

食品添加物に対する γ線照射の影響に関する研究—III^{*1}

食品保存料の放射線分解に及ぼす
ブチルヒドロキシアニソールの影響

浜田 盛承・石尾 真弥^{*2}

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

Effect of Butylated Hydroxyanisole
on the Radiolysis of Food Preservatives

By
Moritsugu HAMADA and Shinya ISHIO

In this paper, the effect of an antioxidant, i.e., butylated hydroxyanisole (BHA) on the gamma radiolysis of some food preservatives was examined. After the addition of BHA dissolved in ethanol, whale meat homogenate and the aqueous solution containing food preservatives were subjected to gamma irradiation at different doses ranging from 10^3 to 5×10^5 rad. In the aqueous solution, the radiolysis of food preservatives examined was depressed by adding BHA solution in a great extent. On the examination of this depression, it was evident that the effect depended primarily on the solvent, ethanol, not the antioxidant itself. In the whale meat homogenate, however, the depression effect of BHA solution on the radiolysis was not recognized. No depression may rely on the disturbance of the radiolysis caused by the organic compounds contained in the homogenates.

1. 緒 言

先に、水溶液および筋肉ホモジネート中における食品保存料（以下、保存料と略称する）のγ線照射による放射線分解（以下、分解と略称する）について検討し、保存料の放射線分解量（以下、

分解量と略称する）は照射線量に比例すること、分解の程度は水溶液よりも筋肉ホモジネート中ににおいて小さいことを明らかにした^{1,2)}。水溶液および筋肉ホモジネート中における保存料の分解は、γ線照射によって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、これらのラ

*1 水産大学校研究業績 第919号、1981年8月10日受理。

Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 919. Received Aug. 10, 1981.

*2 九州大学農学部

ジカルを捕捉する物質を水溶液または筋肉ホモジネートに添加すれば、保存料の分解はこれを添加しない時よりも抑制されると考えられる。

ここでは、酸化防止剤として使用されているブチルヒドロキシアニソール (BHA) が保存料の分解に及ぼす影響を、保存料の水溶液と保存料を添加した筋肉ホモジネート中において検討した。

2. 実験方法

2.1 保存料、BHA および供試筋肉

供試した保存料はソルビン酸カリウム (和光純薬製、特級; 以下, sorbate 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藏期間の延長に有効と報告されたクロルテトラサイクリン^{3~5)} の塩酸塩 (日本レグラー(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^{6~9)} 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) である。BHA は、和光純薬(株)製の特級試薬をエタノール (以下, EtOH と略記する) から 2 回再結晶して供試した。また、供試筋肉は市販の鯨肉を肉挽器に通したミンチ肉である。

2.2 γ 線照射試料の調製

sorbate 添加試料 : 1.0% BHA の EtOH 溶液を水で 100 倍に希釈した溶液 (A 液) 25 ml と 7.13×10^{-3} mol/l sorbate 水溶液 (B 液) 25 ml を合わせ、全量を蒸留水で 500 ml に希釈して sorbate 溶液を調製した。このほか、sorbate の分解に及ぼす EtOH の影響を調べるために、EtOH を水で 100 倍希釈した溶液 (C 液) 25 ml と B 液 25 ml を合わせ、全量を蒸留水で 500 ml に希釈した sorbate 溶液、ならびに B 液を蒸留水で 20 倍希釈した sorbate 水溶液を調製した。sorbate を添加した鯨肉ホモジネート (以下、ホモジネートと略称する) は次のようにして調製した。すなわち、鯨肉 68 g に A 液 11 ml, 9.04×10^{-3} mol/l sorbate 水溶液 (B' 液) 9 ml および蒸留水 140 ml を加えてホモジナイズした。このほか、sorbate の分解に及ぼす BHA および EtOH の影響を調べるために、対照として A 液の代わりに C 液を用いるほかは上

記のホモジネートと同じ混合割合のホモジネート、および A 液の代わりに蒸留水を用いるほかは同じ混合割合のホモジネートも調製した。これらの試料における sorbate, BHA および EtOH の濃度は、sorbate 溶液および sorbate 添加ホモジネートのいずれにおいても、それぞれ 3.57×10^{-4} mol/l (ソルビン酸として 40 ppm), 5 ppm および 500 ppm である。

CTC 添加試料 : CTC 溶液の調製方法は、sorbate 溶液調製時における B 液の代わりに 4.18×10^{-4} mol/l CTC 水溶液を用いるほかは sorbate 溶液のそれと同じである。また、CTC 添加ホモジネートの調製方法も、sorbate 添加ホモジネート調製時における B' 液の代わりに 5.29×10^{-4} mol/l CTC 水溶液を用いるほかは sorbate 添加ホモジネートのそれと同じである。但し、sorbate 添加試料の場合と異なり、EtOH のみを添加した CTC 溶液および CTC 添加ホモジネートは調製しなかった。これらの試料における CTC, BHA および EtOH の濃度は、CTC 溶液および CTC 添加ホモジネートのいずれにおいても、それぞれ 2.09×10^{-5} mol/l (クロルテトラサイクリンとして 10 ppm), 5 ppm および 500 ppm である。

FF 添加試料 : FF 溶液の調製方法は、先に述べた sorbate 溶液調製時における B 液の代わりに 1.65×10^{-3} mol/l の FF 水溶液を用いるほかは、sorbate 溶液のそれと同じである。また、FF 添加ホモジネートの調製方法も、sorbate 添加ホモジネート調製時における B' 液の代わりに 2.09×10^{-3} mol/l の FF 水溶液を用いるほかは、sorbate 添加ホモジネートのそれと同じである。但し、CTC 添加試料の場合と同様に、EtOH のみを添加した FF 溶液および FF 添加ホモジネートは調製しなかった。これらの試料における FF, BHA および EtOH の濃度は、FF 溶液および FF 添加ホモジネートのいずれにおいても、それぞれ 8.26×10^{-5} mol/l (20 ppm), 5 ppm および 500 ppm である。

BHA 試料溶液 : BHA の分解を、sorbate を添加した場合と無添加の場合について調べた。試料溶液の調製方法は次のとおりである。すなわち、A 液をさらに蒸留水で 20 倍希釈して BHA 試料溶液とした。ほかに、A 液 5 ml と 200 ppm sorbate

水溶液 5 ml を合わせた後、蒸留水で 100 ml に希釈して BHA・sorbate 試料溶液とした。

2・3 γ 線照射

2・2で述べた試料を、内径 20 mm、高さ 110 mm の試験管に約 20 ml (または、約 20 g) ずつ入れ、九州大学 ^{60}Co 放射線照射実験室において γ 線を照射した。

2・4 保存料の定量

各保存料溶液および各保存料添加ホモジネート中における保存料の定量方法は、それぞれ前報^{1,2)}のそれに準拠した。

2・5 BHA の定量

GIBBS の方法^{10,11)}によって BHA を定量した。すなわち、BHA 試料溶液 0.5 ml に EtOH を加えて全量を 5 ml とし、これに 0.5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 1 ml、0.1% 2, 6-ジクロルキノンクロルイミド EtOH 溶液 0.5 ml を加え、さらに EtOH を加えて全量を 10 ml とした。これを充分混合して、室温で 30 分間放置した。その後、610 nm における吸光度から BHA を定量した。

3. 結 果

3・1 水溶液における保存料の分解に及ぼす BHA の影響

sorbate, CTC および FF 水溶液に γ 線照射を行い、照射線量と保存料の残存率との関係を調べた。その結果を、それぞれ Fig. 1, 2 および 3 に示す。

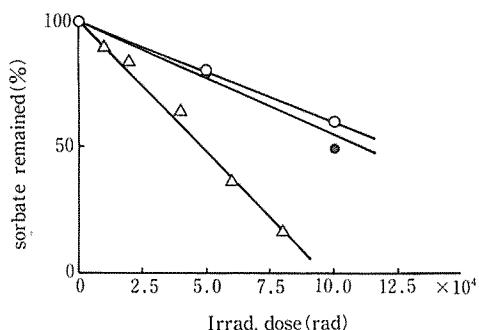


Fig. 1. Radiolysis of potassium sorbate in aqueous solution due to gamma irradiation. Initial concentration of sorbate, $3.57 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (40 ppm as sorbic acid).

- , sorbate + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH ;
- , sorbate + 500 ppm EtOH ;
- △—, sorbate.

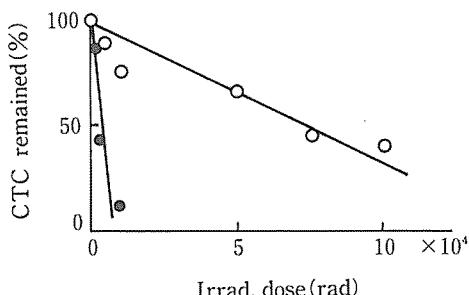


Fig. 2. Radiolysis of chlortetracycline hydrogen chloride (CTC) in aqueous solution due to gamma irradiation. Initial concentration of CTC, $2.09 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (10 ppm as chlortetracycline). —○—, CTC + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH ; —●—, CTC.

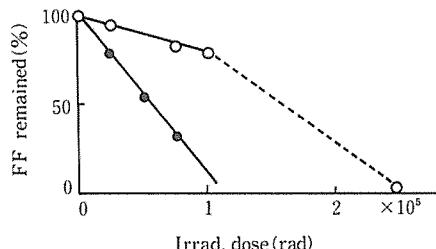


Fig. 3. Radiolysis of 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide (FF) in aqueous solution due to gamma irradiation. Initial concentration of FF, $8.26 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (20 ppm).

- , FF + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH ;
- , FF.

これらの結果から、各保存料の分解は BHA・EtOH の添加によって著しく抑制されることが明らかである。FFにおいては、BHA・EtOHを添加した時、その残存率は 10^5 rad までは照射線量に比例して減少したが、 2.5×10^5 rad ではほぼ 0 になっていた (Fig.3)。また、Fig.1にみられるように、EtOHのみを添加した時の sorbate の分解の程度は、BHA・EtOHを添加した時のそれときわめて類似した。このことから、sorbate の分解を抑制した物質は主に EtOH であることがわかる。なお、CTCおよびFFについては EtOH のみを添加した時の分解を調べていないが、これらの溶液の組成は sorbate 溶液のそれと同じであることから、CTCおよびFFの分解を抑制した物質も EtOH であろうと推定される。

3・2 水溶液における BHA の分解

保存料および BHA・EtOH を添加した溶液に γ 線照射を行う場合、保存料だけでなく BHA および EtOH も、水分子から生成されるラジカルによって分解、あるいは何らかの変化を受けるはずである。そこで、これを明らかにするために、BHA・EtOH を添加した溶液に γ 線を照射し、照射線量と BHA の残存率との関係を調べた。その結果を Fig.4 に示す。その際、保存料の有無が

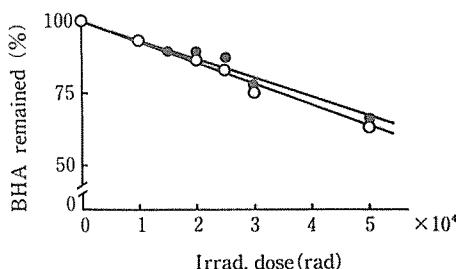


Fig. 4. Radiolysis of butylated hydroxyanisole (BHA) in aqueous solution due to gamma irradiation.
Initial concentration of BHA, 2.77×10^{-5} mol/l (5 ppm).
—○—, BHA + 500 ppm EtOH + 10 ppm sorbate;
—●—, BHA + 500 ppm EtOH.

BHA の分解に影響を及ぼすかどうかも、sorbate の場合について検討した。Fig.4 の結果から、BHA の分解率は照射線量に比例して増大すること、BHA の分解の速さに sorbate はほとんど影響を及ぼさないことがわかった。BHA の分解の程度を知るために G 値¹²⁾を求めるとき、sorbate 無添加の時が 0.17、sorbate 添加の時が 0.19 であり、sorbate 添加の有無にかかわらず、ほぼ同じ値を示した。すなわち、BHA の分解の G 値は前報¹¹⁾で示した保存料の分解の G 値よりもはるかに小さいことから、BHA は保存料に比べてきわめて分解され難いことがわかった。

3・3 ホモジネート中における保存料の分解に及ぼす BHA の影響

各保存料を添加したそれぞれのホモジネートに γ 線照射を行い、照射線量と保存料の残存率との関係を調べた。それらの結果を Fig.5~7 に示す。

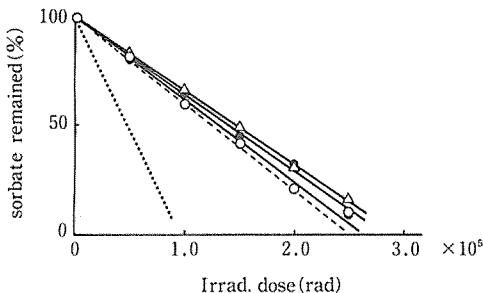


Fig. 5. Radiolysis of potassium sorbate in whale muscle homogenate and in aqueous solution due to gamma irradiation.
Initial concentration of sorbate, 3.57×10^{-4} mol/l (40 ppm as sorbic acid).
—○—, sorbate + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH in whale muscle homogenate;
—●—, sorbate + 500 ppm EtOH in whale muscle homogenate;
—△—, sorbate in whale muscle homogenate;
-----, sorbate + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH in aqueous solution (identical with the result in Fig. 1); ······, sorbate in aqueous solution (identical with the result in Fig. 1).

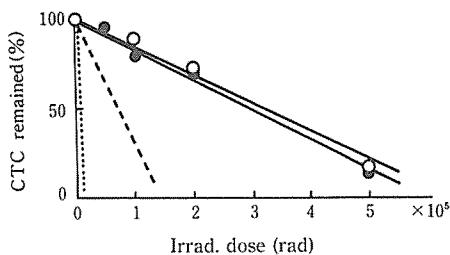


Fig. 6. Radiolysis of chlortetracycline hydrogen chloride (CTC) in whale muscle homogenate and in aqueous solution due to gamma irradiation.
Initial concentration of CTC, 2.09×10^{-5} mol/l (10 ppm as chlortetracycline). —○—, CTC + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH in whale muscle homogenate; —●—, CTC in whale muscle homogenate; - - - -, CTC + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH in aqueous solution (identical with the result in Fig. 2); ······, CTC in aqueous solution (identical with the result in Fig. 2).

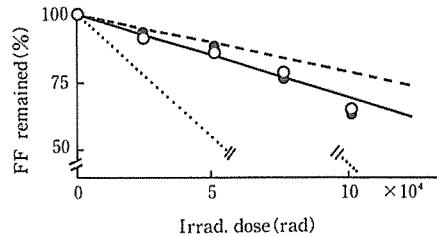


Fig. 7. Radiolysis of 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide (FF) in whale muscle homogenate and in aqueous solution due to gamma irradiation.
Initial concentration of FF, 8.26×10^{-5} mol/l (20 ppm). —○—, FF + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH in whale muscle homogenate; —●—, FF in muscle homogenate; - - - -, FF + 5 ppm BHA + 500 ppm EtOH in aqueous solution (identical with the result in Fig. 3); ······, FF in aqueous solution (identical with the result in Fig. 3).

Fig. 5 にみられるように、BHA・EtOH を添加した場合、EtOH のみを添加した場合、および BHA・EtOH のいずれも添加しなかった場合における sorbate の分解の程度は、ほとんど同じであった。すなわち、ホモジネート中においては、BHA および EtOH は sorbate の分解の抑制に効果を示さなかった。CTC および FF においても、sorbate の場合と同様に、BHA・EtOH 添加の有無によってそれぞれの分解の程度に差がみられなかった (Fig. 6 および 7) ことから、BHA・EtOH は CTC および FF の分解抑制に効果を示さないことが判明した。一方、BHA・EtOH を添加した場合、ホモジネート中における保存料の分解の程度と水溶液におけるそれとの間には差異が認められた。すなわち、Fig. 5, 6 および 7 にみられるように、sorbate および CTC では水溶液における分解の程度がホモジネート中におけるそれより大きかったが、FF ではその逆であった。

4. 考 察

水溶液における sorbate, CTC および FF の分

解は、いずれも BHA・EtOH の添加によって抑制されることを Fig. 1, 2 および 3 で示した。そこで、BHA・EtOH の分解抑制効果を数値で表わすために、BHA・EtOH 添加時と無添加時における各保存料の分解の G 値を求めた。それらの結果を、Table 1, 2 および 3 に示す。また、ホモジネート中における各保存料の分解の G 値を Table 4, 5 および 6 に示す。

水溶液における保存料の分解の場合には、BHA・EtOH 無添加時の G 値に対する BHA・EtOH 添加時の G 値の比が、sorbate では 0.41, CTC では 0.10, FF では 0.24 となり、いずれも 1 より小さかった。すなわち、BHA・EtOH が保存料の分解を抑制していることは、数値的にも明白である。しかし、Fig. 1 の結果からわかるように、保存料の分解を抑制するのに効果を示す物質は、BHA, EtOH のうち、EtOH のみである。EtOH が保存料の分解を抑制した理由は、次のように考えられる。すなわち、水の分解によって種々のラジカルが生成され、これらのラジカルは、周囲の水および溶質と非選択的に反応する。したがって、

Table 1. Effects of free radical scavengers on the radiolysis of potassium sorbate in aqueous solution due to gamma irradiation

Free radical scavengers	Irrad. dose ($\times 10^4$ rad)	Remained ($\times 10^{-4}$ mol/l)	Decomposed ($\times 10^{-4}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
BHA in 5 ppm and EtOH in 500 ppm	0	3.57	—	—	1.37 ± 0.03
	5.0	2.87	0.70	1.35	
	10.0	2.13	1.44	1.39	
EtOH in 500 ppm	0	3.57	—	—	1.61 ± 0.22
	5.0	2.82	0.75	1.45	
	10.0	1.75	1.82	1.76	
Not added	0	3.57	—	—	3.38 ± 0.39
	1.0	3.19	0.38	3.67	
	2.0	2.99	0.58	2.80	
	4.0	2.27	1.30	3.14	
	6.0	1.30	2.27	3.65	
	8.0	0.57	3.00	3.62	

Table 2. Effects of free radical scavengers on the radiolysis of chlortetracycline hydrogen chloride in aqueous solution due to gamma irradiation

Free radical scavengers	Irrad. dose ($\times 10^4$ rad)	Remained ($\times 10^{-5}$ mol/l)	Decomposed ($\times 10^{-5}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
BHA in 5 ppm and EtOH in 500 ppm	0	2.09	—	—	0.25 ± 0.16
	0.5	1.88	0.21	0.41	
	1.0	1.62	0.47	0.45	
	5.0	1.26	0.83	0.16	
	7.5	1.04	1.05	0.14	
	10.0	0.95	1.14	0.11	
Not added	0	2.09	—	—	2.61 ± 0.96
	0.1	1.82	0.27	2.61	
	0.3	0.98	1.11	3.57	
	1.0	0.38	1.71	1.65	

Table 3. Effects of free radical scavengers on the radiolysis of 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide (FF) in aqueous solution due to gamma irradiation

Free radical scavengers	Irrad. dose ($\times 10^4$ rad)	Remained ($\times 10^{-6}$ mol/l)	Decomposed ($\times 10^{-6}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
BHA in 5 ppm and EtOH in 500 ppm	0	8.26	—	—	0.17 ± 0.01
	2.5	7.84	0.42	0.16	
	7.5	6.86	1.40	0.18	
	10.0	6.53	1.73	0.17	
Not added	20.0	0.25	8.01	N·C†	0.71 ± 0.02
	0	8.26	—	—	
	2.5	6.48	1.78	0.69	
	5.0	4.46	3.80	0.73	
	7.5	2.64	5.62	0.72	

† Not calculated as unreliable, because FF remained was too small.

Table 4. Effects of free radical scavengers on the radiolysis of potassium sorbate in whale muscle homogenate due to gamma irradiation

Free radical scavengers	Irrad. dose ($\times 10^4$ rad)	Remained ($\times 10^{-4}$ mol/l)	Decomposed ($\times 10^{-4}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
BHA in 5 ppm and EtOH in 500 ppm	0	3.57	—	—	
	5.0	2.82	0.64	1.24	
	10.0	2.31	1.44	1.39	
	15.0	1.60	2.07	1.33	1.31±0.07
	20.0	1.14	2.82	1.36	
	25.0	0.31	3.22	1.24	
EtOH in 500 ppm	0	3.57	—	—	
	5.0	2.82	0.75	1.45	
	10.0	2.31	1.26	1.22	
	15.0	1.60	1.97	1.27	1.27±0.11
	20.0	1.14	2.43	1.17	
	25.0	0.31	3.26	1.26	
Not added	0	3.57	—	—	
	5.0	2.92	0.65	1.26	
	10.0	2.35	1.22	1.18	
	15.0	1.75	1.82	1.17	1.19±0.04
	20.0	1.10	2.47	1.19	
	25.0	0.57	3.00	1.16	

Table 5. Effects of free radical scavengers on the radiolysis of chlortetracycline hydrogen chloride in whale muscle homogenate due to gamma irradiation

Free radical scavengers	Irrad. dose ($\times 10^4$ rad)	Remained ($\times 10^{-5}$ mol/l)	Decomposed ($\times 10^{-5}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
BHA in 5 ppm and EtOH in 500 ppm	0	2.09	—	—	
	10.0	1.85	0.24	0.02	
	20.0	1.58	0.51	0.03	
	50.0	0.41	1.68	0.03	0.03±0.01
Not added	0	2.09	—	—	
	5.0	1.97	0.12	0.02	
	10.0	1.68	0.41	0.04	
	20.0	1.49	0.60	0.03	
	50.0	0.38	1.71	0.03	

Table 6. Effects of free radical scavengers on the radiolysis of 2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl) acrylamide in whale muscle homogenate due to gamma irradiation

Free radical scavengers	Irrad dose ($\times 10^4$ rad)	Remained ($\times 10^{-5}$ mol/l)	Decomposed ($\times 10^{-5}$ mol/l)	G value	$\bar{G} \pm \sigma$
BHA in 5 ppm and EtOH in 500 ppm	0	8.26	—	—	0.24 ± 0.04
	2.5	7.68	0.58	0.22	
	5.0	7.23	1.03	0.20	
	7.5	6.44	1.82	0.23	
	10.0	5.29	2.97	0.29	
Not added	0	8.26	—	—	0.24 ± 0.04
	2.5	7.68	0.58	0.22	
	5.0	7.23	1.03	0.20	
	7.5	6.36	1.90	0.25	
	10.0	5.21	3.05	0.30	

溶質の濃度が高いほどこれらのラジカルと反応する確率は高くなる。ここで、EtOH 濃度は BHA 濃度の100倍である。よって、BHA よりも EtOH が保存料の分解抑制に効果を示す。

次に、BHA・EtOH を添加した FF 溶液に γ 線を照射した時、その分解量は 10^6 rad 以下では照射線量に比例して増大したが、 2.5×10^5 rad 照射では FF がほとんど分解された。この理由については、次のように推論した。すなわち、EtOH と共に存する BHA の G 値は 0.17 であり、この値から 5 ppm の BHA がすべて分解される線量は 1.57×10^5 rad と計算される。すなわち、 1.57×10^5 rad より高い照射線量における FF の 1 rad 当りの分解率（直線の傾き）は、BHA・EtOH 無添加時のそれと同じになることが推測される。そこで、FF がすべて分解される線量を計算すると、 2.32×10^5 rad となり、この値は 2.5×10^5 rad よりも低い線量である。結果として、 2.5×10^5 rad 照射では FF がほとんど分解される。

一方、ホモジネート中における保存料の分解の場合には、各保存料の G 値は、BHA・EtOH 添加の有無にかかわらず、ほとんど同じ値を示した。すなわち、ホモジネート中では、BHA・EtOH は保存料の分解を抑制する効果を示さなかった。その理由について次のように推論した。すなわち、鯨肉の可溶性成分の量は添加した BHA・EtOH の量よりもはるかに多いので、 γ 線照射によって生成されたラジカルは、BHA・EtOH よりも鯨肉の可溶性成分と反応する確率がきわめて高いはず

である。そのため、BHA・EtOH はラジカル捕捉剤としての効果、すなわち、保存料の分解抑制効果が目立たなくなる。

5. 要 約

水溶液および鯨肉ホモジネート中における食品保存料、すなわちソルビン酸カリウム (sorbate), 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に及ぼすブチルヒドロキシアニソール (BHA) の影響を調べ、以下の結果を得た。

水溶液における sorbate, CTC および FF の放射線分解は、いずれにおいても 5 ppm の BHA と 500 ppm のエタノール (EtOH) の混合物 (BHA・EtOH) の添加によって抑制された。その抑制効果をもたらす主要成分は、EtOH であった。しかし、鯨肉ホモジネート中における sorbate, CTC および FF の放射線分解抑制には、BHA・EtOH は効果を示さなかった。

文 献

- 1) 浜田盛承・石尾真弥：水産大研報, 30, 31~37 (1981).
- 2) 浜田盛承・石尾真弥：水産大研報, 30, 39~45 (1981).
- 3) B. COLEBY and J. M. SHEWAN : in "Fish as Food" (ed. by G. BORGSTROM), Vol. IV, Academic Press, New York, 1965, pp. 419~435.

- 4) H. W. SCHULTZ and J. S. LEE : *Food Tech-nol.*, **20**, 136~141 (1966).
- 5) 戸沢晴巳：日水誌，**34**, 740~755 (1968).
- 6) 桜井 実：千葉医学，**36**, 1293~1303(1960).
- 7) 芝崎 熱・笠原徳太郎・照井義造：醸酵工学，**40**, 36~44 (1962).
- 8) 芝崎 熱：日食工誌，**11**, 415~419 (1964).
- 9) 興津知明・河端俊治・小嶋秩夫：日水誌，**33**, 122~125 (1967).
- 10) J. H. MAHON and R. A. CHAPMAN : *Anal. Chem.*, **23**, 1120~1123 (1951), .
- 11) 渡佐省吾：油化学，**20**, 205~211 (1971).
- 12) A. HENGLERIN, 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.