

食品添加物に対する γ 線照射の影響に関する研究 (6) : グルタミン酸ナトリウムの γ 線照射破壊

浜田, 盛承
水産大学校

合屋, 晏秀
宇部短期大学

石尾, 真弥
九州大学農学部水産化学教室

<https://doi.org/10.15017/22279>

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 36 (1), pp.1-5, 1981-08. 九州大学農学部
バージョン :
権利関係 :



食品添加物に対する γ 線照射の影響に関する研究

VI. グルタミン酸ナトリウムの γ 線照射破壊

浜田 盛承*・合屋 晏秀**・石尾 真弥

九州大学農学部水産化学第一教室

(1981年4月18日 受理)

Studies on the Influences of γ -Ray Irradiation upon Food Additives

VI. Radiolysis of Monosodium Glutamate due to γ -Ray Irradiation

MORITSUGU HAMADA, YASUhide GOHYA
and SHINYA ISHIO

Laboratory of Fisheries Chemistry, Faculty of Agriculture,
Kyushu University 46-04, Fukuoka 812

緒 言

低線量の γ 線照射と食品保存料の併用によつて食品の保蔵効果は高められる (Niven and Chesbro, 1957; Cain *et al.*, 1958; Brown and Schmucker, 1960; Phillips *et al.*, 1961; Lerke *et al.*, 1961; Awad *et al.*, 1965; 小嶋, 1967) が, 添加した食品保存料は γ 線照射によつて破壊される (浜田・石尾, 1981 a, b, c). また, その他の食品添加物も γ 線照射によつて何らかの影響を受けると考えられるが, これらに関連した研究はほとんど見当たらない。

ここでは, 調味料として広く使用されているグルタミン酸ナトリウムの γ 線照射破壊を調べた。

実 験 方 法

1. 試料

M/5 クエン酸緩衝液 (pH 5.0) で 106.9 mmol/l グルタミン酸一ナトリウム水溶液を調製し, これを γ 線照射試料溶液とした。また, かまぼこの試料はグルタミン酸一ナトリウム (以下, グルタメートと略称する) を添加したものと添加しないものの2種類であり, これらはかまぼこ研究所 (東京) において調製された後, 直ちに福岡まで空輸した。かまぼこ調製の手順は次のとおりである。1) 特上スケソウダラ無塩冷

凍すり身に対し食塩 2.7%, ジャガイモでんぷん 5.0%, 卵白 8.0%, 砂糖 1.0%, イノシン-5'-リン酸ナトリウム 0.025%, グアノシン-5'-リン酸ナトリウム 0.025%, みりん 2.0% およびグルタメート 1.0% を加えて擂潰, 2) すり上がりすり身をエゾ松板 (16.0×5.3×1.0 cm) 上に手付成形, 3) 中心温度が 80~85°C で 40 分間蒸気加熱, 4) 5 秒間の水道水散水による急速冷却, および室温における 30~60 分間の緩慢冷却, 5) 防湿セロファンによる包装, ならびに底部および小口面のヒートシール。

2. 水溶液中におけるグルタメート含量の測定

水溶液中のグルタメート含量測定には, ニンヒドリン発色法を用いた。すなわち, Yemm and Cocking (1955) の方法に従つてグルタメートをニンヒドリンで発色させ, $E_{570\text{nm}}$ からグルタメート含量を測定した。グルタメート水溶液に γ 線を照射すればアンモニアが生成され, これはニンヒドリンと反応するため, 照射したグルタメート水溶液を直接ニンヒドリンで発色させた場合には, 正確なグルタメート含量を測定することができない。そこで, このアンモニアを除去するために, γ 線照射後, グルタメート水溶液を Dowex 50-X8 のカラム (ϕ 0.5×15 cm) に通した。カラムの洗浄には M/5 クエン酸緩衝液 (pH 5.0) を用い, これらのカラム通過液をニンヒドリンで発色させてグルタメート含量を測定した。

3. かまぼこ中のグルタメートの抽出および測定

* 水産大学校

** 宇部短期大学

Fernandez-Flores *et al.* (1969 a, b) の方法によつてかまぼこ中のグルタメートの抽出と測定を行つた。すなわち、かまぼこ 20 g に 70 ml の水を加えて 3~4 分間ホモジナイザーにかけ、得られたホモジネートに 60 ml のアセトンおよび 0.6 g の活性炭 (Darco 社製) を加えて攪拌した。30 分間静置後、パルプを敷いたブフナー漏斗を用いて減圧下をろ過し、残渣を 25 ml の 50% アセトン水溶液で 5 回洗浄した。これらの洗浄液を最初のろ液と合わせ、1% HCl 0.5 ml を加えた後、ホットプレート上で全量が 30~40 ml となるまで濃縮した。これに水を加えて 50 ml とし、その 25 ml を Dowex 50-X8 (H 型, 100~200 メッシュ) のカラム ($\phi 1 \times 20$ cm) に通した後、10 ml の水でカラムを洗浄した。次に、0.8 N HCl 120 ml を流してグルタミン酸以外のアミノ酸を溶出した後、1 N HCl 170 ml を用いてグルタメートを溶出した。得られた溶出液にホルモール滴定を行い、グルタメート含量を測定した。すなわち、NaOH 溶液によつて溶出液の pH を 7.0 に調整し、同 pH に調整した 37% ホルマリン 10 ml を加えて 10 分間放置後、pH 8.9 になるまで 0.1 N NaOH を滴下した。グルタメート含量の計算は次式によつた。

グルタメート含量 (mg/g)

$$= 1.15 \times \text{グルタミン酸含量 (mg/g)}$$

$$= 16.9 \times V \times f / w$$

ここで、V は滴定に要した 0.1 N NaOH の容量 (ml), f は 0.1 N NaOH のファクター、w は試料の重量 (g) である。

4. アンモニア含量の測定

コンウェイの微量拡散法 (石坂訳, 1957) によつた。

5. r 線照射

106.9 mmol/l のグルタメート水溶液を共栓付試験管 (外径 1.7 cm, 高さ 19.0 cm) に入れ、 4.13×10^5 rad/h の線量率で 3.0×10^5 , 6.0×10^5 および 9.0×10^5 rad の r 線を照射した。かまぼこには 1.12×10^4 rad/h の線量率で 3.00×10^5 および 6.00×10^5 rad の r 線を照射した。

結果および考察

1. イオン交換クロマトグラフィーによるグルタメートとアンモニアの分離

Dowex 50-X8 のカラム ($\phi 0.5 \times 15$ cm) に 20 mg のグルタメートを通した時の回収率を Table 1 に、5,000 μ g のアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) を通し

Table 1. The recovery of added monosodium glutamate on the column chromatography. One ml of 2% monosodium glutamate (MSG) aqueous solution was applied to the column, and MSG was washed off from the column with M/5 citrate buffer solution (pH 5.0). MSG contents of the collected solution were colorimetrically determined by the ninhydrin method.

	Recovery	
	mg	%
Added	20.0	100
Found	19.0	95.0

Chromatographic column: $\phi 0.5 \times 15$ cm tube with Dowex 50-X8(H form), 100-200 mesh.

Table 2. The recovery of added ammonia-N on the column chromatography. One ml of 0.5% ammonia-N aqueous solution was applied to the column, and the column was washed with M/5 citrate buffer solution (pH 5.0). Ammonia-N contents of the collected solution were determined by the microdiffusion method proposed by Conway.

	Recovery	
	μ g	%
Added	5,000	100
Found	23	0.46

Chromatographic column: $\phi 0.5 \times 15$ cm tube with Dowex 50-X8(H form), 100-200 mesh.

た時の回収率を Table 2 に示す。

これらの結果から、添加したグルタメートのほとんどがカラムを通過するのに対して、 $\text{NH}_4\text{-N}$ では添加量のほとんどがカラムに吸着されることが明らかである。すなわち、グルタメート水溶液に $\text{NH}_4\text{-N}$ が混在していても、この水溶液を Dowex 50-X8 のカラムに通せばグルタメートのみを分離することができる。

2. 水溶液中におけるグルタメートの r 線照射破壊

106.9 mmol/l グルタメート水溶液に r 線を照射した時のグルタメート含量、生成された $\text{NH}_4\text{-N}$ の含量を Table 3 に示す。

この結果から、106.9 mmol/l グルタメート水溶液に 9.0×10^5 rad の r 線を照射しても添加量の約 90% は残存することがわかる。したがって、照射臭を与えずにかまぼこの保藏期間を延長するのに効果を示す 3.00×10^5 rad 程度の照射では、グルタメートの破

Table 3. The radiolysis of monosodium glutamate in aqueous solution due to γ -ray irradiation.

Irrad. dose (rad)	Remained (mmol/l)	Decomposed (mmol/l)	G value	Decomposition of monosodium glutamate (%)	Ammonia-N liberated (mmol/l)	Deamination Decomposition (%)
0	106.9	0	—	0	0	0
3.0×10^6	103.0	3.9	1.26	3.6	1.54	39.5
6.0×10^6	99.2	7.7	1.24	7.2	3.07	39.9
9.0×10^6	95.5	11.4	1.22	10.7	4.40	38.6

Table 4. The recovery of added monosodium glutamate from “kamaboko”. Monosodium glutamate (MSG) was added to the MSG-free “kamaboko”. MSG was extracted with water by homogenization. After the addition of acetone and active carbon to the homogenate, this mixture was filtered. The filtrate was concentrated in the presence of HCl. The concentrated extract was chromatographed on a column of Dowex 50—X8 (H form). The glutamic acid retained on the column was eluted with 1N HCl. The glutamic acid contents of the elute were determined by the Sørensen’s formaldehyde titration procedure, and monosodium glutamate was calculated.

Added monosodium glutamate (mg)	Found (mg)	Found corrected (mg)	Recovery (%)
0	13	0	
270	292	279	103

Table 5. The changes in the glutamic acid contents of “kamaboko” due to γ -ray irradiation. Monosodium glutamate contents of “kamaboko” were expressed as μg glutamic acid per g. Glutamate-free “kamaboko” was used as control.

Period of irradiation (min)	Irrad. dose (rad)	Glu content ($\mu\text{g/g}$)			
		Found		Calculated	
		Test group	Control	Test group	Control
0	0	9,710	640	9,710	640
44	3.00×10^6	9,340	1,059	9,340	1,332
88	6.00×10^6	9,050	1,950	9,013	1,943

壊量はきわめて少ないはずである。また、Table 3 に示したように、グルタメートの照射破壊のG値は平均して1.24であった。このG値は2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル) アクリルアミドのG値0.96 (浜田・石尾, 1981a) より高いが、ソルビン酸カリウムの4.69, デヒドロ酢酸ナトリウムの2.02, クロロテトラサイクリンの1.77 (浜田・石尾, 1981a) より低かった。したがって、グルタメートは γ 線照射によつて破壊され易い物質であるとはみなし難い。

アミノ酸の放射線照射破壊機構および破壊生成物等についてはこれまで数多くの研究がなされており、最も主要な破壊機構は脱アミノ反応によるといわれている (波多野, 1959)。Table 3 に示すように、グルタメートの全破壊量に対して脱アミノ反応による破壊量

の割合はほぼ40%であり、残りのほぼ60%は脱カルボキシル反応を含む破壊によると考えられる。

3. かまぼこに加えたグルタメートの回収率

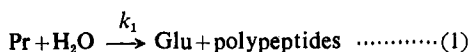
グルタメート無添加のかまぼこに1%重量のグルタメートを加え、先に述べたホルモール滴定法によつてグルタメート含量を測定した結果をTable 4に示す。

この結果から、かまぼこ中のグルタメートの回収率は103%であることがわかり、ここで用いた抽出および測定方法はほぼ完全であるといえる。

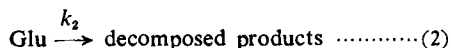
4. かまぼこ中におけるグルタメートの γ 線照射破壊

γ 線照射を行つたかまぼこ中のグルタメート含量の測定結果をTable 5に示す。但し、ここではグルタメート含量をグルタミン酸含量に換算して示した。

その結果、グルタメートを加えたかまぼこ中のグルタミン酸 (Glu) 含量は、 $3.00 \times 10^5 \text{ rad}$ の γ 線照射によつて非照射時の 9,710 ppm から 9,340 ppm に減少し、 $6.00 \times 10^5 \text{ rad}$ の照射によつてさらに 9,050 ppm に減少した。他方、グルタメート無添加のかまぼこでは、 $3.00 \times 10^5 \text{ rad}$ の照射によつて非照射時の 640 ppm から 1,059 ppm に増加し、 $6.00 \times 10^5 \text{ rad}$ の照射によつてさらに 1,950 ppm に増加した。すなわち、かまぼこにグルタメートが多量に存在する場合には γ 線照射によつてグルタメートが破壊され、グルタメート無添加の場合にはかまぼこのタンパク質が γ 線照射によつて加水分解されるために Glu が遊離するとみなされた。これらの機構を明らかにするために、今、タンパク質 (Pr) から Glu の遊離反応を



とし、グルタメートの破壊反応を



とすれば、Glu の見掛け上の遊離、もしくは破壊の速度は (3) 式で表わされるはずである。

$$\frac{d[\text{Glu}]}{dt} = k_1[\text{Pr}] - k_2[\text{Glu}] \quad \dots\dots\dots (3)$$

かまぼこ中におけるタンパク質の濃度 [Pr] はきわめて高いので、低線量の γ 線照射によつて加水分解が起こつても [Pr] は不変とみなしうる。

$$\therefore k_1[\text{Pr}] = k' = \text{const.}$$

$$\therefore \frac{d[\text{Glu}]}{dt} = k' - k_2[\text{Glu}] \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $k' - k_2[\text{Glu}] = x$ とおき、両辺を微分すれば、

$$dx = -k_2 d[\text{Glu}]$$

をうる。したがつて、(4) 式は (5) 式で表わしうる。

$$-\frac{1}{k_2} \cdot \frac{dx}{x} = dt \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式を積分すれば

$$\int \frac{dx}{x} = - \int k_2 dt$$

$$\therefore \ln x = -k_2 t + c$$

$$\therefore \ln(k' - k_2[\text{Glu}]) = -k_2 t + c$$

$$t=0 \text{ の時, } [\text{Glu}] = [\text{Glu}]_0$$

$$\therefore c = \ln(k' - k_2[\text{Glu}]_0)$$

$$\therefore \frac{k' - k_2[\text{Glu}]}{k' - k_2[\text{Glu}]_0} = \exp(-k_2 t) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$k'/k_2 = a$ とおけば、Table 5 の測定値および実験条件から、(7) および (8) 式を得る。

$$\frac{9,340 - a}{9,710 - a} = \exp(-44 k_2) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{1,950 - a}{640 - a} = \exp(-88 k_2) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\therefore \left(\frac{9,340 - a}{9,710 - a} \right)^2 = \frac{1,950 - a}{640 - a} \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9) 式を解き、

$$a = 6,550 = \frac{k'}{k_2}$$

これを (7) 式に代入し、 $k_2 = 0.00283$ 、 $k' = 18.54$ を得た。

これらの値を (6) 式に代入し、Glu 含量を算出した。これらの計算値を Table 5 の後欄に示す。

Table 5 から、計算値は実測値と良く一致することが明らかである。このことから、 γ 線照射によつてグルタメートは破壊される一方、タンパク質から Glu が遊離されるといえる。また、(4) 式から $[\text{Glu}] = k'/k_2$ の時、すなわち、本研究の照射条件下では $6,550 \mu\text{g/g}$ の時には、 γ 線照射を行つても $[\text{Glu}]$ は変化しないことが明らかである。

保蔵期間の延長を目的とする $3.00 \times 10^5 \text{ rad}$ 程度の γ 線照射によつて、タンパク質から遊離される Glu 含量は、Table 5 から約 $400 \mu\text{g/g}$ である。また、グルタメート添加かまぼこに $3.00 \times 10^5 \text{ rad}$ の γ 線を照射した場合、見掛け上の Glu 含量の減少は $400 \mu\text{g/g}$ であるから、添加したグルタメートのうち、約 $800 \mu\text{g/g}$ の Glu の破壊が起こるとみなされる。すなわち、グルタメート添加かまぼこ中におけるグルタメートのみかけの破壊量は、実際より低い。しかし、 $3.00 \times 10^5 \text{ rad}$ の照射によるグルタメートの破壊量は少なく、呈味の効果が損われることはないといえる。

要 約

水溶液およびかまぼこ中におけるグルタミン酸ナトリウム (グルタメート) の γ 線照射破壊を調べ、以下の結果を得た。

1. 水溶液中におけるグルタメートは γ 線照射によつて破壊され、照射破壊の G 値は 1.24 であつた。破壊されたグルタメート含量の約 40 % は脱アミノ反応

に基づくものであつた。

2. グルタメートを添加したかまぼこでは、照射線量の増大に伴つてグルタミン酸含量は減少した。しかし、グルタメート無添加かまぼこでは、照射線量の増大に伴つてグルタミン酸含量が増大した。

3. γ 線照射によつてかまぼこのタンパク質からグルタミン酸が遊離されることから、グルタメート添加かまぼこ中におけるグルタメートの見掛けの破壊量は実際より低いとみなされた。

文 献

- Awad, A. A., R. O. Sinnhuber and A. W. Anderson 1965 Radiation pasteurization of raw and chlortetracycline-treated shrimp. *Food Technol.*, 19: 864-866
- Brown, W. L. and M. L. Schmucker 1960 The influence of low level gamma irradiation, antibiotic treatment, storage temperature and vacuum packing on flavor and bacterial changes in cured bacon. *Food Technol.*, 14: 92-93
- Cain, R. F., A. W. Anderson and A. S. Malaspina 1958 Effect of radiation on antibiotic-treated meats. *Food Technol.*, 12: 582-584
- Fernandez-Flores, E., A. R. Johnson and V. H. Blomquist 1969 a Estimation of monosodium glutamate in food products. *J. Assoc. Official Anal. Chem.*, 52: 744-746
- Fernandez-Flores, E., A. R. Johnson and V. H. Blomquist 1969 b Collaborative study of a method for determination of monosodium glutamate in food products. *J. Assoc. Official Anal. Chem.*, 52: 1131-1132
- 浜田盛承・石尾真弥 1981 a 食品添加物に対する γ 線照射の影響に関する研究 I. 水溶液における食品保存料の放射線分解. 水大研報, 30: (投稿中)
- 浜田盛承・石尾真弥 1981 b 食品添加物に対する γ 線照射の影響に関する研究 II. 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. 水大研報, 30: (投稿中)
- 浜田盛承・石尾真弥 1981 c 食品添加物に対する γ 線照射の影響に関する研究 IV. ソルビン酸カリウムの放射線分解. 水大研報, 30: (投稿中)
- 波多野博行 1959 生体成分の放射線化学 (第1部) アミノ酸 および 蛋白質. 化学の領域, 13: 396-403
- 石坂音治訳 1957 コンウェイ: 微量拡散分析および誤差論. 南江堂, 東京
- 小嶋秩夫 1967 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. 九州大学農学部学位論文
- Lerke, P. A., L. Farber and W. Huber 1961 Preservation of fish and shellfish by relatively low doses of Beta radiation and antibiotics. *Food Technol.*, 15: 145-152
- Niven, C. F. and W. R. Chesbro 1957 Complementary action of antibiotics and irradiation in the preservation of fresh meat. *Antibiot. Annu.*, 1956-1957: 855-859
- Phillips, A. W., H. R. Newcomb, T. Robinson and F. Bach 1961 Experimental preservation of fresh beef with antibiotics and radiation. *Food Technol.*, 15: 13-15
- Yemm, E. W. and E. C. Cocking 1955 The determination of amino acids with ninhydrin. *Analyst.*, 80: 209-214

Summary

The effect of γ -ray irradiation on monosodium glutamate (MSG) in aqueous solution and in "kamaboko" was investigated to evaluate the rate of decomposition of MSG and to elucidate the safety of the decomposed products, under the concentration of 106.9 mmol/l aqueous solution and 1 % content of MSG in "kamaboko".

In aqueous solution, MSG was decomposed by γ -ray irradiation, and G value was estimated to be 1.24. The decomposition of MSG resulted from deamination reaction was estimated to be 40 % of the total decomposition.

Glutamic acid content decreased as the dose of γ -ray increased in MSG-enriched "kamaboko", while it increased as the dose of γ -ray increased in MSG-free "kamaboko". Glutamic acid was liberated from the protein in "kamaboko", therefore the apparent decomposition rate of MSG in "kamaboko" was regarded as lower than actual.