

# γ線照射におけるイノシン酸含有罐詰 ヘッドスペースガスの変化

寺田 潤子・毛利 威徳・秦 圭子  
橋田 度・志賀 岩雄

## Change in the Headspace Gas Components in γ-irradiated Canned Aqueous Solutions of 5'-IMP.

JUNKO TERADA, TAKENORI MOURI, KEIKO HATA,  
WATARU HASHIDA and IWAO SHIGA

The headspace gas composition would contribute informations for clarifying the mechanism of deterioration of canned foods and the aspect of can corrosion. The change of headspace gas induced by γ-irradiation in cans containing 5'-IMP solutions was investigated by gas chromatography. Solutions containing 5'-IMP were sealed in plain cans (≒ 2, for baby foods) and irradiated with a 5,000 curie cobalt-60 source at the dose rate of  $2.0 \times 10^5$  r/hr. The gas samples were injected into Shimadzu GC-1B equipped with columns of silica gel and molecular sieve 5A. Argon was used as the carrier gas.

The effect of irradiation at elevated doses is shown in Table 1. The higher the dose was, the lower was the level of remaining 5'-IMP. In the case of 5'-IMP solution (Table 2), O<sub>2</sub> content in headspace decreased accompanied by marked increase of H<sub>2</sub> content with increasing γ-ray doses. In canned distilled water (Table 3), a slight increase in H<sub>2</sub> gas took place with increasing γ-ray doses. Oxygen gas disappeared during storage for 90 days at 25°C. During storage of irradiated 5'-IMP solutions, the formation of NH<sub>3</sub>-N and the dissolving of tin were negligible (Table 4). Significant amount of H<sub>2</sub> gas was formed by irradiation at 4.5 Mrad (Table 5), which, however, disappeared gradually during storage for 90 days. In the irradiated solutions of 5'-IMP containing glucose, sucrose, casein hydrolyzate or sodium chloride, the formation of NH<sub>3</sub>-N and dissolution of tin and iron were negligible (Table 6). Remarkable amount of H<sub>2</sub> gas was detected in the headspace of irradiated canned 5'-IMP solutions containing glucose, sucrose or sodium chloride (Table 7).

## 緒 言

私達は缶詰食品の殺菌方法として従来の加熱殺菌法と比較しながら $\gamma$ 線殺菌法について検討している。そして核酸系調味料の缶詰食品への応用に関連して、その $\gamma$ 線殺菌における安定性についてすでに報告した<sup>1)</sup>。

缶詰のヘッドスペースガスは食品の変化を判断する指標になるとともに缶材の腐蝕とも密接に関連しており、志賀・木村<sup>2)</sup>らは加熱殺菌法によるヘッドスペースガスの組成変化についてすでに報告している。 $\gamma$ 線殺菌においても特に照射臭という点からもヘッドスペースガスをしらべることは重要なことであるが一般缶詰食品で2, 3の報告<sup>3)-5)</sup>があるだけで系統的な研究は少ない。

本報では缶詰にしたイノシン酸水溶液などの $\gamma$ 線照射においてヘッドスペースガスに特異的な変化のおこることを認めたので共存成分の影響も併せて照射直後から6ヶ月貯蔵中の変化について報告する。

### I. 実験方法

#### I $\gamma$ 線照射設備及び照射方法

住友化学工業株式会社宝塚放射線中央研究所に照射を依頼した。 $C_{60}$ -60線源は約5000キュリー、線量率は $2.0 \times 10^5$  r/hr.であった。照射は約25°Cの室温で行なった。

#### 試料溶液の調製

水溶液：5'-IMPを0.5%濃度で蒸留水に溶解したもの。

#### 缶詰方法

ベビーフード2号(径52.3 mm, 高さ45.5 mm)無塗装缶に液量70 cc入れ45 cmHgで真空巻締した。

照射後の保存は直ちに実験に供する場合は冷蔵庫に、貯蔵試験に供する場合は25°Cの恒温室に保存した。

#### 分析方法

##### 1) ヘッドスペースガスの分析

Shimadzu Gas Chromatograph GC-IB型を使用するガスクロマトグラフ法により分析を行なった。

試料0.3 ml, 使用カラムはSilica gel 0.1 m, molecular sieve 5A 3.6 m キャリアガスはアルゴン 23 ml/min, カラム温度43~45°Cの条件で行なった。ガスの採取は0.2%クエン酸溶液中の水置換によった。

酸素を1とした場合のRetention timeの比率CO<sub>2</sub> 0.43, H<sub>2</sub> 0.78, O<sub>2</sub> 1, N<sub>2</sub> 1.42, CH<sub>4</sub> 1.72であった。

##### 2) 5'-リボヌクレオチドの分析

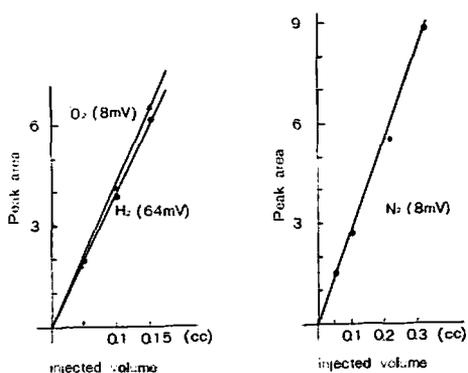


Fig. 1 Relationship of injected volumes of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> to their chromatogram peak areas.

## II. 実験結果

### 1 イノシン酸水溶液に対する照射線量の影響

5'-IMP 水溶液 (濃度 5.0 mg/ml) をベビーフード 2 号缶に 70 ml 宛充填し共存物質なしで 0.3 ~ 4.5 × 10<sup>6</sup> rad の  $\gamma$  線を照射した場合の安定性とヘッドスペースガス組成を調べた。

Table 1 Effect of  $\gamma$ -irradiation on the stability of canned 5'-IMP solutions.

Doses (Mrad)	pH	5'-IMP, remaining (%)	NH <sub>3</sub> -N, formed (mM/100ml)	Sn, dissolved (ppm)
0	7.55	(100)	0	0.6
0.3	7.50	93.8	0.1	1.4
1.0	7.38	88.2	trace	0.5
3.0	7.35	66.5	0.1	1.3
4.5	7.12	49.7	0.2	0.5
4.5 (in glass)	6.87	43.8	trace	—

Table 2 Headspace gas in canned 5'-IMP solutions immediately after  $\gamma$ -irradiation.

Doses (Mrad)	Can vacuum (cmHg)	Total gas volume (cc)	Gas composition (%)		
			N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
0	35	5.4	78.3	21.5	—
0.3	32	7.2	82.7	13.3	4.0
1.0	29	7.2	76.7	10.0	9.7
3.0	27	6.5	70.8	4.8	24.0
4.5	24	8.2	65.5	4.3	29.3

上記の Table 1, Table 2 は照射直後の結果である。照射量の増加に伴い溶液の pH が下降し

5'-ヌクレオチダーゼ (Bull Seminalnuclo-tidase) を用いる中島<sup>6)</sup>らの酵素法によった。

### 3) アンモニア量の分析

富山・原田<sup>3)</sup>の高温減圧蒸留による迅速定量法に準じた。

4) 溶出 Sn 量及び溶出 Fe 量の分析 溶出 Sn 量は小田<sup>4)</sup>の方法に準じ交流ポーラログラフ法で測定した。

溶出 Fe 量は臭化水素酸処理を行なった後オルト・フェナンスロリン法<sup>5)</sup>により測定した。

色調は黄色を帯びた。5'-IMP の残存率は漸次低下した。生成アンモニア量、溶出 Sn 量は微量であった。ヘッドスペースガスの組成をみると照射量の増加に伴い O<sub>2</sub> が 21.5%から 4.8%と減少し H<sub>2</sub> が無検出量 (O) から 24%まで増加した。

このようにイノシン酸水溶液の缶詰に  $\gamma$  線を照射した場合、前報<sup>1)</sup> のガラスアンプル詰の場合と同様に 5'-IMP の分解が認められるとともに、ヘッドスペースガス組成に著しい変化を生じることが認められた。なお  $4.5 \times 10^6$  rad の照射量において 5'-IMP の安定性を缶詰内とガラスアンプル内とで比較すると、缶詰内で僅かに高いようであった。

上述のような  $\gamma$  線照射の場合のヘッドスペースガス組成の変化の由来について次のことが推察される。

まずこの現象が蒸留水缶詰についても認められるかどうか、もし認められるならば缶材との関係はどうか。次にヘッドスペースガスが内容物ここでは 5'-IMP の分解に由来するかどうか。以上 2 つの事について次項で検討を行なった。

## 2 照射缶詰の 25°C 貯蔵中の変化

蒸留水及び 5'-IMP 水溶液 (濃度 5.0mg/ml) をベビーフード 2 号缶に充填し未照射、 $1.0 \times 10^6$  rad、 $4.5 \times 10^6$  rad の 3 段階について  $\gamma$  線を照射し 25°C の恒温室で貯蔵して照射直後、1 ヶ月後、3 ヶ月後、6 ヶ月後に開缶しそのヘッドスペースガス組成および安定性等を調べた。

Table 3 は蒸留水缶詰に  $\gamma$  線を照射した場合で照射直後においてはヘッドスペースガス中の O<sub>2</sub> には著しい変化は認められなかったが (現在なお検討中) H<sub>2</sub> は照射線量が高くなるに伴い増加した。しかしその量は 3.3% に止まった。

照射後 180 日間の貯蔵中に O<sub>2</sub> は漸次減少して照射の有無にかかわらず痕跡量となった。未照射無塗装缶においてヘッドスペースガス中の O<sub>2</sub> が急速に減少することは 志賀・木村・永田・児島<sup>1)</sup>

Table 3 Change of headspace gas in distilled water canned and irradiated at 1.0 and 4.5 Mrad.

Doses (Mrad)	Days stored at 25°C	Can Vacuum (cmHg)	Total gas volume (cc)	Gas composition (%)		
				N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
0	0	13	7.6	79.0	20.8	—
	30	22	5.6	82.8	16.7	trace
	90	15	7.4	98.1	1.7	—
	180	11	9.2	98.2	1.0	trace
1.0	0	25	11.8	78.7	19.6	1.7
	30	25	11.6	89.3	10.0	trace
	90	24	8.7	96.1	1.1	1.9
	180	26	10.4	98.2	trace	1.9
4.5	0	15	7.3	76.7	20.0	3.3
	30	32	5.2	86.6	6.7	6.7
	90	10	8.5	94.0	1.3	4.0
	180	18	10.5	96.4	trace	1.9

等によりすでに認められている。

照射線量が高い程  $O_2$  の減少が速いと認められた。  $H_2$  は最高6.7%までで 5'-IMP 水溶液に照射した場合のように多量にはならなかった。

Table 4, 5は 5'-IMP 水溶液に照射した場合で貯蔵口数に伴って 5'-IMP が僅少なから減少すること、生成アンモニア量、溶出 Sn 量が増加することが認められた。ヘッドスペースガス組成では前述のように照射直後では照射量の増加に伴って  $O_2$  が減少しているが、貯蔵経過に伴ってさらに減少し痕跡量となった。また、  $H_2$  は  $1.0 \times 10^6$  rad の場合はあまり変化はないが  $4.5 \times 10^6$  rad 照射した場合は貯蔵経過とともに漸次減少した。

Table 4 Change of irradiated canned 5'-IMP solutions during storage at 25°C.

Doses (Mrad)	Days stored	pH	5'-IMP, remaining (%)	$NH_3-N$ , formed (mM/100ml)	Sn, dissolved (ppm)
0	0	7.63	(100)	0	
	30	7.55	85.6	0	1.2
1.0	0	7.31	74.7	0	
	30	7.48	74.7	1.3	2.5
	90	7.49	60.3	2.4	10.2
4.5	0	7.38	50.0	0.1	
	30	7.01	45.2	0.2	6.0
	90	7.29	40.7	6.7	34.0

Table 5 Change of headspace gas in 5'-IMP solutions canned and irradiated at 1.0 and 4.5 Mrad.

Doses (Mrad)	Days stored at 25°C	Can vacuum (cmHg)	Total gas volume (cc)	Gas composition (%)		
				$N_2$	$O_2$	$H_2$
0	0	23	13.8	79.0	20.8	trace
	30	28	6.6	80.4	18.3	trace
1.0	0	30	7.2	76.7	10.0	9.7
	30	28	7.2	85.7	trace	10.5
	90	20	8.4	87.8	1.7	8.9
4.5	0	20	8.2	61.0	1.7	36.7
	30	10	8.9	69.3	trace	30.0
	90	14	11.1	77.7	trace	19.6

### 3 共存する食品成分の影響

前項では共存する食品成分のない水溶液について検討したが実際の缶詰食品では糖質、蛋白質等種々の成分が混在すると考えられるのでこれら共存物質の影響について調べた。

まず 5'-IPM を蒸留水に約 5 mg/ml の濃度に溶解したものを基本とし、グルコース、サッカロ

Table 6 Effect of  $\gamma$ -irradiation on canned 5'-IMP solutions packed with some food components.

Food components	Doses (Mrad)	pH	5'-IMP, remaining (%)	NH <sub>3</sub> -N, formed (mM/100ml)	Sn, dissolved (ppm)	Fe, dissolved (ppm)
None	0	7.55	(100)	0	0.6	
	4.5	7.12	49.7	0.2	0.5	
Glucose	0	7.13	(100)	0	2.5	
	4.5	5.99	68.4	0.1	2.0	
Sucrose	0	7.70	(100)	0	0.2	0.8
	4.5	6.25	72.7	0	0.4	4.6
Casamino acid	0	6.65	(100)	1.1	0.3	
	4.5	6.61	85.0	1.5	1.1	
NaCl	0	7.39	(100)	0	0.2	2.6
	4.5	6.80	50.9	0.1	0.4	2.6

Table 7 Headspace gas in canned and irradiated 5'-IMP solutions packed with some food components.

Food components	Doses (Mrad)	Total gas volume (cc)	Gas composition (%)					Unidentified
			N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
None	0	8.2	79.4	20.6	0	0	0	—
	4.5	8.2	65.5	4.3	29.3	0	0	—
Glucose	4.5	17.0	46.7	5.0	46.3	trace	0	—
Sucrose	4.5	15.1	50.0	1.7	46.7	trace	0	—
Casamino acid	4.5	13.0	56.7	4.5	28.7	trace	3.3	+
NaCl	4.5	11.7	56.7	trace	39.3	trace	0	—

ースでは5%, Casamino acid, 食塩では2.0%の共存の下にそれぞれ $4.5 \times 10^6$  radの $\gamma$ 線を照射しその安定性およびヘッドスペースガス組成等をしらべた。

グルコースあるいはサッカロースが共存するとき $\gamma$ 線照射するとpHの低下が著しいが5'-IMPの安定性は前報<sup>1)</sup>のように糖の共存により保護された。アンモニア生成量, Sn, Feの溶出量は微量であった。

Vacuumはガス発生のため低下しガスの全量も多かった。ヘッドスペースガス組成ではH<sub>2</sub>が全量の約 $\frac{1}{2}$ を占めその量は共存物質なしで5'-IMPのみの場合よりも多かった。なお痕跡量ながらCO<sub>2</sub>の存在も認められた。

Casamino acid共存の場合, Table 6の共存物質のない対照と比較して5'-IMPの残存率は著しく高くなった。Snの溶出量には殆んど差違はないがCasamino acidに含まれるアンモニア塩のためかアンモニア量が高かった。

Casamino acidが共存して $\gamma$ 線照射されるとO<sub>2</sub>が著しく減少しH<sub>2</sub>が増加し, さらにCH<sub>4</sub>

の存在がみとめられ、未同定のもの1つおよびCO<sub>2</sub>が痕跡量見出された。H<sub>2</sub>量はCasamino acidの存否にかかわらずほぼ一定であった。

食塩が共存する場合は5'-IMPの安定性に対しては殆んど影響はなく生成アンモニア量、溶出Fe、Sn量は何れも少なかった。

ヘッドスペースガスの組成をみると食塩の共存によってO<sub>2</sub>が痕跡量となりH<sub>2</sub>は著しく増加した。

食塩は松山<sup>10)</sup>によって $\gamma$ 線照射によるCl<sup>-</sup>イオンを生成することが認められており、Cl<sup>-</sup>イオンが水のイオン化物と種々の反応をする結果、H<sub>2</sub>の生成量が増加したものと考えられる。

## 要 約

イノシン酸水溶液あるいは蒸留水を缶詰にし、 $\gamma$ 線照射した場合の缶内ヘッドスペースガスの変化をガスクロマトグラフィにより測定した。

$\gamma$ 線照射によって、蒸留水ではH<sub>2</sub>が生成し、貯蔵期間中のO<sub>2</sub>の減少が著しかった。イノシン酸水溶液ではO<sub>2</sub>が減少し、H<sub>2</sub>が増加した。

糖類、カザミノ酸あるいは食塩が共存するとO<sub>2</sub>が減少し、H<sub>2</sub>が増加した。Sn、Feは殆んど溶出せず缶材は安定なことが認められた。

終りに臨み $\gamma$ 線照射の御配慮を賜った住友化学工業株式会社並びにヌクレオチド試料を御寄贈下された武田薬品工業株式会社の皆様及び溶出金属の分析を担当された当研究所木村研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 寺田・秦・毛利・橋田・志賀：本誌，No. 9 (1969).
- 2) 志賀・木村・永田・児島：本誌 No. 7 1 (1966).
- 3) G.B. Pratt et al：J. Food Science 32 200 (1967).
- 4) A. Lopez, B.S. Krebs：Food Technol. 21 365 (1967).
- 5) J.M. Mendelsohn, R.O. Brooke：Food Technol, 22 1162 (1968).
- 6) 中島・市川・吉村・栗山・鎌田・藤田：農化 37 558 (1963).
- 7) 富山・原田：日本水産学会誌 18 112 (1952).
- 8) 小田：分析化学 10 881 (1961).
- 9) E.B. Sandell：Colorimetric Methods of Analysis 3rd. Ed., II, 314 (1954).
- 10) 松山・並木・岡沢・賀田・金子・五十嵐：食品照射 1 39 (1966).  
松山・並木：Agr. Biol. Chem. 29 593 (1965).