

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

ソルビン酸カリウムの放射線分解

浜田 盛承・石尾 真弥\*<sup>2</sup>

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

Gamma Radiolysis of Potassium Sorbate

By

Moritsugu HAMADA and Shinya ISHIO

The effect of some radical scavengers on the radiolysis of potassium sorbate in the aqueous solution was investigated, and a kinetic consideration was extended. As radical scavengers, sodium nitrite and glucose were used. After the addition of the scavengers, sorbate solution was subjected to gamma irradiation at dose rate of  $3.69 \times 10^5$  rad/h for different periods ranging from 15 to 180 minutes, and the residual level of sorbate was determined by spectrophotometry. From the results obtained, it was revealed that sodium nitrite was effective for depressing the radiolysis of sorbate, whereas glucose was ineffective. The radiolysis of sorbate, therefore, is assumed to be attributable to hydrogen atoms produced from water molecules by gamma irradiation. From the standpoint of kinetic consideration, the rate of radiolysis of sorbate is expressed as follows :

$$-d[\text{sor}]/dt = \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}$$

where,  $-d[\text{sor}]/dt$  is the rate of radiolysis of sorbate,  $D$  is the dose rate of gamma irradiation, and both  $\rho$  and  $\tau$  are the constants.

## 1. 緒 言

γ線照射と食品保存料（以下、保存料と略称する）の併用によって食品の保蔵効果は向上す

る<sup>1-7)</sup>が、添加した保存料はγ線照射によって放射線分解（以下、分解と略称する）を受ける<sup>8,9)</sup>。そのため、保存料の分解について、その機構、速度ならびに分解生成物などを明らかにすることは

\*1 水産大学校研究業績 第920号, 1981年8月10日受理.  
Contribution from Shimonoseki University of Fisheries, No. 920. Received Aug. 10, 1981.

\*2 九州大学農学部

きわめて重要である。

前報<sup>8,9)</sup>においては、水溶液、魚肉または鯨肉ホモジネート中におけるソルビン酸カリウム(以下、sorbate と略称する)、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)アクリルアミドの分解について検討し、sorbate の放射線分解速度(以下、分解速度と略称する)がほかのそれよりも大きいことを報告した。そこで、本報告においては sorbate の分解に及ぼすラジカル捕捉剤の影響を検討すると共に、sorbate の分解を反応速度論的に考察し、分解速度が  $-d[\text{sor}]/dt = \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}$  で表わされることを明らかにしたので、報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

ソルビン酸は水に対する溶解度が低い。そのため、ここでは保存料として常用されているソルビン酸カリウム(東京化成製、特級)を用いた。また、HO・ラジカル捕捉剤としてグルコース<sup>10,11)</sup>を、H・ラジカル捕捉剤として亜硝酸ナトリウム<sup>10)</sup>(以下、NaNO<sub>2</sub>で表わす)を用いた。両者は、いずれも和光純薬製の特級試薬である。

### 2.2 γ線照射

sorbate 水溶液にグルコース、または NaNO<sub>2</sub> を添加した場合における sorbate の分解速度を検討した。いずれの場合においても sorbate の濃度は  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/l であり、照射線量率は  $3.69 \times 10^5$  rad/h である。これらの試料溶液を外径 12 mm、高さ 120 mm の試験管に入れ、九州大学 <sup>60</sup>Co 放射線照射実験室において、γ線を照射した。

### 2.3 sorbate の定量

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 を定量した。

## 3. 結果

$2.0 \times 10^{-3}$  mol/l の sorbate 水溶液に、 $10^{-2}$  mol/l のグルコースまたは NaNO<sub>2</sub> を添加し、それぞれ  $3.69 \times 10^5$  rad/h で γ線を照射した時の照射時間と sorbate 濃度との関係を Fig. 1 に示す。

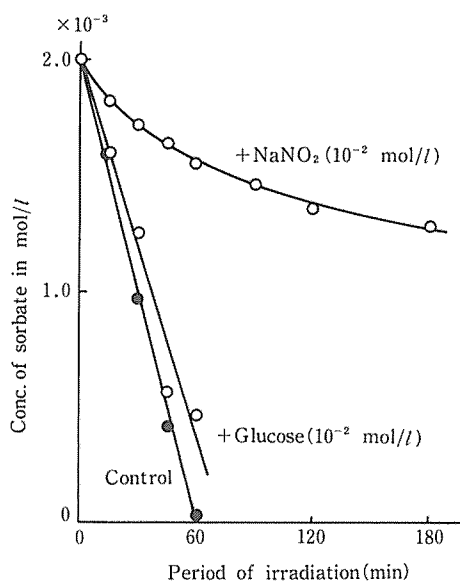


Fig. 1. Influences of scavengers such as glucose or sodium nitrite on the gamma radiolysis of potassium sorbate at the dose rate of  $3.69 \times 10^5$  rad/h.

この結果にみられるように、グルコース添加区における照射時間と sorbate 濃度との関係は、対照区(ラジカル捕捉剤無添加区)のそれとほぼ一致したことから、グルコースには sorbate の分解を抑制する効果はないとみなされる。これに対し、NaNO<sub>2</sub>添加区では sorbate の分解が著しく抑制された。また、この分解抑制効果は、Fig. 2 にみられるように NaNO<sub>2</sub> の濃度低下と共に低下した。グルコース<sup>10,11)</sup>は HO・を、一方、NaNO<sub>2</sub><sup>10)</sup>は H・を捕捉するので、Fig. 1 および 2 の結果から、水溶液における sorbate の分解は、γ線照射によって水分子から生成される H・に起因することが明白である。

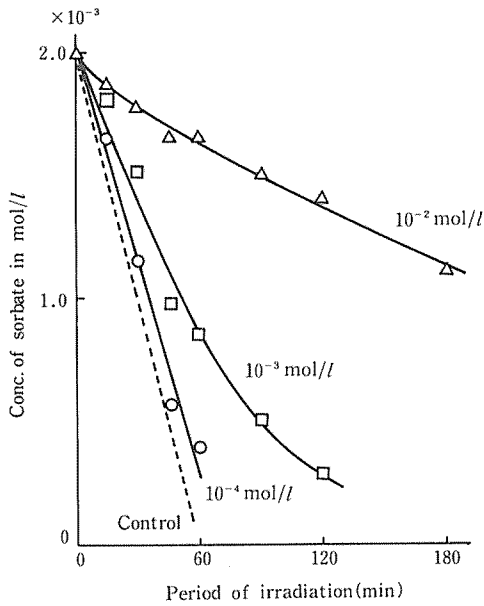
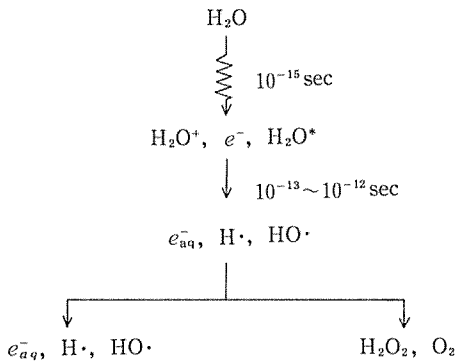


Fig. 2. Influences of the concentrations of sodium nitrite on the gamma radiolysis of potassium sorbate at the dose rate of  $3.69 \times 10^5$  rad/h.

#### 4. 考 察

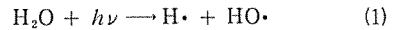
γ線照射による水の分解過程，ならびに分解生成物は次のように示されている<sup>12,13)</sup>。



pH 4~9 では，水分子から水和電子 ( $e_{aq}^-$ )， $\text{H}\cdot$  および  $\text{HO}\cdot$  が生成される時の G 値は，それぞれ 2.8, 0.6 および 2.8 であり， $\text{H}_2$  および  $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成される時の G 値は，それぞれ 0.45 および 0.75 である。すなわち，γ線照射によって生成される  $e_{aq}^-$  およびラジカルの生成速度は，分子のそれよりも大きい。pH 4~9 では  $e_{aq}^-$  と  $\text{H}\cdot$  の両者が，pH 2 以下では  $\text{H}\cdot$  が，また pH 14 では  $e_{aq}^-$  がそれぞれ還元剤として作用する。一方， $\text{HO}\cdot$  は広い pH 範囲にわたって酸化剤として働く。

水に溶質が溶けている時は，この溶質と上記の  $e_{aq}^-$  あるいはラジカルとの反応が起こるはずであり，pH が中性の水溶液では  $\text{H}\cdot$  および  $e_{aq}^-$  による還元反応，および  $\text{HO}\cdot$  による酸化反応が起こる。しかし，水のγ線照射によって引き起こされる化学反応の大部分は  $\text{H}\cdot$  と  $\text{HO}\cdot$  によるとみなしうる<sup>12)</sup>ので，本報告においては還元剤として  $\text{H}\cdot$  を，酸化剤として  $\text{HO}\cdot$  を考え，これらと sorbate との反応について反応速度論的考察を試みた。

水分子のモル濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  が 0 に近い系に，きわめて高い線量率  $D$  (erg/g·sec) でγ線照射を行う場合，



の反応において，γ線のエネルギー  $h\nu$  (erg) は存在する水分子のすべてを分解するので， $\text{H}\cdot$  の濃度は  $[\text{H}_2\text{O}]$  に近づくはずである。したがって， $\text{H}\cdot$  の生成速度は次式で与えられる。

$$d[\text{H}\cdot]/dt = \rho[\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

但し， $\rho$  は温度に無関係で  $\text{sec}^{-1}$  の次元を持つ定数である。

他方，水溶液にγ線照射を行う場合には， $\text{H}\cdot$  の生成速度は  $D$  に比例するはずである。したがって， $\text{H}\cdot$  の生成速度は次式で与えられる。

$$d[\text{H}\cdot]/dt = \tau D \quad (3)$$

但し， $\tau$  は  $\text{g}\cdot\text{mol}/\text{erg}$  の次元を持つ定数である。ここで，式(2)および式(3)をともに満足させる式は，式(4)で与えられる。

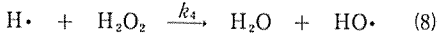
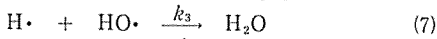
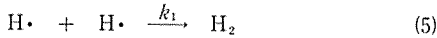
$$d[\text{H}\cdot]/dt = \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\} \quad (4)$$

すなわち， $[\text{H}_2\text{O}] \rightarrow 0$  の時，式(4)は式(2)に一致し， $[\text{H}_2\text{O}]$  のモル濃度が高い時には

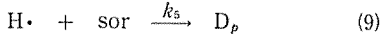
$$\begin{aligned} & \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}]) \\ &= 1 + \frac{(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])}{1!} + \frac{(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])^2}{2!} + \\ & \quad \dots + \frac{(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])^n}{n!} + \dots \\ & \approx 1 - (\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}]) \end{aligned}$$

であるから、式(4)は式(3)と一致する。

これに対して、 $\text{H}\cdot$ の消失は次のように起こる。すなわち、反応(1)によって生成された $\text{H}\cdot$ は、式(5)～(8)に示す種々のラジカル、または分子との反応によって消費され、さらに Fig. 1 および 2 の結果から判明したように、水溶液中の sorbate とも反応して消費される。



また、 $\text{H}\cdot$ と sorbate との反応は、



と書き表わされる。但し、sor は sorbate を、 $\text{D}_p$  は sorbate の分解生成物を表わす。

(5)～(9)に示した反応から、 $\text{H}\cdot$ の消失速度は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} -d[\text{H}\cdot]/dt &= k_1[\text{H}\cdot]^2 + k_3[\text{H}\cdot][\text{HO}\cdot] \\ & \quad + k_4[\text{H}\cdot][\text{H}_2\text{O}_2] + k_5[\text{H}\cdot][\text{sor}] \quad (10) \end{aligned}$$

ここで、 $[\text{H}\cdot]$ 、 $[\text{HO}\cdot]$  および  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  は、いずれも  $[\text{sor}]$  に比べればきわめて小さいから、 $[\text{H}\cdot]^2$ 、 $[\text{H}\cdot][\text{HO}\cdot]$  および  $[\text{H}\cdot][\text{H}_2\text{O}_2]$  の項は無視できる程度に小さい。よって、式(10)を次のように表わすことができる。

$$-d[\text{H}\cdot]/dt \approx k_5[\text{H}\cdot][\text{sor}] \quad (11)$$

定常状態においては、 $\text{H}\cdot$ の生成速度と消失速度は等しい。

$$\begin{aligned} \therefore (-d[\text{H}\cdot]/dt) - (d[\text{H}\cdot]/dt) &= k_5[\text{H}\cdot][\text{sor}] \\ & \quad - \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\} \\ &= 0 \quad (12) \end{aligned}$$

式(12)より  $[\text{H}\cdot]$  を求めれば、

$$[\text{H}\cdot] = \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}/k_5[\text{sor}] \quad (13)$$

である。

反応(9)から、sorbate の分解速度は、次式で表わされる。

$$-d[\text{sor}]/dt = k_5[\text{H}\cdot][\text{sor}] \quad (14)$$

式(13)で示した  $[\text{H}\cdot]$  を式(14)に代入すれば、

$$\begin{aligned} -d[\text{sor}]/dt &= \frac{k_5\rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}[\text{sor}]}{k_5[\text{sor}]} \\ &= \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\} \quad (15) \end{aligned}$$

が得られる。式(15)は、一定線量率における sorbate の分解速度が一定であることを示しており、Fig. 1 に示した対照区の結果と一致する。

式(15)において、 $D \rightarrow 0$  の時には

$$\begin{aligned} & \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}]) \\ &= 1 + \frac{(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])}{1!} + \frac{(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])^2}{2!} + \\ & \quad \dots + \frac{(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])^n}{n!} + \dots \\ & \approx 1 - (\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}]) \\ \therefore 1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}]) &\approx \tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}] \\ \therefore -d[\text{sor}]/dt &\approx \rho[\text{H}_2\text{O}] \cdot \tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}] \\ &\approx \tau D \end{aligned}$$

すなわち、sorbate の分解速度は線量率に比例する。

一方、 $D \rightarrow \infty$  の時には

$$\begin{aligned} \tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}] &\approx \infty \\ \therefore \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}]) &\approx 0 \\ \therefore -d[\text{sor}]/dt &\approx \rho[\text{H}_2\text{O}] \end{aligned}$$

故に、sorbate の分解速度は  $[\text{H}_2\text{O}]$  に比例する。

ここで、式(15)を積分すれば

$$\begin{aligned} -\int d[\text{sor}] &= \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\} \int dt \\ \therefore -[\text{sor}] &= \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}t \\ & \quad + A \end{aligned}$$

$t = 0$  の時、 $-\text{sor} = 0$  であるから

$$A = 0$$

$$\therefore -[\text{sor}] = \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}t$$

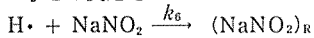
すなわち、 $D \rightarrow 0$  の時、 $-\text{sor} = 0$

また、 $D \rightarrow \infty$  の時、 $-\text{sor} = \rho[\text{H}_2\text{O}]t$  となる。

次に,  $\text{NaNO}_2$  を添加した sorbate 水溶液における sorbate の分解速度について考察する。Fig. 1 および 2 の結果から,  $\text{H}\cdot$  は sorbate および  $\text{NaNO}_2$  のいずれとも反応することが明らかである。そのうち,  $\text{H}\cdot$  との反応による sorbate の消失速度は, 式(4)で表わされることを先に示した。

$$\begin{aligned} -d[\text{sor}]/dt &= k_5[\text{H}\cdot][\text{sor}] \\ &= k_5[\text{H}\cdot][a-x] \end{aligned} \quad (16)$$

但し,  $a$  および  $x$  は, それぞれ sorbate の初濃度およびγ線照射による分解量である。一方,  $\text{H}\cdot$  と  $\text{NaNO}_2$  との反応を



とおけば,  $\text{H}\cdot$  との反応による  $\text{NaNO}_2$  の消失速度は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} -d[\text{NaNO}_2]/dt &= k_6[\text{H}\cdot][\text{NaNO}_2] \\ &= k_6[\text{H}\cdot][b-y] \end{aligned} \quad (17)$$

但し,  $b$  および  $y$  は, それぞれ  $\text{NaNO}_2$  の初濃度およびγ線照射による分解量である。

ここで, sorbate および  $\text{NaNO}_2$  の分解の G 値を, それぞれ  $G_S$  および  $G_N$  で表わせば,

$$x/y = G_S/G_N \quad (18)$$

と置くことができる。式(18)から

$$y = x \cdot G_N/G_S$$

この  $y$  を式(17)に代入すれば

$$\begin{aligned} -d[\text{NaNO}_2]/dt &= k_6[\text{H}\cdot][b-y] \\ &= k_6[\text{H}\cdot] \left[ b - \frac{G_N}{G_S} \cdot x \right] \end{aligned} \quad (19)$$

定常状態においては,  $\text{H}\cdot$  の生成速度 (式(4)) と, sorbate および  $\text{NaNO}_2$  の消失速度 (式(16)および(19)) の和は等しい。

$$\begin{aligned} \therefore d[\text{H}\cdot]/dt + d[\text{sor}]/dt + d[\text{NaNO}_2]/dt &= \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\} \\ &\quad - k_5[\text{H}\cdot][a-x] - k_6[\text{H}\cdot] \left[ b - \frac{G_N}{G_S} \cdot x \right] \\ &= 0 \\ \therefore [\text{H}\cdot] &= \frac{\rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}}{k_5(a-x) + k_7[b'-x]} \end{aligned} \quad (20)$$

但し,  $k_7 = k_6 \cdot G_N/G_S$ ,  $b' = b \cdot G_S/G_N$  である。式(20)の  $[\text{H}\cdot]$  を式(16)に代入して整理すれば,

$$\begin{aligned} -d[\text{sor}]/dt &= k_5[\text{H}\cdot][a-x] \\ &= \frac{\rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}}{1 + \frac{k_7[b'-x]}{k_5[a-x]}} \end{aligned} \quad (21)$$

$\text{NaNO}_2$  存在下における sorbate の分解速度を  $-d[\text{sor}]_N/dt$  と置けば, 式(21)から

$$k_7(b'-x)/k_5(a-x) \rightarrow 0 \text{ の時, すなわち,}$$

$\text{NaNO}_2$  濃度が低下する時には

$$-d[\text{sor}]_N/dt \approx -d[\text{sor}]/dt$$

また,  $k_7(b'-x)/k_5(a-x) \rightarrow \infty$  の時, すなわち,  $\text{NaNO}_2$  濃度が増大する時には

$$-d[\text{sor}]_N/dt \approx 0$$

となり, 反応速度論的考察から導かれたこれらの結果は, Fig. 2 の実験結果と一致する。

## 5. 要 約

ソルビン酸カリウム (sorbate) のγ線照射による放射線分解に及ぼすラジカル捕捉剤の影響を検討すると共に, sorbate の放射線分解を反応速度論的に考察し, 次の結果を得た。

1. sorbate の放射線分解は, 亜硝酸ナトリウムによって大きく抑制されたが, グルコースによってはほとんど影響を受けなかった。すなわち, sorbate の放射線分解は, γ線照射によって水分子から生成される水素原子によって引き起こされる。

2. 水溶液における sorbate の放射線分解速度,  $-d[\text{sor}]/dt$ , は次式に従うことを明らかにした。

$$-d[\text{sor}]/dt = \rho[\text{H}_2\text{O}]\{1 - \exp(-\tau D/\rho[\text{H}_2\text{O}])\}$$

## 文 献

- 1) C. F. NIVEN Jr. and W. R. CHESBRO : *Antibiotics Ann.*, 855~859 (1956-1957).
- 2) R. F. CAIN, A. W. ANDERSON and A. S. MALASPINA : *Food Technol.*, 12, 582~584 (1958).
- 3) W. L. BROWN and M. L. SCHMUCKER : *Food Technol.*, 14, 92~93 (1960).
- 4) A. W. PHILLIPS, H. R. NEWCOMB, T. ROBINSON, F. BACH, W. L. CLARK and A. R. WHITEHILL : *Food Technol.*, 15, 13~15 (1961).

- 5) P. A. LERKE, L. FARBER and W. HUBER : *Food Technol.*, 15, 145~152 (1961).
- 6) A. A. AWAD, R. O. SINHUBER and A. W. ANDERSON : *Food Technol.*, 19, 864~866 (1965).
- 7) 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.
- 8) 浜田盛承・石尾真弥：水産大研報，30，31~37 (1981).
- 9) 浜田盛承・石尾真弥：水産大研報，30，39~45 (1981).
- 10) I. G. MURUGULESCU, T. ONCECU, J. PAUN and I. MIHALCEA : *Revue Roumaine de Chimie*, 12, 573~581 (1967).
- 11) 田島 真・森田牧朗・藤巻正生：食品照射，5，16~19 (1970).
- 12) J. W. 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，pp. 203~264.
- 13) 近藤宗平：分子放射線生物学，東京大学出版会，東京，1972，pp. 25~29.
- 14) 吉井義一：放射線生物学概論，北大図書刊行会，札幌，1975，p. 61.