ないと言われていることを裏付けているが、その一方で紫外線には弱くすぐにラジカルが発生してしまうことを示している。

チョコレートもポリフェノールを含む食品として知られていて、ビタミンEを含むアーモンド同様、ポリフェノール由来のスペクトルが観測される可能性が有ると考え、測定をおこなった。またチョコレート菓子のおいしそうなつやつやとした表面はチョコレートの主成分である油脂が準安定状態にあるときに現れる¹⁵⁾。油脂が主成分である以上、大豆油やてんぷら油、あるいはアーモンドなどと同様に酸化された油脂に由来するラジカル種が生成する可能性があり、ESRの観測対象になると考えた。本稿の最後に、カカオマスの含有量の異なるチョコレートのESRスペクトルを図10に示す。

紫外線を照射していない場合は、シグナルは観測することができなかったが、紫外線を照射すると有機ラジカルと思われるシグナルが観測された。カカオマスではなく、カカオバターを原料とするホワイトチョコレートはほとんどシグナルを観測することができなかったが、その他の3つのチョコレート（ミルク、ビター、ブラック）は、カカオマスの含有率が高くなるほどシグナル強度が大きくなり、明確な相関関係がみられた。

カカオマスには、クロバミドやケルセチンなどのポリフェノールが含まれている。紫外線を照射することでポリフェノール由来のラジカルが検出できているのではないかと考えていたが、検出された有機ラジカルの同定はできなかった。

ビタミンEやチョコレートの抗酸化作用は、このような有機ラジカルの発生によるので、その過程を詳細に検証することは身近な食材に含まれる酸化還元反応を考える良い教材になるものと思われる。

ここまで高校生によるESRを用いた身近な食品に含まれる常磁性金属イオンや有機ラジカルの検出結果を示した。銅イオンやトコフェロール（ビタミンE）のESRスペクトルなどはすでに観測されてきたものであるが、高校生の研究活動を通じて干しエビやアーモンドなど、身近な食品からESRを用いてそれらを検出した例はこれまでにない。

高校生が主体となって、①様々な生物の体内に存在する銅錯体について比較検討し、銅という元素のミクロな

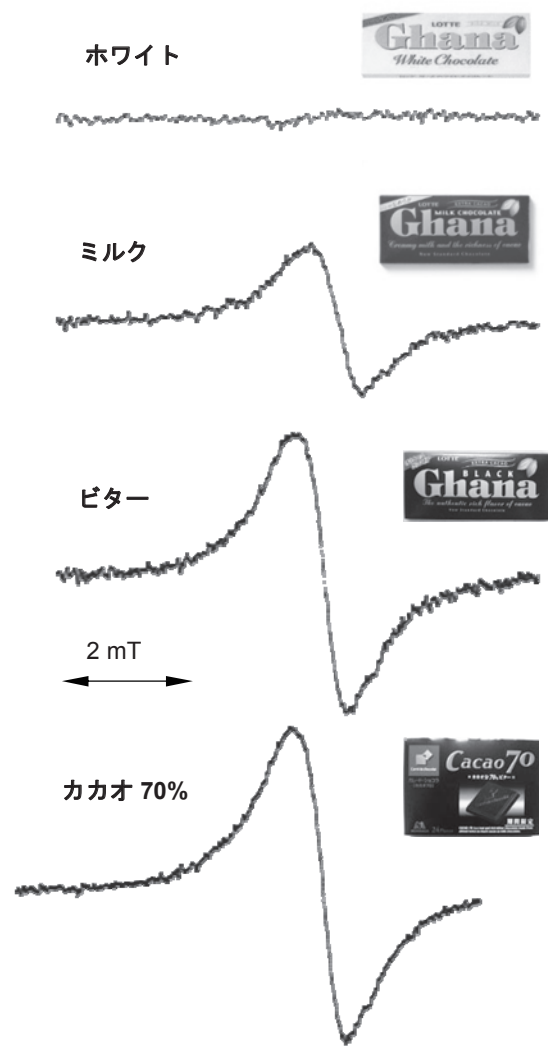


図10 各種チョコレートのESRスペクトル

視点でのイメージをより具体的にした上で、構造と機能について議論したこと。②部位の違いや時系列など系統的にESRを測定することで含有量やイオンの価数など検討し、人間にとって重要なミネラルである金属イオンの生体内での性質を知る手がかりを知ったこと。③抗酸化作用を謳う食品の有機ラジカルを検出し検証することで、電子の移動という目に見えない酸化還元反応を可視化し、具体的に議論したこと。このような身近な食品からの検出をスタートにして、本質的なサイエンスを知り紐解いてきた過程に本取組みの意義があると考えている。

5. まとめ

2008年より10年間、高大連携事業として「化学実験」体験講座を実施してきた。講座の当初の目的は、研究職への理解と認識の深化を目指したキャリア教育の側面と高校と大学の間にある化学の溝を埋めるための化学教育

の二つの側面を持った継続的な高大連携事業の開発を念頭に開始した。キャリア教育としての側面では、生徒たちが探究活動や学会や研究会での発表を体験したことに加えて、事後感想文の集計結果からも研究や研究職に一定の理解と認識を深める成果があったと考えられる。

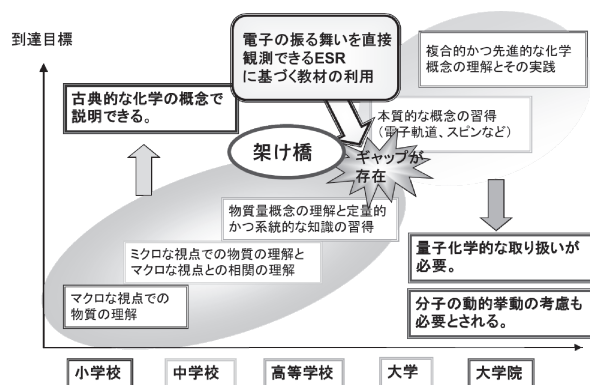


図11 化学教育での本講座の位置づけ

10年間で本講座を受講した生徒は70名である。そのうちすでに卒業した生徒の85%程度が、理系大学・学部に進学している。帝塚山高等学校全体では、60%程度が理系志望であるため、本講座を受講した生徒は、特に理系志望者が多いと云える。また、近畿地区に限らず全国から特色ある研究を行っている大学を選択している人数が比較的多いのが一つの特徴である。このような特徴は、自分自身がやりたい研究内容を明確に持って進路選択を行っていることを示唆しており、成果の一つであると推測される。化学教育の側面についても一定の成果があったと考えている。

著者が考える小学校から大学院までの化学の学習段階（到達目標）を図11に示す。高等学校までの化学は、古典的な化学の概念で説明できることに対して、大学で学習する化学は、量子化学の概念が導入されるとともに分子の動的挙動の考慮も必要とされる。今回の取り組みではESRの基本的な装置の説明において量子化学の考えであるスピンについて簡単な講義を行った。また、測定温度の変化や紫外線の照射によるESRスペクトルの変化を観測することで、一部であるが分子の動的挙動を可視化した教材として生徒たちに提供できたと考えている。このように10年間にわたり継続的に、身近に存在するミクロな視点での有機ラジカルや常磁性遷移金属イオンを生徒たちの手で検出してきたことは、高等学校と大学の化学における架け橋の一端を担う教育実践活動を実施できたと考えている。

もちろん、大学との連携によりESRを使用できるという特別な環境での探究活動であるのは事実である。しかし、電子の振る舞いを直接観測できるESRを用いて高校

生が長期的に研究を行い、その結果を用いて高等学校で実践可能な教材を開発していくことは、化学教育分野において貢献できるとともに高大連携の1つのモデルを提案できるものとする。

謝辞

ESRフォーラム研究会世話人の田嶋邦彦先生（京都工芸繊維大学）には、高校生の発表に際してご協力頂きました。帝塚山高等学校の多くの先生方にご理解とご協力を得ました。ここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) A.Kajiwara, Characterizations of Radicals Formed in Radical Polymerizations and Transfer Reactions by Electron Spin Resonance Spectroscopy, *Pure & Appl. Chem.*, 2018, 90 (8) 1237-1254
- 2) 梶原 篤, 仲島浩紀 電子スピン共鳴分光 (ESR) 法による身近な自然に隠れた常磁性種の検出とその教材化の試み, *化学と教育*, 2007, 55 (12), 620-623
- 3) 仲島浩紀, 梶原 篤 高大連携「化学実験」体験講座の試みとその成果—高校生が調べた身近な化学物質—, *奈良教育大学教育実践総合センター研究紀要*, 2010, 19, 201-206
- 4) 仲島浩紀, 梶原 篤 高校生によるESRを用いた化学的探究活動—紫外線防止ストッキングの紫外線防止効果—, *奈良教育大学教育実践総合センター研究紀要*, 2012, 21, 193-198
- 5) 仲島浩紀, 梶原 篤 キャリア教育を見据えた高大連携「化学実験」体験講座の取り組み—ESRフォーラム研究会の高等学校での開催—, *奈良教育大学教育実践開発研究センター研究紀要*, 2013, 22, 255-259
- 6) 仲島浩紀, 梶原 篤 グローバルな視点を育む「化学実験」体験講座の取り組み—高校生による国際会議での発表を通じて—, *奈良教育大学次世代教員養成センター研究紀要*, 2016, 2, 271-275
- 7) 市村真優, 梶原 篤 小学校理科教育における磁石の特性の背景—磁石の基礎にまつわる教材開発を目指して—, *奈良教育大学紀要*, 2019 印刷中
- 8) 山内 淳 磁気共鳴—ESR 電子スピンの分光学—サイエンス社 2006年
- 9) 河野雅弘, 電子スピン共鳴法, オーム社, 2003
- 10) 河野雅弘他, 生命科学者のための電子スピン共鳴入門, 講談社, 2011
- 11) 吉野芳夫, 久安早苗 鉄に関する最近の研究と知見栄養学雑誌, 1987, 45 (4), 133-164
- 12) 五十嵐脩, 島崎弘幸編著 過酸化脂質・フリーラジカル実験法, 学会出版センター, 1995
- 13) J.Tsuchiya, E.Niki, Y. Kamiya, Oxidation of Lipids. IV. Formation and Reaction of Chromanoxyl Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, *Bull.Chem. Soc., Japan*, 56 (1), 229-232, 1983
- 14) P. Lamblet, J. Lölinger, *Chem. Phys. Lipids*, 35, 185-198, 1984.
- 15) S. T. Beckett, 古谷野哲夫訳, チョコレートの科学, 光琳, 2007