

# 食品添加物に対する $\gamma$ 線照射の影響に関する研究—II\*<sup>1</sup>

魚肉または鯨肉ホモジネート中における  
食品保存料の放射線分解

浜田 盛承・石尾 真弥\*<sup>2</sup>

Studies on the Influences of Gamma Irradiation  
upon Food Additives—II

Gamma Radiolysis of Food Preservatives in Fish-  
or Whale-meat Homogenate

By

Moritsugu HAMADA and Shinya ISHIO

A study was carried out on the gamma radiolysis behavior of some food preservatives, i. e., potassium sorbate, sodium dehydroacetate (DHA), chlortetracycline hydrogen chloride (CTC), and 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide (FF) in fish and whale meat homogenates. These substances were respectively added to fish and whale meat, and the mixtures were homogenized. The homogenates were subjected to gamma irradiation at different doses ranging from  $10^4$  to  $5.0 \times 10^5$  rad. After the irradiation, sorbate and DHA in the homogenates were distilled and determined by spectrophotometry. On the other hand, CTC and FF were extracted with suitable extractants from the homogenates and then determined by bioassay. Destruction percent of the substances in the homogenates increased with increasing doses of gamma rays. From the calculation based on destruction percent, the respective G value of the substances in the homogenates was obtained: In the fish homogenate, sorbate, 2.18; DHA, 0.18; CTC, 0.07; FF, 0.87. In the whale meat homogenate, DHA, 0.48; CTC, 0.03; FF, 0.26. Compared with G values of the substances in aqueous solution described in the first report of this series, the values in fish and whale meat homogenates were smaller in some extent.

---

\*1 水産大学校研究業績 第918号, 1981年8月10日受理。  
Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 918. Received Aug. 10, 1981.

\*2 九州大学農学部

## 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において、水溶液における食品保存料（以下、保存料と略称する）の $\gamma$ 線照射による放射線分解（以下、分解と略称する）を検討し、保存料の放射線分解量（以下、分解量と略称する）が照射線量に比例して増大することを報告した。

前報<sup>1)</sup>のように保存料の希薄水溶液に $\gamma$ 線を照射する場合、保存料の分解は、水の分解によって生成されたラジカルによって引き起こされる<sup>2)</sup>と考えられる。しかし、保存料を食品に添加して照射する場合には、食品中の水分子から生成されるラジカルは、保存料および食品の構成成分と競合的に反応すると思われるので、保存料の分解の程度は水溶液におけるそれとはかなり異なるはずである。

本報告では、魚肉または鯨肉ホモジネート中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 供試保存料および供試筋肉

供試保存料は、前報<sup>1)</sup>と同様にソルビン酸カリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、クロルテトラサイクリン塩酸塩および2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリルアミド（以下、それぞれ sorbate, DHA, CTC および FF と略称する）である。供試筋肉は、アジ、サバの普通肉および鯨肉である。

### 2.2 $\gamma$ 線照射用試料の調製

sorbate 添加試料：ソルビン酸として1000 ppm の sorbate 水溶液40 ml に、アジ肉68 g と脱イオン水120 ml を加えてホモジナイズし、ホモジネートを調製した。このアジ肉ホモジネート中における sorbate の濃度は、ソルビン酸として175 ppm に相当する。

DHA 添加試料：デヒドロ酢酸として1000 ppm の DHA 水溶液40 ml に、サバ肉または鯨肉68 g および脱イオン水120 ml を加えてホモジナイズし、ホモジネートを調製した。これらのホモジネート中における DHA の濃度は、デヒドロ酢酸として175 ppm に相当する。

CTC 添加試料：クロルテトラサイクリンとして20 ppm の CTC 水溶液100 ml と、アジ肉または鯨肉100 g をホモジナイズし、ホモジネートを調製した。これらのホモジネート中におけるクロルテトラサイクリンの濃度は、10 ppm である。

FF 添加試料：40 ppm の FF 水溶液100 ml と、アジ肉または鯨肉100 g をホモジナイズし、ホモジネートを調製した。これらのホモジネート中における FF の濃度は、20 ppm である。

上に述べた各保存料添加の魚肉または鯨肉ホモジネートを、約30 g ずつ試験管（内径20 mm, 高さ150 mm）に入れ、 $\gamma$ 線照射用試料とした。

### 2.3 $\gamma$ 線照射

九州大学<sup>60</sup>Co 放射線照射実験室において、2.2 で述べた $\gamma$ 線照射用試料に $\gamma$ 線を照射した。照射時の線量率、照射時間および照射線量を Table 1 に示す。

**Table 1.** Conditions of gamma irradiation for the radiolysis of food preservatives in fish- or whale-muscle homogenate

Sample	Dose rate ( $\times 10^4$ rad/h)	Irrad. period (hour)	Irrad. dose ( $\times 10^4$ rad)
Potassium sorbate	2.50	4.0	10.0
	7.50	4.0	30.0
	12.50	4.0	50.0
Sodium dehydroacetate	2.00	5.0	10.0
	4.00	5.0	20.0
	4.00	12.5	50.0
Chlortetracycline hydrogen chloride	7.21	0.7	5.0
	10.70	0.7	7.5
	14.30	0.7	10.0
	14.30	1.4	20.0
	14.30	3.5	50.0
2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide	1.43	0.7	1.0
	2.86	0.7	2.0
	7.14	0.7	5.0
	10.70	0.7	7.5
	14.30	0.7	10.0

#### 2・4 魚肉または鯨肉ホモジネート中における保存料の定量

sorbate : sorbate添加アジ肉ホモジネート15gに、0.5N過塩素酸(PCA)水溶液30mlを加えてホモジナイズし、静置後、濾過した。得られた濾液25mlに25%NaCl水溶液25mlを加えて減圧蒸留を行い、留出液約45mlを500mlに希釈した。極大吸収波長(264nm)における吸光度を測定し、検量線からsorbate濃度を求めた。なお、本法によるsorbateの回収率は $81.3 \pm 2.9\%$ であったので、この値を用いて実験値を補正した。

DHA : DHA添加供試肉ホモジネート15gに、0.5N PCA水溶液30mlを加えてホモジナイズし、30分間静置後、濾過した。濾液20mlに30%NaCl水溶液100mlを加えて水蒸気蒸留を行い、留出液を約150ml集め、脱イオン水で200mlに希釈した。この希釈液について、DHAの極大吸収波長(294nm)における吸光度を測定し、DHAの濃度を求めた。本法によるDHAの回収率は、サバ肉を用いた時が $77.8 \pm 4.0\%$ 、鯨肉を用いた時が $84.3 \pm 3.5\%$ であったので、これらの値を用いてそれぞれの実験値を補正した。

CTC : CTC添加供試肉ホモジネート5gに、クエン酸緩衝液(pH5.2)-アセトン-水(35:30:30)混合液<sup>3,4)</sup>20mlを加えてホモジナイズし、濾過した。*Bacillus cereus var. mycoides* (ATCC 9634) PCI-213を試験菌株として、富山<sup>3,4)</sup>のシリンダープレート法によって濾液中のCTC濃度を求めた。

FF : FF添加供試肉ホモジネート5gに、ジメチルホルムアミド-アセトン-水(10:50:40)混合液15mlを加えてホモジナイズし、濾過した。*Bacillus natto*を用いる松田<sup>5)</sup>のシリンダープレート法によって、この濾液中のFF濃度を求めた。

### 3. 結 果

#### 3・1 sorbateの分解

照射線量と、水溶液ならびにアジ肉ホモジネート中におけるsorbateの残存率との関係をFig. 1に示す。この結果から、アジ肉ホモジネート中のsorbateの残存率は照射線量の増大とともに低下することがわかり、sorbateの分解を次のよ

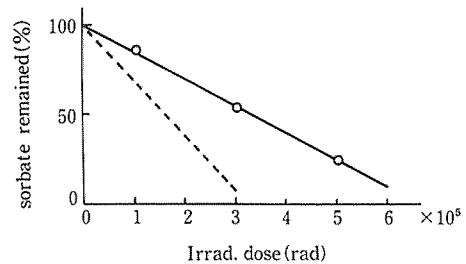


Fig. 1. Gamma radiolysis of potassium sorbate in muscle homogenate of horse mackerel (○) and in aqueous solution (---). Gamma radiolysis of sorbate in aqueous solution was calculated according to the equation shown in the previous paper<sup>1)</sup>. Initial concentration of sorbate in muscle homogenate and in aqueous solution,  $1.56 \times 10^{-3}$  mol/l.

うに表わすことができる。

$$-d[\text{sor}]/D \cdot dt = k_i \quad (1)$$

$$\therefore -d[\text{sor}]/dt = k_i D \quad (2)$$

ここで、[sor]はsorbateの濃度を、Dおよび $k_i$ はそれぞれ照射線量率およびsorbateの分解の定数である。

式(1)に従えば、Fig. 1に示したアジ肉ホモジネート中では

$$\begin{aligned} -d[\text{sor}]/D \cdot dt \\ = 0.23 \times 10^{-8} \text{ [mol/rad]} \end{aligned} \quad (3)$$

であり、水溶液では

$$\begin{aligned} -d[\text{sor}]/D \cdot dt \\ = 0.49 \times 10^{-8} \text{ [mol/rad]} \end{aligned} \quad (4)$$

である。式(2)はsorbateの分解速度を表わすので、アジ肉ホモジネート中におけるsorbateの分解速度を $v$ 、水溶液におけるそれを $v_{aq}$ で表わせば、式(3)および(4)は、それぞれ次のように表わされる。

$$\begin{aligned} v &= -d[\text{sor}]/dt \\ &= 0.23 \times 10^{-8} \times D \text{ [mol/hour]} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} v_{aq} &= -d[\text{sor}]/dt \\ &= 0.49 \times 10^{-8} \times D \text{ [mol/hour]} \end{aligned} \quad (6)$$

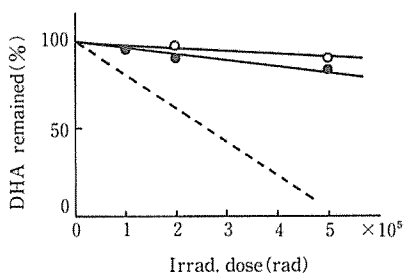
$v$ と $v_{aq}$ の比をとれば

$$v/v_{aq} = 1/2.1$$

となる。すなわち、アジ肉ホモジネート中における sorbate の分解速度は、水溶液におけるその 1/2.1 であることがわかる。

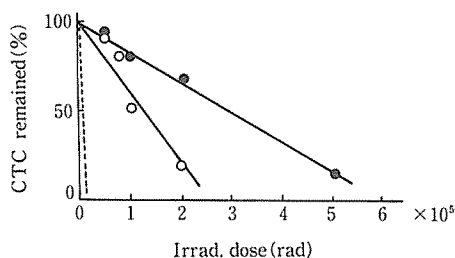
### 3・2 DHA, CTC および FF の分解

DHA, CTC および FF における照射線量と残存率との関係を、それぞれ Fig. 2, 3 および 4 に示

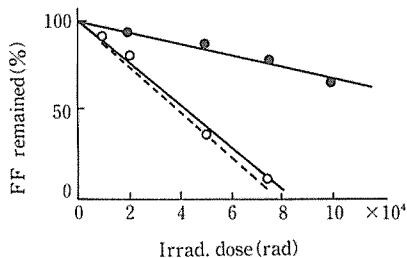


**Fig. 2.** Gamma radiolysis of sodium dehydroacetate (DHA) in muscle homogenate of mackerel (○) or whale (●), and in aqueous solution (---). Gamma radiolysis of DHA in aqueous solution was calculated according to the equation shown in the previous paper<sup>1)</sup>. Initial concentration of DHA in muscle homogenate and in aqueous solution,  $1.04 \times 10^{-3}$  mol/l.

す。すなわち、sorbate における結果と同様に、これら保存料の残存率は照射線量の増大とともに減少した。そこで、sorbate の場合と同様、これらの保存料についても水溶液、魚肉または鯨肉ホモジネート中における  $v_{aq}$  および  $v$  を求め、 $v/v_{aq}$  を算出した。その結果、DHA における  $v/v_{aq}$  はサバ肉および鯨肉ホモジネート中で、それぞれ 1/10 および 1/4 であった。また、CTC における  $v/v_{aq}$  はアジ肉および鯨肉ホモジネート中で、それぞれ 1/25 および 1/60 であり、FF の  $v/v_{aq}$  は、それぞれ 1/1.1 および 1/3.3 であった。すなわち、いずれの保存料も、筋肉ホモジネート中では水溶液よりも分解を受け難くなることが明らかである。特に、CTC ではその傾向が強かった。



**Fig. 3.** Gamma radiolysis of chlorotetracycline hydrogen chloride (CTC) in muscle homogenate of horse mackerel (○) or whale (●), and in aqueous solution (---). Gamma radiolysis of CTC in aqueous solution was calculated according to the equation shown in the previous paper<sup>1)</sup>. Initial concentration of CTC in muscle homogenate and in aqueous solution,  $1.94 \times 10^{-5}$  mol/l.



**Fig. 4.** Gamma radiolysis of 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide (FF) in muscle homogenate of horse mackerel (○) or whale (●), and in aqueous solution (---). Gamma radiolysis of FF in aqueous solution was calculated according to the equation shown in the previous paper<sup>1)</sup>. Initial concentration of FF in muscle homogenate and in aqueous solution,  $8.26 \times 10^{-5}$  mol/l.

## 4. 考 察

保存料の分解のG値が判明しておれば、任意の線量を照射した時の分解量を求めることができる。しかし、保存料の分解はγ線照射時に水溶液の水分子から生成される種々のラジカルによって引き起こされるので、水溶液にラジカル捕捉剤を

添加した時には、それを添加しない時よりも分解速度は低下するはずである。食品に保存料を加えて $\gamma$ 線を照射する場合には、食品の構成成分が水分子から生成されるラジカルの捕捉剤として働くので、保存料の分解は水溶液におけるそれよりも抑

制される。そこで、魚肉または鯨肉ホモジネート中における各保存料の分解の結果 (Fig. 1~4) から、前報<sup>1)</sup>と同様にG値を求めた。sorbate, DHA, CTC および FF におけるG値を、それぞれ Table 2, 3, 4, および5 に示す。

**Table 2.** G values for the gamma radiolysis of potassium sorbate in muscle homogenate of horse mackerel

Irrad. dose ( $\times 10^4$ rad)	Remained ( $\times 10^{-3}$ mol/l)	Decomposed ( $\times 10^{-3}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
0	1.56	—	—	
10.0	1.35	0.21	2.03	2.18 $\pm$ 0.13
30.0	0.86	0.70	2.25	
50.0	0.39	1.17	2.26	

G value of potassium sorbate in aqueous solution was estimated to be 4.69 $\pm$ 0.62<sup>1)</sup>.

**Table 3.** G values for the gamma radiolysis of sodium dehydroacetate in muscle homogenate of mackerel or whale

Muscle homogenate	Irrad. dose ( $\times 10^4$ rad)	Remained ( $\times 10^{-3}$ mol/l)	Decomposed ( $\times 10^{-3}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
Mackerel	0	1.04	—	—	0.18 $\pm$ 0.05
	20.0	1.01	0.03	0.14	
	50.0	0.93	0.11	0.21	
Whale	0	1.04	—	—	0.48 $\pm$ 0.13
	10.0	0.98	0.06	0.58	
	20.0	0.93	0.11	0.53	
	50.0	0.87	0.17	0.33	

G value of sodium dehydroacetate in aqueous solution was estimated to be 2.02 $\pm$ 0.41<sup>1)</sup>.

**Table 4.** G values for the gamma radiolysis of chlortetracycline hydrogen chloride in muscle homogenate of horse mackerel or whale

Muscle homogenate	Irrad. dose ( $\times 10^4$ rad)	Remained ( $\times 10^{-5}$ mol/l)	Decomposed ( $\times 10^{-5}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
Horse mackerel	0	1.94	—	—	0.07 $\pm$ 0.02
	5.0	1.73	0.21	0.04	
	7.5	1.53	0.41	0.05	
	10.0	0.99	0.95	0.09	
	20.0	0.35	1.59	0.08	
Whale	0	1.94	—	—	0.03 $\pm$ 0.01
	5.0	1.83	0.11	0.02	
	10.0	1.54	0.40	0.04	
	20.0	1.34	0.60	0.03	
	50.0	0.29	1.65	0.03	

G value of chlortetracycline hydrogen chloride in aqueous solution was estimated to be 1.77 $\pm$ 0.35<sup>1)</sup>.

**Table 5.** G values for the gamma radiolysis of 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide in muscle homogenate of horse mackerel or whale

Muscle homogenate	Irrad. dose ( $\times 10^4$ rad)	Remained ( $\times 10^{-5}$ mol/l)	Decomposed ( $\times 10^{-5}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
Horse mackerel	0	8.26	—	—	0.87 $\pm$ 0.14
	1.0	7.51	0.75	0.72	
	2.0	6.60	1.66	0.80	
	5.0	2.97	5.29	1.02	
	7.5	0.91	7.35	0.95	
Whale	0	8.26	—	—	0.26 $\pm$ 0.04
	2.0	7.68	0.58	0.28	
	5.0	7.18	1.08	0.21	
	7.5	6.36	1.90	0.24	
	10.0	5.28	2.98	0.29	

G value of 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide in aqueous solution was estimated to be  $0.96 \pm 0.03^{1)}$ .

sorbate においては、水溶液における G 値は 4.69であったが、アジ肉ホモジネート中では、2.18であった。すなわち、アジ肉ホモジネート中における G 値は、水溶液におけるその 46%である。DHA では水溶液における G 値が 2.02であったのに対して、サバ肉ホモジネート中においては 0.18、鯨肉ホモジネート中においては 0.48であった。したがって、DHA の分解の程度は、水溶液のそれと比較してサバ肉ホモジネート中では 9%、鯨肉ホモジネート中では 24%となる。CTC においては、アジ肉および鯨肉ホモジネート中における G 値がそれぞれ 0.07 および 0.03 であり、水溶液での G 値 (1.77) に比較し、それぞれ 4% および 2% となる。FF の水溶液中における G 値は 0.96 であったが、アジ肉ホモジネート中における G 値は 0.87 であり、両者の差はきわめて小さかった。しかし、鯨肉ホモジネート中における G 値は 0.26 であり、水溶液におけるその 27% であった。

以上の結果から、保存料の G 値は供試筋肉ホモジネート中で著しく低下することが明白である。しかし、FF にみられたように鯨肉ホモジネート中での G 値が水溶液でのそれと大差がない場合があるなど、水溶液での保存料の G 値は、供試筋肉ホモジネート中における保存料の分解の程度を推測する上に役立つ場合もみられた。したがって、食品中における保存料の分解の程度を知るには、食品ごとに G 値を求めておくことが必要であ

る。

## 5. 要 約

魚肉および鯨肉ホモジネート中における 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  $\gamma$  線照射による放射線分解を調べ、次の結果を得た。

1.  $\gamma$  線照射による食品保存料の放射線分解量は、照射線量に比例した。
2. 魚肉または鯨肉ホモジネート中における食品保存料の放射線分解の程度は、水溶液におけるそれよりも小さかった。
3. 食品保存料の放射線分解の G 値は、sorbate では水溶液における 4.69 に対してアジ肉ホモジネート中で 2.18、DHA では水溶液における 2.02 に対してサバ肉および鯨肉ホモジネート中で、それぞれ 0.18 および 0.48 であった。CTC では、水溶液における 1.77 に対してアジ肉および鯨肉ホモジネート中でそれぞれ 0.07 および 0.03 であり、FF では水溶液における 0.96 に対してアジ肉および鯨肉ホモジネート中で、それぞれ 0.87 および 0.26 であった。
4. 魚肉および鯨肉ホモジネート中における食品保存料の放射線分解の程度は、水溶液における G 値

からは予測し難い。したがって、食品中における食品保存料の放射線分解の程度を知るには、個々の食品ごとに食品保存料のG値を求める必要がある。

### 文 献

- 1) 浜田盛承・石尾真弥：水産大研報，**30**，31～37 (1981)。
- 2) J. W. T. SPINKS and R. J. WOODS：放射線化学入門(阿部俊彦・後藤田正夫・堀田 寛・大島裕之助・杉浦俊男 共訳)，産業図書，東京，1967，p. 226。
- 3) 富山哲夫・津田 厚・米 康夫：日水誌，**24**，289～295 (1959)。
- 4) 富山哲夫・小林邦男・米 康夫：日水誌，**24**，937～942 (1959)。
- 5) 松田敏生・小島 渥：日水誌，**31**，208～213 (1965)。