

食品添加物に対する γ 線照射の影響に関する研究—I^{*1}

水溶液における食品保存料の放射線分解

浜田 盛承 ・ 石尾 真弥^{*2}

Studies on the Influences of Gamma Irradiation
upon Food Additives-I

Gamma Radiolysis of Food Preservatives in Aqueous Solution

By

Moritsugu HAMADA and Shinya ISHIO

The gamma radiolysis behavior of some food preservatives in the aqueous solution has been investigated. An aqueous solution of potassium sorbate, sodium dehydroacetate (DHA), chlortetracycline hydrogen chloride (CTC), and 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide (FF) was irradiated with ⁶⁰Co gamma rays at different doses ranging from 2×10^3 to 5×10^5 rad. After the irradiation, the residual levels of these substances were obtained by spectrophotometric and biological determinations. Based on the residual levels, the respective G value of the substances was calculated: sorbate, 4.69; DHA, 2.02; CTC, 1.98; FF, 0.96. These data lead to the values of 97.3, and 93.1% for the residual concentration of sorbate in a 2,000 ppm-solution and DHA in a 500 ppm-solution, respectively, at the dose of 10^5 rad, as percentage of concentration in control. On the other hand, the amounts of CTC and FF added at the concentration of 10 ppm and 20 ppm, respectively, were absolutely destructed at the same condition of gamma irradiation. From the results obtained, it seems that sorbate is the most promising food preservative in the combination use of low dose of gamma irradiation, as its destruction by the irradiation is almost negligible in the applicable concentration in practice.

*1 水産大学校研究業績 第917号, 1981年8月10日受理.
Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 917. Received Aug. 10, 1981.

*2 九州大学農学部

1. 緒 言

食品に放射線を照射することによって食品の保蔵期間を延長させる研究は、これまで数多くなされ、いくつかの総説¹⁻⁶⁾にまとめられている。食品照射に用いられる照射線量は食品の種類、状態、および照射の目的などによってかなり異なり、高線量照射では殺菌効果は向上するが、食品成分の変化による悪変—照射臭、褪色など—は避けられない^{1,3-6)}。このために、食品照射における適用線量は低線量に限定されるようになった。

生鮮魚介類は、多くの食品の中でも特に腐敗し易く、これらに普通にみられる細菌は放射線照射に対してきわめて高い感受性を持つことが知られている。そのために、生鮮魚介類は食品照射の対象としてかなり有望視されている^{1,3,6,7)}。しかし、低線量照射ではこれらの細菌は完全には死滅せず、魚介類の保蔵中に増殖してこれを腐敗させるので、低線量照射のほか何らかの方法を併用して、照射した魚介類の保蔵期間を延長させることが必要となる。この目的のために、低線量照射食品を低温で保蔵する方法が最も一般的である。このほか、食品によっては照射前後の加熱処理、あるいは食品保存料（以下、保存料と略称する）との併用も効果的である^{4-6,8)}。また、低線量照射と低温保蔵を併用する場合、さらに保存料の使用を組み入れると、食品の保蔵期間はさらに延長される⁹⁻¹⁵⁾。そのため、種々の保存料と γ 線照射を併用した場合の保蔵期間の比較^{9,10,12,15)}、あるいは保蔵中の微生物相の変化¹⁵⁻¹⁷⁾なども検討されている。しかし、これら多くの研究においては保蔵期間の延長ということに主眼が置かれ、保存料の放射線分解（以下、分解と略称する）についてはほとんど検討されていない。また、そのほかの食品添加物についても、 γ 線照射による影響はほとんど検討されていない。照射食品の安全性が叫ばれている今日、この問題は早急に解明されなければならない。

本報告においては、これらの問題点を明らかにする研究の一環として、水溶液における保存料の分解について検討したので、以下、報告する。

2. 実験方法

2.1 供試保存料

現在、保存料として使用されているソルビン酸カリウム（東京化成(株)製、特級；以下、sorbateと略称する）とデヒドロ酢酸ナトリウム（和光純薬(株)製、特級；以下、DHAと略称する）、低線量の γ 線照射との併用によって魚肉および畜肉の保蔵期間の延長に有効と報告されているクロルテトラサイクリン²⁻⁷⁾の塩酸塩（日本レダリー(株)製；以下、CTCと略称する）、ならびに微量で殺菌効果を示すと報告されている¹⁸⁻²¹⁾2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリルアミド（上野製薬(株)製；1974年、保存料としての使用が禁止された。以下、FFと略称する）を用いた。

2.2 γ 線照射用試料溶液の調製

sorbate 水溶液：sorbate の分解に及ぼす照射線量率の影響、および sorbate 濃度と分解速度との関係を検討するために、前者については $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、後者については $(1 \sim 10) \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の水溶液を調製した。

DHA, CTC および FF 水溶液：照射線量と残存率との関係を検討するために、それぞれ $1.19 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ （デヒドロ酢酸として200 ppm）、 $2.09 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ （クロルテトラサイクリンとして10 ppm）および $4.13 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ （10 ppm）の水溶液を調製した。

2.3 γ 線照射

九州大学⁶⁰Co放射線照射実験室において、2.2で述べた試料に γ 線を照射した。各試料溶液の γ 線照射条件は、Table 1のとおりである。ただし、sorbate については、Fig. 1および2に示す条件で照射した。

2.4 保存料の定量

sorbate：sorbate の極大吸収波長（264 nm）における吸光度を測定し、検量線から sorbate の濃度を求めた。

DHA：DHA の極大吸収波長（294 nm）における吸光度を測定し、検量線から DHA の濃度を求めた。

Table 1. Conditions of gamma irradiation for the radiolysis of food preservatives in aqueous solution

Sample	Dose rate (rad/h)	Irrad. period (hour)	Irrad. dose (rad)
Sodium dehydroacetate	1.00×10^4	1.00	1.00×10^4
	1.00×10^4	2.50	2.50×10^4
	1.00×10^4	5.00	5.00×10^4
	1.50×10^4	5.00	7.50×10^4
	2.00×10^4	5.00	1.00×10^5
	4.00×10^4	5.00	2.00×10^5
	4.00×10^4	12.50	5.00×10^5
Chlortetracycline hydrogen chloride	8.00×10^2	2.50	2.00×10^3
	2.40×10^3	2.50	6.00×10^3
	4.00×10^3	2.50	1.00×10^4
2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide	3.50×10^3	2.50	8.00×10^3
	4.40×10^3	2.50	1.00×10^4
	8.80×10^3	2.50	2.00×10^4
	1.80×10^4	2.50	4.00×10^4

CTC : *Bacillus cereus var. mycoides* (ATCC 9634) PCI-213を用いる富山^{22,23)}のシリンドープレート法によった。

FF : *Bacillus natto* を用いる松田²⁴⁾のシリンドープレート法、およびFFのフラン核についているニトロ基の含量からFF含量を測定する菅野^{25,26)}の方法によった。

3. 結果および考察

3.1 sorbateの分解速度に及ぼす線量率の影響

$2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の sorbate 水溶液を、 $(0.82 \sim 38.6) \times 10^4 \text{ rad/h}$ の線量率で照射した時の照射時間と sorbate 濃度との関係を Fig. 1 に示す。

この結果にみられるように、いずれの線量率においても sorbate 濃度は、照射時間の経過に伴って低下した。また、最初の sorbate 濃度の75%に達する時間を求めると、線量率の高い方から、それぞれ0.3, 2.1, 3.1, 4.2, 5.7および11.6時間であり、線量率が高いほど所要時間は短かった。すなわち、線量率が高いほど分解速度は大であった。しかし、照射時間と線量率との積、すなわち照射線量を求めると、平均して $(9.50 \pm 1.23) \times$

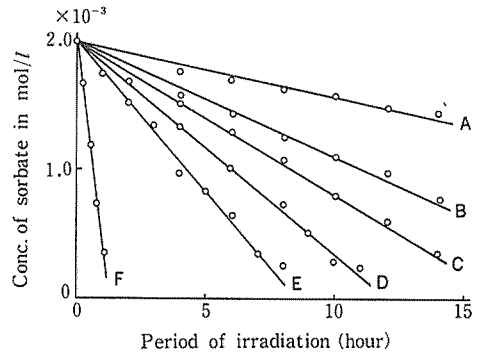


Fig. 1. Influences of different dose rates on the radiolysis of potassium sorbate in aqueous solution.

Dose rate: A, $0.82 \times 10^4 \text{ rad/h}$; B, $1.69 \times 10^4 \text{ rad/h}$; C, $2.28 \times 10^4 \text{ rad/h}$; D, $2.87 \times 10^4 \text{ rad/h}$; E, $3.72 \times 10^4 \text{ rad/h}$; F, $38.6 \times 10^4 \text{ rad/h}$.

10^4 rad となり、ほぼ一定値を示した。この結果から、sorbateの放射線分解量(以下、分解量と略称する)は、線量率と照射時間の積、すなわち、照射線量に依存することが明らかである。

3.2 sorbate濃度と分解速度との関係

濃度の異なる sorbate 水溶液 $(1 \sim 10) \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ を、それぞれ一定線量率 ($3.69 \times 10^5 \text{ rad/h}$) で照射した時の照射時間と sorbate 濃度との関係を Fig. 2 に示す。

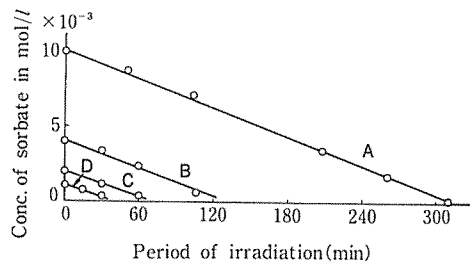


Fig. 2. Gamma radiolysis of potassium sorbate with different concentrations under the dose rate of $3.69 \times 10^5 \text{ rad/h}$.

Concentrations of sorbate: A, $10 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; B, $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; C, $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; D, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

いずれの濃度においても、照射時間の経過に伴って sorbate 濃度は低下し、sorbate の分解速度、 $-dx/dt$ は sorbate 濃度に関係なく一定であった。

ここで、sorbate の残存量を x (mol/l)、線量率を D (rad/h)、照射時間を t (hour)、分解速度定数を k とすれば、Fig. 2 の結果から、sorbate の分解速度は次のように表わされる。

$$-dx/dt = k \quad (1)$$

$$\therefore -dx = kdt$$

両辺を積分すれば

$$-\int dx = k \int dt$$

$$\therefore -x = kt + A$$

$t = 0$ の時、 $x = c_0$ (初濃度) であるから、

$$A = -c_0$$

$$\therefore -x = kt - c_0$$

$$\therefore c_0 - x = kt \quad (2)$$

式(2)の左辺は分解量であり、これは前節の結果から照射線量 (Dt) に比例する。

$$\therefore c_0 - x = kt = k'Dt \quad (3)$$

但し、 k' は供試試料に固有の定数である。

3.3 DHA, CTC および FF の分解

照射線量と、DHA, CTC および FF の各残存率との関係を、それぞれ Fig. 3, 4 および 5 に示す。

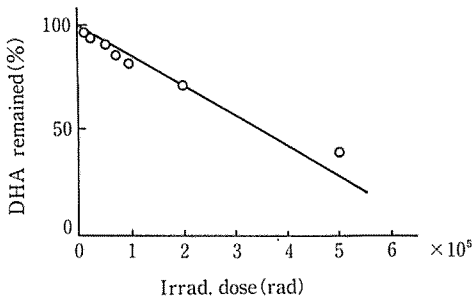


Fig. 3. Gamma radiolysis of sodium dehydroacetate (DHA) in aqueous solution. Initial concentration of DHA, 1.19×10^{-3} mol/l.

これらの結果から、DHA, CTC および FF の残存率はいずれも照射線量の増大に伴って低下し、これらの保存料においては sorbate におけると同様、照射線量と分解量との関係は式(3)で表わされることが明らかである。また、Fig. 5 に示すように、FF の分解量はシリンダープレート法、ニトロ基含量測定法のいずれにおいてもほぼ一致した。

3.4 保存料の分解の G 値

γ 線照射による保存料の分解の速さを知るために、吸収線量 100 eV 当り分解された分子数、すなわち、G 値を次ページの式²⁷⁾によって計算した。

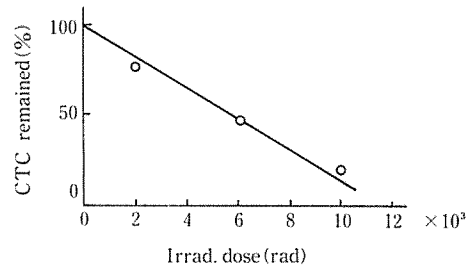


Fig. 4. Gamma radiolysis of chlorotetracycline hydrogen chloride (CTC) in aqueous solution. Initial concentration of CTC, 2.09×10^{-5} mol/l.

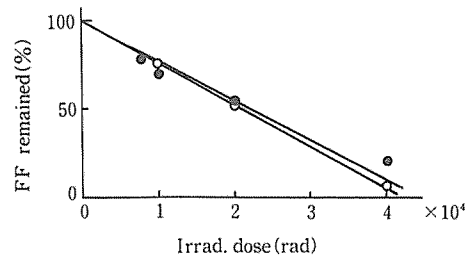


Fig. 5. Gamma radiolysis of 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide (FF) in aqueous solution. Initial concentration of FF, 4.13×10^{-5} mol/l. —○—, cylinder plate method; —●—, colorimetric method.

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{\text{変化を受けた分子数}}{\text{eV で表わした吸収エネルギー}} \times 100 \\
 &= \frac{c \times N}{R \times 1000 \times 6.24 \times 10^{13}} \times 100 \\
 &= (c/R) \times 9.66 \times 10^8 \quad (4) \\
 (\because 1 \text{ rad} &= 100 \text{ erg/g} = 6.24 \times 10^{13} \text{ eV/g})
 \end{aligned}$$

ここで、 c は変化を受けた物質のモル濃度であり、 N はアボガドロ定数 (6.03×10^{23})、 R は吸収線量(rad)である。G値の計算結果を Table 2 に示す。

Table 2. G values for the gamma radiolysis of food preservatives in aqueous solution

Sample	Irrad. dose (rad)	Remained (mol/l)	Decomposed (mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
Potassium sorbate	0	10.00×10^{-3}	—	—	4.69 ± 0.62
	3.20×10^5	8.75×10^{-3}	1.25×10^{-3}	3.78	
	6.40×10^5	7.25×10^{-3}	2.75×10^{-3}	4.15	
	9.59×10^5	4.50×10^{-3}	5.50×10^{-3}	5.54	
	1.28×10^6	3.50×10^{-3}	6.50×10^{-3}	4.91	
	1.60×10^6	1.93×10^{-3}	8.07×10^{-3}	4.88	
	1.92×10^6	0.36×10^{-3}	9.64×10^{-3}	4.85	
Sodium dehydroacetate	0	1.19×10^{-3}	—	—	2.02 ± 0.41
	1.0×10^4	1.17×10^{-3}	0.02×10^{-3}	1.93	
	2.5×10^4	1.12×10^{-3}	0.07×10^{-3}	2.70	
	5.0×10^4	1.08×10^{-3}	0.11×10^{-3}	2.13	
	7.5×10^4	1.02×10^{-3}	0.17×10^{-3}	2.19	
	1.0×10^5	0.97×10^{-3}	0.22×10^{-3}	2.13	
	2.0×10^5	0.84×10^{-3}	0.35×10^{-3}	1.69	
5.0×10^5	0.47×10^{-3}	0.72×10^{-3}	1.39		
Chlortetracycline hydrogen chloride	0	2.09×10^{-5}	—	—	1.77 ± 0.35
	2.0×10^3	1.64×10^{-5}	0.45×10^{-5}	2.17	
	6.0×10^3	1.06×10^{-5}	1.03×10^{-5}	1.65	
	1.0×10^4	0.54×10^{-5}	1.55×10^{-5}	1.50	
FF* (cylinder plate method)	0	4.13×10^{-5}	—	—	0.96 ± 0.03
	1.0×10^4	3.10×10^{-5}	1.03×10^{-5}	0.99	
	2.0×10^4	2.15×10^{-5}	1.98×10^{-5}	0.96	
	4.0×10^4	0.25×10^{-5}	3.88×10^{-5}	0.94	
FF* (colorimetric method)	0	4.13×10^{-5}	—	—	1.04 ± 0.19
	8.0×10^3	3.18×10^{-5}	0.95×10^{-5}	1.15	
	1.0×10^4	2.85×10^{-5}	1.28×10^{-5}	1.24	
	2.0×10^4	2.11×10^{-5}	2.02×10^{-5}	0.98	
	4.0×10^4	0.81×10^{-5}	3.32×10^{-5}	0.80	

* 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide.

Table 2 から、sorbate, DHA, CTC および FF のG値は、それぞれ4.69, 2.02, 1.77および0.96 (シリンダープレート法) もしくは1.04 (ニトロ

基含量測定法) であり、sorbate のG値が最も高かった。すなわち、sorbate が最も分解され易いことから、一定濃度の保存料水溶液にそれぞれ一

定線量の γ 線を照射した場合の残存率は、sorbateにおいて最も低くなるといえる。しかし、実用にあたっては保存料の食品への添加量はそれぞれ異なるので、ここでは実用レベルの濃度における各保存料水溶液に一定線量の γ 線を照射した場合、各保存料の残存率がいくらになるかを式(4)を用いて算出した。計算に用いた保存料の濃度は、sorbateでは2,000 ppm(ソルビン酸として)、DHAでは500 ppm(デヒドロ酢酸として)、CTCでは10 ppm(クロルテトラサイクリンとして)およびFFでは20 ppmとした。また、生鮮魚介類における適正照射線量は $5 \times 10^4 \sim 10^6$ radであるといわれている^{28,29)}ことから、計算に用いる照射線量を 10^5 radとした。その結果、sorbateとDHAの残存率は、それぞれ97.3%および93.0%となり、添加量のほとんどが残存する。一方、CTCとFFでは、いずれも残存率が0となり、添加量のすべてが分解されることがわかった。これらの結果から、 10^5 radの γ 線を照射する場合における保存料の残存率は、保存料の添加量が多ければ高く、それが少なければ低くなることが明らかである。保蔵効果が著しい保存料、すなわち、CTCまたはFFを実際に使用する場合には、きわめて低い濃度が適用されるはずであるから、その保存料のG値が多少低くても添加した保存料は γ 線照射によってすべて分解される可能性が高い。すなわち、このような保存料では γ 線照射との併用効果を期待し難いといえる。

4. 要 約

水溶液における4種類の食品保存料、すなわち、ソルビン酸カリウム(sorbate)、デヒドロ酢酸ナトリウム(DHA)、クロルテトラサイクリン塩酸塩(CTC)および2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリルアミド(FF)の γ 線照射による放射線分解を調べ、次の結果を得た。

1. sorbateの放射線分解速度は、線量率に比例して増大した。
2. いずれの食品保存料においても、放射線分解量は照射線量に比例した。
3. sorbate, DHA, CTCおよびFFの放射線分解のG値は、それぞれ4.69, 2.02, 1.77および0.96であり、sorbateが最も放射線分解を受け易かつ

た。

4. 実用レベルの濃度における保存料の水溶液に 10^5 radの γ 線を照射した場合、sorbate およびDHAでは添加量のほとんどが残存し、 γ 線照射との併用効果を期待できるが、CTCおよびFFでは添加量のすべてが放射線分解されるので、 γ 線照射との併用効果を期待することができない。

文 献

- 1) J. M. SHEWAN: *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, **6**, 143~146 (1959).
- 2) 松山 晃・並木満夫・岡沢精茂: 化学の領域, **13**, 494~508 (1959).
- 3) 山田金次郎: 食衛誌, **4**, 323~331 (1963).
- 4) 松山 晃: 栄養と食糧, **16**, 147~163 (1963).
- 5) B. COLEBY and J. M. SHEWAN: in "Fish as Food" (ed. by G. BORGSTROM), Vol. IV, Academic Press, New York, 1965, pp. 419~435.
- 6) 戸沢晴巳: 日水誌, **34**, 740~755 (1968).
- 7) H. W. SCHULTZ and J. S. LEE: *Food Technol.*, **20**, 136~141 (1966).
- 8) L. L. KEMPE: *Appl. Microbiol.*, **3**, 346~352 (1955).
- 9) C. F. NIVEN Jr. and W. R. CHESBRO: *Antibiotics Ann.*, 855~859 (1956).
- 10) R. F. CAIN, A. W. ANDERSON and A. S. MALASPINA: *Food Technol.*, **12**, 582~584 (1958).
- 11) W. L. BROWN and M. L. SCHMUCKER: *Food Technol.*, **14**, 92~93 (1960).
- 12) A. W. PHILLIPS, H. R. NEWCOMB, T. ROBINSON, F. BACH, W. L. CLARK and A. R. WHITEHILL: *Food Technol.*, **15**, 13~15 (1961).
- 13) P. A. LERKE, L. FARBER and W. HUBER: *Food Technol.*, **15**, 145~152 (1961).
- 14) A. A. AWAD, R. O. SINHUBER and A. W. ANDERSON: *Food Technol.*, **19**, 864~866 (1965).
- 15) 小嶋秩夫: 食品防腐剤と加熱または放射線照射との併用効果に関する研究, 学位論文(九州大学), 1967.

- 16) D. P. MACLEAN and C. WELANDER : *Food Technol.*, **14**, 251~254 (1960).
- 17) M. J. THORNLEY, M. INGRAM and E. M. BARNES : *J. Appl. Bact.*, **23**, 487~498 (1960).
- 18) 桜井 実 : 千葉医学, **36**, 1293~1303 (1960).
- 19) 芝崎 勲・笠原徳太郎・照井堯造 : 醸酵工学, **40**, 36~44 (1962).
- 20) 芝崎 勲 : 日食工誌, **11**, 415~419 (1964).
- 21) 興津知明・河端俊治・小嶋秩夫 : 日水誌, **33**, 122~125 (1967).
- 22) 富山哲夫・津田 厚・米 康夫 : 日水誌, **24**, 289~295 (1959).
- 23) 富山哲夫・小林邦男・米 康夫 : 日水誌, **24**, 937~942 (1959).
- 24) 松田敏生・小嶋 渥 : 日水誌, **31**, 208~213 (1965).
- 25) 菅野三郎・詫摩真澄・渡辺重信・村井絢子 : 食衛誌, **7**, 140~144 (1966).
- 26) 菅野三郎・詫摩真澄・渡辺重信・村井絢子 : 食衛誌, **7**, 493~496 (1966).
- 27) A. HENGLEIN, W. SCHNABEL and J. WENDENBURG : 基礎放射線化学-演習と実験-(相馬純吉・林晃一郎・柏原久二・片山明石・吉田 宏 共訳), 化学同人, 京都, 1972, pp. 18~20.
- 28) H. E. GORESLINE, M. INGRAM, P. MACÚCH, G. MOCQUOT, D. A. A. MOSEL, C. F. NIVEN Jr. and F. S. THATOCHER : *Nature*, **204**, 237~238 (1964).
- 29) 河端俊治 : 食衛誌, **7**, 1~10 (1966).