

水溶液中苯甲酸钠的辐照降解效果及辐解机理

李咏富^{1*}, 邱菊², 陈曦¹

(1. 贵州省现代农业发展研究所, 贵州贵阳 550006) (2. 贵阳学院食品科学与工程学院, 贵州贵阳 550005)

摘要: 为了探究水溶液中苯甲酸钠的辐照降解效果及辐解机理, 该实验对不同浓度苯甲酸钠水溶液 (0.5、1、3、5、7 mmol·L⁻¹) 在不同辐照剂量 (1、3、5、7、9 kGy) 下的降解规律进行了研究, 通过 GC、降解动力学等方法对苯甲酸钠的辐照降解规律进行分析, 利用量子化学计算手段阐明其辐照降解机理, 最后通过菌实验考察辐照处理对苯甲酸钠抑菌能力的影响。结果表明, 实验浓度下的苯甲酸钠随着辐照剂量的增加降解率逐渐增加, 低浓度下的降解率几乎达到 100%, 苯甲酸钠的辐照降解遵循一级动力学降解规律。高浓度的苯甲酸钠水溶液经过辐照之后会产生微量的苯酚。在辐照处理下苯甲酸钠与羟基自由基发生反应从而形成降解, 其反应过程中的自由能活化能为 11.3 kcal·mol⁻¹, 放热 17.2 kcal·mol⁻¹。苯甲酸钠的抑菌能力随辐照剂量的增加而呈逐渐降低的趋势。综上所述, 辐照剂量和样品的初始浓度对苯甲酸钠的降解率、降解后苯酚含量及抑菌能力均会产生一定的影响, 苯甲酸钠在使用过程中在限量范围内 (6.94 mmol·L⁻¹) 不影响使用效果的情况下可选择合适的浓度, 并根据使用浓度选择合适的辐照剂量进行辐照。该研究为苯甲酸钠的辐照降解规律及机理提供了一定的理论基础。

关键词: 苯甲酸钠; 辐照降解; GC-MS; 量子化学; 抑菌

文章编号: 1673-9078(2026)6-257-264

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.6.0508

Effects of Irradiation on Sodium Benzoate Degradation in Aqueous Solution and Radiolysis Mechanisms

LI Yongfu^{1*}, QIU Ju², CHEN Xi¹

(1. Institute of Integrated Agricultural Development, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China)

(2. School of Food and Pharmaceutical Engineering, Guiyang College, Guiyang 550005, China)

Abstract: To investigate the effects of irradiation on the degradation of sodium benzoate in aqueous solution and the underlying mechanisms, sodium benzoate solutions at different concentrations (0.5, 1, 3, 5, and 7 mmol·L⁻¹) were subjected to irradiation at doses of 1, 3, 5, 7, and 9 kGy. Sodium benzoate degradation was monitored by gas chromatography (GC), and the degradation kinetics were analyzed. Quantum chemical calculations were performed to elucidate the irradiation-induced degradation mechanism. In addition, the effects of irradiation on the antibacterial capacity of sodium benzoate were evaluated experimentally using pathogenic bacteria. At the tested concentrations, the degradation rate of sodium benzoate increased with increasing irradiation dose, reaching nearly 100% at lower concentrations. Sodium benzoate degradation under irradiation followed first-order kinetics. Trace amounts of phenol were detected after irradiation of high-concentration sodium benzoate solutions. Mechanistic analysis indicated that sodium benzoate reacted with hydroxyl radicals under irradiation to form degradation products, with a free-energy activation barrier of 11.3 kcal·mol⁻¹ and an exothermic energy release of 17.2 kcal·mol⁻¹. The antibacterial capacity of

引文格式:

李咏富, 邱菊, 陈曦. 水溶液中苯甲酸钠的辐照降解效果及辐解机理[J]. 现代食品科技, 2026, 42(6): 257-264.

LI Yongfu, QIU Ju, CHEN Xi. Effects of irradiation on sodium benzoate degradation in aqueous solution and radiolysis mechanisms [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(6): 257-264.

收稿日期: 2025-04-11; 修回日期: 2025-06-07; 接受日期: 2025-06-16

基金项目: 黔农科院青年科技基金 [2021]10 号

作者简介: 李咏富 (1985-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品科学, E-mail: Liyongfu1985@163.com

sodium benzoate decreased progressively with increasing irradiation dose. Overall, both irradiation dose and initial concentration significantly influenced the degradation rate of sodium benzoate, the formation of phenol, and antimicrobial activity. To maintain effectiveness, sodium benzoate should be used at an appropriate concentration within the permissible limit ($6.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), and the irradiation dose should be selected according to the applied concentration. This study provides a theoretical basis for understanding the behavior and mechanisms of sodium benzoate degradation under irradiation.

Key words: sodium benzoate; irradiation-induced degradation; gas chromatography-mass spectrometry; quantum chemistry; antibacterial

苯甲酸钠 (Sodium Benzoate) 是一种常用的食品防腐剂, 具有广谱抗菌性能, 能够有效抑制霉菌、酵母菌和部分细菌的生长^[1-3], 从而延长食品的保质期。苯甲酸钠广泛应用于各种食品和饮料中, 主要包括: 碳酸饮料、果汁和果汁饮料、调味品、果酱和蜜饯、腌制食品糖果和糕点^[4,5]。食品中苯甲酸钠的最大允许使用量为 0.1% ($6.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 具体浓度取决于食品的 pH 值和水分活度^[6,7]。苯甲酸钠的防腐机制主要是通过抑制微生物细胞的代谢活动来实现的, 在酸性环境中, 苯甲酸钠转化为苯甲酸, 其未解离形态可以穿透微生物细胞膜, 干扰细胞内的酶系统, 最终导致细胞死亡^[8,9]。苯甲酸钠作为食品添加剂被广泛认为是安全的, 但需要注意其摄入量。过量摄入苯甲酸钠可能引起某些副作用, 如胃肠不适、过敏反应等^[3,10,11]。此外, 有研究表明苯甲酸钠在某些条件下 (如与维生素 C 共同存在时) 可能生成微量的苯, 苯是一种致癌物质^[12,13]。因此, 食品生产中需严格控制苯甲酸钠的使用量和条件。

研究苯甲酸钠的降解机理有助于了解其在环境中的行为和对人体的潜在影响, 苯甲酸钠的降解途径主要包括光照降解、微生物降解及辐照降解等方式。研究表明, 苯甲酸钠在紫外光 (UV-C) 下的降解主要通过自由基反应途径进行, 生成一系列中间产物, 如苯酚和苯甲醛^[14,15]。微生物在降解苯甲酸钠方面起重要作用, 某些细菌和真菌可以利用苯甲酸钠作为碳源, 通过代谢途径将其分解为简单的有机物和无机物, 常见的降解微生物包括假单胞和白色腐朽菌^[16,17]。辐照降解是利用辐照过程中电子束与水分子反应, 产生氢自由基、羟基自由基及水合电子等, 这类自由基具有高反应活性, 可以攻击化合物的关键化学键, 使化合物的分子链打开生成小分子物质。与其他方法相比, 辐照降解的方法简单高效, 对环境无影响, 且不引入二次污染物^[18], 被广泛应用于一些难处理的化合物的降解。前期研究表明, 苯甲酸钠水溶液的辐照降解效果受辐照剂量、样品初始浓度、溶液 pH 等多种因素影响, 在此基础上本文对不同初始浓度及辐照剂量下

苯甲酸钠的降解效果及机理进行研究。

目前, 辐照灭菌技术被广泛应用于食品领域, 因此为了提高产品的安全性和保质期, 许多产品通过苯甲酸钠等添加剂进行了防腐保鲜后, 依然会送到辐照公司进行辐照后再进行售卖。研究表明在辐照下苯甲酸钠会产生降解, 但对于辐照后苯甲酸钠的降解规律、机理及抑菌能力研究较少, 因此本文主要考察不同浓度苯甲酸钠水溶液在不同辐照剂量下的降解规律, 并利用量子化学计算手段阐明其辐照降解机理, 通过抑菌实验考察不同辐照剂量辐照的处理对苯甲酸钠抑菌能力的影响, 以期为苯甲酸钠在用于食品防腐保鲜的应用中提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

苯甲酸和苯甲酸钠 (色谱纯), 阿拉丁试剂有限公司; 乙酸乙酯 (色谱纯), 德国 Meker 公司; GF254 薄层色谱硅胶, 青岛海洋化工厂; 金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538)、大肠埃希氏菌 (ATCC 25922)、沙门氏菌 (ATCC 13311)、单核细胞增生李斯特菌 (ATCC 19115), 北京保藏生物科技有限公司; LB 培养基、TSB 培养基, 上海博微生物科技有限公司。所有分离用有机溶剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

TRACE 1300-TSQ8000 三重四极杆气相色谱-质谱联用仪, 赛默飞世尔科技有限公司; 离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; Multiskan SKR 3020 酶标仪, 赛默飞世尔科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品辐照

将苯甲酸钠分别溶于超纯水中, 制备不同浓度苯甲酸钠水溶液 (0.5 、 1 、 3 、 5 和 $7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 将制备好的苯甲酸钠水溶液置于离心管中, 使用密封胶带对离心管进行密封后置于无菌袋中, 将密封好的无菌袋

装入无缝隙的纸盒中后,通过不同的辐照剂量(1、3、5、7和9 kGy)对样品进行辐照处理。样品辐照公司为贵州金农辐照科技有限公司,辐照源为 ^{60}Co - γ 射线。

1.3.2 苯甲酸钠的GC分析

采用GC法(气相色谱法)测定辐照后样品中的苯甲酸钠含量。将1 mL样品与0.2 mL 50%盐酸溶液和1 mL 乙酸乙酯充分混合,涡旋5 min,然后于 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下离心5 min。色谱柱:使用安捷伦DB-FATWAX UI石英毛细柱($60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$)对澄清的上清液进行GC分析;升温程序: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持3 min,以 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持25 min;载气(He)流量 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;压力2.4 kPa;进样量 $1.0\text{ }\mu\text{L}$;分流比:5:1。

1.3.3 苯甲酸钠的降解动力学

如第1.3.1所述,以不同辐照剂量对各种浓度的苯甲酸钠进行辐照。如第1.3.2所述,通过GC检测降解过程中苯甲酸钠的浓度。苯甲酸钠浓度对辐照剂量的曲线用于确定苯甲酸钠的降解动力学。

1.3.4 不同辐照剂量下苯酚含量的检测

采用GC-MS(气相色谱-质谱联用法)对苯甲酸钠的辐解后苯酚含量进行检测,GC条件与苯甲酸钠分析方法相同,MS条件如下:电子轰击离子源;电子能量70 eV;传输线温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$;离子源温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;母离子285 m/z ;激活电压1.5 V;质量扫描范围30~300 m/z 。

1.3.5 量子化学计算

所有DFT计算均通过Gaussian 16(A.03修订版)程序完成,几何结构优化与频率计算采用M06-2X密度泛函理论^[19];所有原子均使用6-311G(d,p)基组^[20];溶剂效应通过SMD隐式溶剂化模型(以水为溶剂)进行评估^[21]。在298.15 K温度下进行相同理论水平的频率分析,以确保稳定点均为无虚频的极小值结构,且每个过渡态仅存在一个虚频。溶液相单点能计算采用SMD溶剂化模型(水为溶剂),所有原子使用M06-2X泛函与def2-TZVP基组^[22]。自然键轨道分析通过Gaussian NBO 3.1版本程序实现。福井函数(f^+ 、 f^- 、 f_0)由Multiwfn 3.8程序计算获得。

1.3.6 辐照剂量对苯甲酸钠抑菌能力的影响

使用96孔板法测定辐照剂量对山梨酸钾和苯甲酸钠抑菌能力的影响。将 $190\text{ }\mu\text{L}$ 不同辐照剂量的苯甲酸钠水溶液(0、1、3、5、7和9 kGy)与灭菌后培养基在无菌96孔板混合,使其终浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,其

中大肠杆菌和沙门氏菌用的是LB培养基,单核细胞增生李斯特菌用的是TSB培养基。取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 大肠杆菌、沙门氏菌和单核细胞增生李斯特菌悬液(约 10^5)添加到各个孔混匀,并在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下培养24 h后应用酶标仪测定 $\text{OD}_{600\text{ nm}}$ 值,以接种菌悬液于培养基为对照组。抑菌率按公式(1)计算:

$$Y = \frac{\text{OD}_{\text{control}} - \text{OD}}{\text{OD}_{\text{control}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

Y ——抑菌率;

OD ——细菌在苯甲酸钠抑制培养24 h的 $\text{OD}_{600\text{ nm}}$;

$\text{OD}_{\text{control}}$ ——细菌在相应培养基中培养24 h后的 $\text{OD}_{600\text{ nm}}$ 。

1.4 统计分析

每组实验至少重复三次取平均值;使用Excel、Origin以及SPSS等数据处理软件对数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 溶质初始浓度和辐照剂量对苯甲酸钠降解的影响

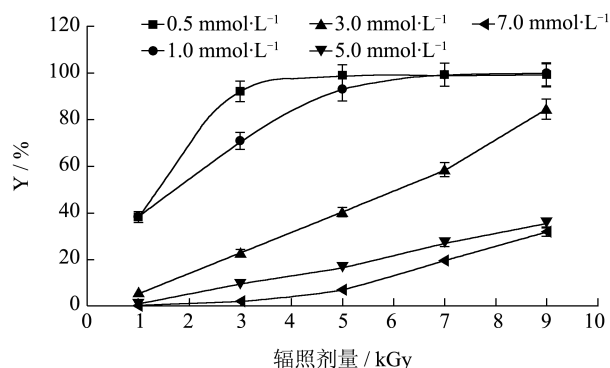


图1 不同浓度苯甲酸钠水溶液在不同辐照剂量下的降解效率
Fig.1 Degradation efficiency of sodium benzoate aqueous solutions with different concentrations under various irradiation doses

不同浓度苯甲酸钠水溶液在不同辐照剂量下的降解率如图1所示,由图1可知,随着辐照剂量的增加苯甲酸钠的降解率逐渐增加,对比不同浓度下苯甲酸钠的降解率可知,在相同的辐照剂量下低浓度的苯甲酸钠水溶液具有更高的降解率,高浓度的苯甲酸钠水溶液呈现出缓慢降解的趋势。当辐照剂量达到9 kGy时,浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯甲酸钠的降解率分别达到了98.91%和99.46%,水溶液中的苯甲酸钠几乎被完全降解。上述结果表明,较高的辐照剂量和较低的初始浓度下苯甲酸钠的降解率更高,造成高浓度下降解率低的原因可能是较高浓度下苯甲

钠中的活性粒子较少^[23]。与前期研究结果一致,在一定的辐照剂量和浓度范围内,较高的辐照剂量和较低的初始浓度与药物的降解效率呈正相关^[24,25]。

2.2 不同浓度苯甲酸钠溶液的辐照降解动力学

以 8.5 Gy·min⁻¹ 的剂量率对初始浓度为 0.5、1、3、5 和 7 mmol·L⁻¹ 的苯甲酸钠水溶液中进行辐照,时间持续 1 060 min。对苯甲酸钠浓度对辐照时间的曲线进行指数拟合后,选择拟合效果较好的曲线(3、5 和 7 mmol·L⁻¹) 分析苯甲酸钠辐照降解动力学,结果如图 2a 所示,从图 2a 可以看出该反应符一级反应动力学模型,曲线拟合为一阶指数衰减;同时对浓度与辐照时间的对数线性关系曲线进行了拟合(图 2b),拟合结果进一步表明苯甲酸钠的降解遵循一级动力学。因此,苯甲酸钠在水溶液中的降解可以表示为^[25]:

$$Q_t = Q_0 e^{-kt}$$
(2)

式中:

Q_0 ——初始浓度;

Q_t ——时间 t 时的浓度;

k ——降解速率常数。

该降解速率常数为伪一级时间依赖性速率常数,并且可受到药物的初始浓度、化学结构和溶剂特性等因素的影响^[26]。降解速率常数(k)可通过将样本数据最小二乘拟合至等式(3),取等式(2)两侧的自然对数:

$$-\ln \frac{Q_t}{Q_0} = kt$$
(3)

表 1 不同初始浓度的苯甲酸钠在水溶液中的降解速率常数
Table 1 The degradation rate constants of sodium benzoate at different initial concentration in aqueous medium

浓度/(mmol·L ⁻¹)	K/min ⁻¹	R ²
3	(1.16 ± 0.11) × 10 ⁻³	0.980 8
5	(4.64 ± 0.25) × 10 ⁻⁴	0.991 3
7	(4.05 ± 0.72) × 10 ⁻⁴	0.911 6

对苯甲酸钠的 $-\ln(Q_t/Q_0)$ 与辐照时间关系的曲线进行拟合所获得的降解速率常数如表 1 所示,从表 1 可以看出较低浓度的苯甲酸钠降解速率常数较大,降解速率较高,相反较高浓度下的降解速率常数较小,降解速率较低,上述行为可用公式(4)表示,公式(4)表明苯甲酸钠的降解速率常数与其初始浓度有关^[27]。

$$k = 7.815 \times e^{-0.2893Q_0} \quad (R^2 = 0.9299)$$
(4)

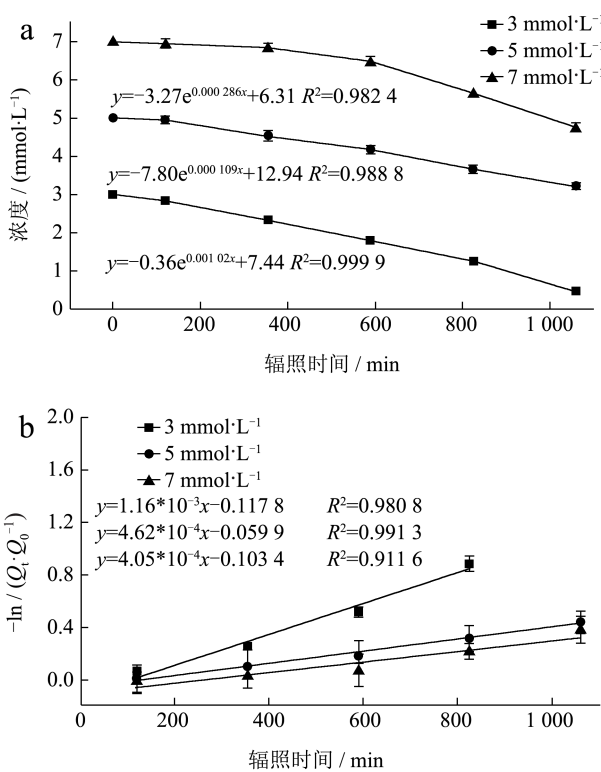


图 2 (a) 苯甲酸钠浓度对辐照时间的曲线图和 (b) 苯甲酸钠在水溶液中的降解的有序动力学图

Fig.2 (a) Curve of sodium benzoate concentration versus irradiation time and (b) Pseudo first-order kinetic plots for radiolytic degradation of sodium benzoate in aqueous solutions

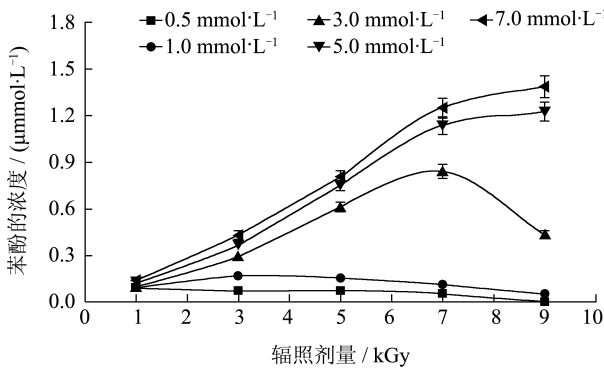


图 3 不同辐照剂量下苯甲酸钠水溶液中苯酚的含量

Fig.3 Content of phenol in sodium benzoate aqueous solution under different irradiation doses

2.3 不同辐照剂量下苯甲酸钠辐解产生的苯酚含量

通过 GC-MS 对苯甲酸钠辐解后产生的苯酚含量进行检测,图 3 显示了不同浓度的苯甲酸钠在不同辐照剂量下辐解产生的苯酚含量。从图中可以看出,苯甲酸钠经过辐照后会产生微量的苯酚,低浓度的苯甲酸钠在辐照后随着辐照剂量的增加苯酚的浓度逐

渐降低而趋近于 $0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，苯甲酸钠的浓度为 $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，苯酚的含量随着含量随着辐照剂量的增加呈现出先增加后降低的趋势。造成上述结果的原因可能是低浓度的苯甲酸钠溶液中苯酚的含量更为微小，且低浓度的苯甲酸钠辐照降解效率高产生的羟基自由基快，因此随着辐照剂量的增加产生的苯酚逐渐被降解或被氧化^[28,29]。与低浓度的苯甲酸钠相比，高浓度的苯甲酸钠溶液中苯酚的含量更高，在辐照的过程中产生的苯酚未被完全降解，且随着辐照剂量和时间的增加而逐渐积累。上述结果表明，苯甲酸钠经过辐照之后会产生微量的苯酚，低浓度的苯甲酸钠随着辐照剂量的增加产生的苯酚会被逐渐降解，浓度越高的苯甲酸钠随着辐照剂量的增加产生的苯酚含量越高。对于食品中苯的限值未有国际标准，但世界卫生组织（WHO）将苯限值设定为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，且指导原则中表示苯含量超过 $2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的食品不适合食用，美国环境保护署（EPA）和欧盟（EU）分别设定为 5 和 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[12,13]。因此在苯甲酸钠的允许浓度范围内，在不影响使用效果的情况下应尽量降低其使用量。

2.4 苯甲酸钠的量子化学计算

通过量子化学计算对苯甲酸钠的降解机理进行了研究^[20]。从苯甲酸（Sub1）与羟基自由基反应的势能面（图4）可以看出，苯甲酸首先与羟基自由基结合形成复合物中间体 IN1，随后羟基自由基进攻苯甲酸形成 C-O 键（TS1），并生成自由基中间体 IN2。接下来，中间体 IN2 发生 C-C 键断裂（TS2）并生成苯酚与羧基自由基的复合物中间体 IN3。最终，中间体 IN3 的羧基自由基离去并生成苯酚产物 Pro。该反应的自由能活化能为 $17.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，因此在实验条件下该反应可以发生，同时，该反应放热 $3.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，产物在热力学上更稳定。

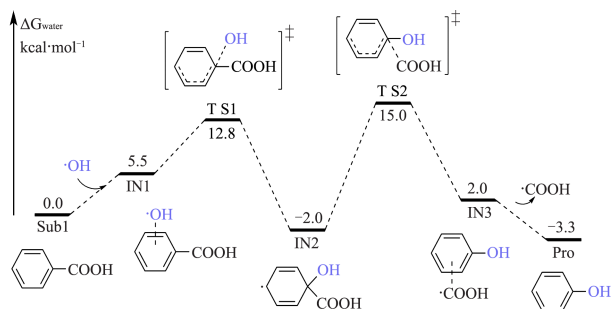


图4 苯甲酸与羟基自由基的反应势能面

Fig.4 Potential energy surface for the reaction of benzoic acid with hydroxyl radicals

苯甲酸钠（苯甲酸根）与羟基自由基的反应过程如图5所示，其反应势能面与苯甲酸类似，从理

论计算结果可以得知，该反应的自由能活化能为 $11.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在实验条件下该反应也可以发生，并且比苯甲酸反应的自由能活化能更低；同时，该反应放热 $17.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，相比苯甲酸的反应具有更大的热力学驱动力。因此，苯甲酸钠（苯甲酸根）与羟基自由基的反应具有比苯甲酸更快的反应速率，这与实际实验的结论相一致。

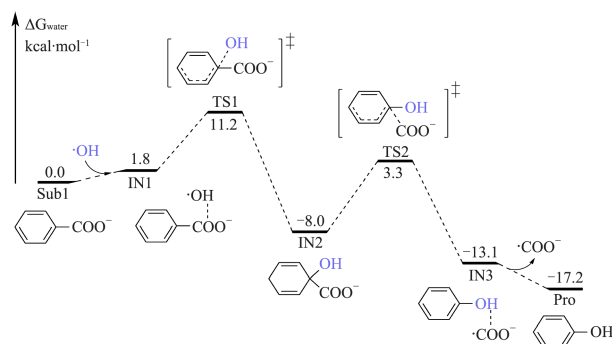
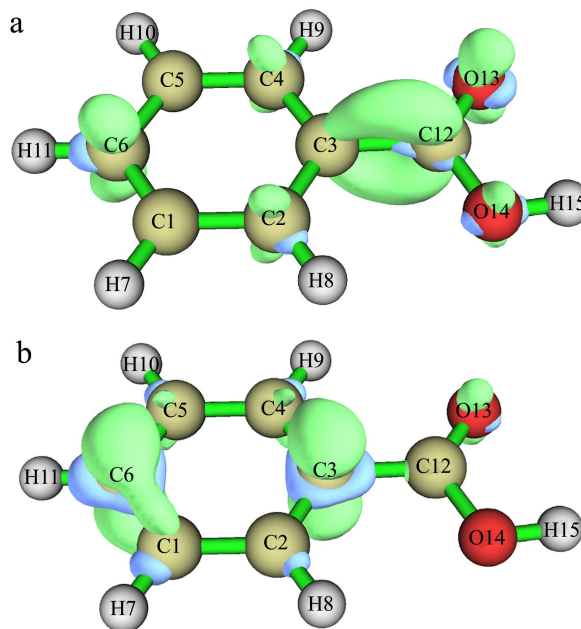


图5 苯甲酸钠与羟基自由基的反应势能面

Fig.5 Potential energy surface for the reaction of sodium benzoate with hydroxyl radical

图6为苯甲酸和苯甲酸根的福井函数图，对比苯甲酸和苯甲酸根的福井函数图 f_0 可以看出，轨道权重 f_0 分布在苯环 C3 原子上，此处的轨道权重 f_0 的数值明显大于其他地方，由此说明苯环上的 C3 原子是自由基反应优先发生的位点，该结果与计算得到的可实现自由能活化能一致；同时，苯甲酸根 C3 原子上的轨道权重 f_0 的数值大于苯甲酸，说明苯甲酸根相比苯甲酸更容易与自由基发生反应，该结果也与计算得到的苯甲酸根具有更低的自由能活化能和更多的放热的结果完全一致。



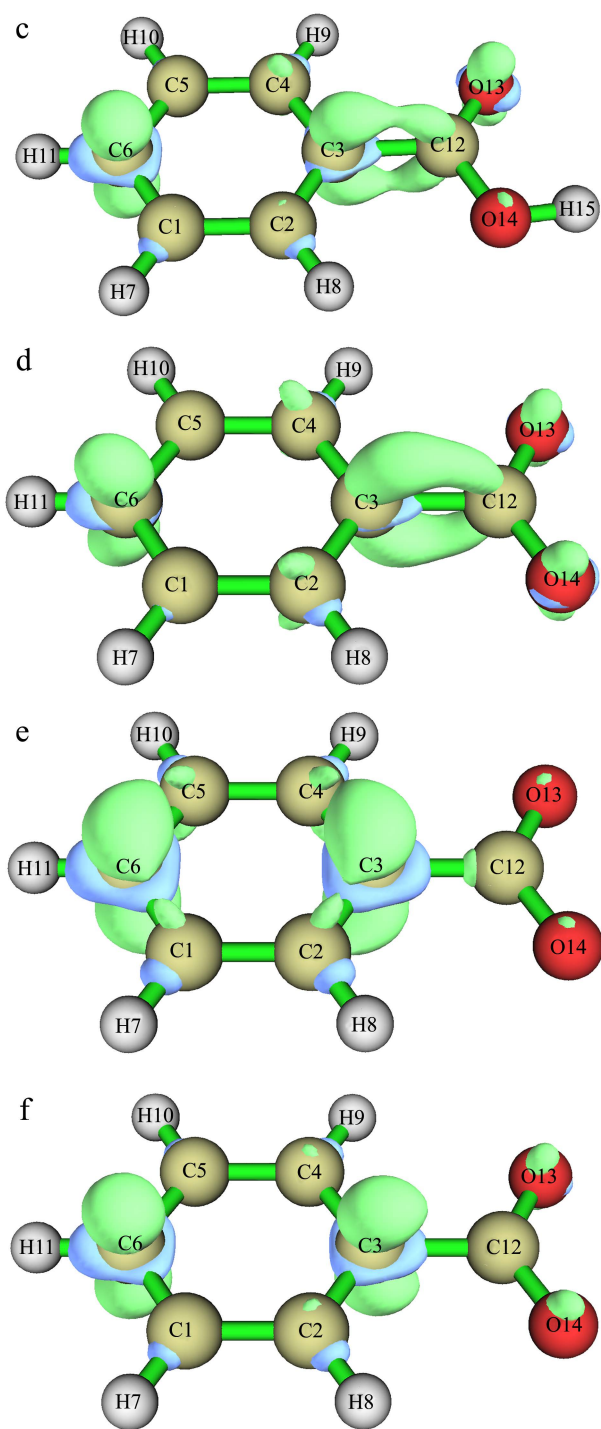


图6 苯甲酸和苯甲酸钠的福井函数图

Fig.6 Fukui function diagrams of benzoic acid and sodium benzoate

注: a 为 PhCOOH 的福井函数图 f^+ ; b 为 PhCOOH 的福井函数图 f^- ; c 为 PhCOOH 的福井函数图 f_0 ; d 为 PhCOO⁻ 的福井函数图 f^+ ; e 为 PhCOO⁻ 的福井函数图 f^- ; f 为 PhCOO⁻ 的福井函数图 f_0 。

2.5 辐照剂量对苯甲酸钠抑菌能力的影响

主要的食源性病原菌包括金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、大肠杆菌和单核细胞增生李斯特菌, 研究

表明苯甲酸钠对上述食源性病原菌具有较好的抑制效果^[30,31], 因此选择上述四种细菌探究辐照剂量对苯甲酸钠抑菌能力的影响。图7为不同辐照剂量下苯甲酸钠对四种病原菌的抑菌率, 从图中可以看出, 与未辐照的苯甲酸钠相比, 辐照后苯甲酸钠对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑制效果显著降低 ($P<0.05$), 随着辐照剂量的增加, 苯甲酸钠对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑制效果逐渐降低; 与空白对照组相比, 对苯甲酸钠的辐照剂量较低时, 其对沙门氏菌和单核细胞增生李斯特菌的抑制率未产生显著性差异 ($P>0.05$), 但随着辐照剂量增加到 7 kGy 后, 苯甲酸钠对沙门氏菌和单核细胞增生李斯特菌的抑制率显著降低 ($P<0.05$)。上述结果表明, 辐照对苯甲酸钠的抑菌效果均产生一定的影响, 在实验所进行辐照剂量范围内, 不同的辐照剂量对苯甲酸钠抑制金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的效果影响较大, 随着辐照剂量的增加抑制效果逐渐降低, 而对沙门氏菌和单核细胞增生李斯特菌的抑菌能力的影响较小, 苯甲酸钠对病原菌的抑菌效果为单核细胞增生李斯特菌>沙门氏菌>金黄色葡萄球菌>大肠杆菌。导致上述结果的原因可能是苯甲酸钠的降解率随着辐照剂量的增加而增加, 从而造成了苯甲酸钠的含量降低, 以至于其抑菌能力降低。

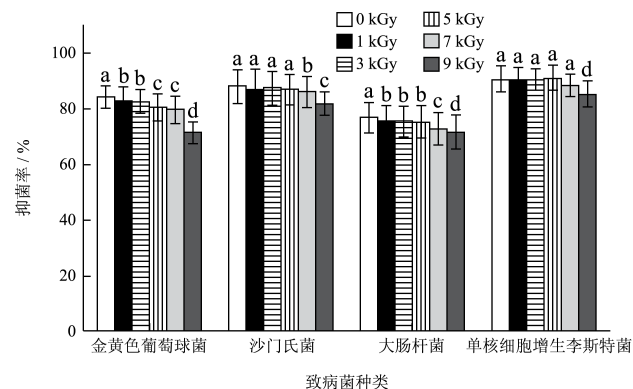


图7 不同辐照剂量对苯甲酸钠抑制致病细菌的影响

Fig.7 The effect of different irradiation doses on the inhibitory efficacy of sodium benzoate against pathogenic bacteria

注: a、b、c、d 表示各组平均值从高到低的排序, 每组柱状图中标记的不同字母表示不同辐照剂量下苯甲酸钠的抑菌能力之间存在显著性差异 ($P<0.05$)。

3 结论

本文通过 GC、GC-MS、降解动力学以及量子化学等方法研究了不同浓度苯甲酸钠水溶液在不同辐照剂量下的降解规律及机理。研究结果表明, 较高的辐照剂量和较低的初始浓度下苯甲酸钠的降解率更高,

且苯甲酸钠的辐照降解遵循一级动力学降解规律。由GC-MS检测结果可知,苯甲酸钠经过辐照之后会产生微量的苯酚,低浓度的苯甲酸钠随着辐照剂量的增加产生的苯酚会被逐渐降解,浓度越高的苯甲酸钠随着辐照剂量的增加产生的苯酚含量越高。量子化学计算结果表明,苯甲酸钠比苯甲酸更加容易降解,辐照处理下苯甲酸钠降解过程中的自由能活化能为 $11.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$,放热 $17.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。抑菌实验表明随着辐照剂量的增加,苯甲酸钠抑菌效果呈逐渐降低的趋势。综上所述,辐照剂量和样品的初始浓度对苯甲酸钠的降解率、降解后苯酚含量及抑菌能力均会产生一定的影响,苯甲酸钠在使用过程中在限量范围内($6.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)不影响使用效果的情况下可选择合适的浓度,并根据使用浓度选择合适的辐照剂量进行辐照。该研究为苯甲酸钠的辐照降解规律及机理提供了一定的理论基础,关于苯甲酸钠在其他介质中的辐照降解规律及机理有待进一步研究。

参考文献

- [1] HERNÁNDEZ-GARCÍA L, MOLINOS X, MANZANARES P, et al. Comparing the activity and interactions of the antifungal protein PeAfpA with conventional fungicides and food preservatives against mycotoxigenic fungi [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2024, 59(12), 9326-9335.
- [2] YARDIMCI B K, SAHIN S C, SEVER N I, et al. Biochemical effects of sodium benzoate, potassium sorbate and sodium nitrite on food spoilage yeast *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Biologia, 2022, 77(2): 547-557.
- [3] 刘天意.食品防腐剂苯甲酸钠的作用机理、毒性及其检测方法综述[J].现代食品,2020,7:32-34.
- [4] YAVAV A, KUMAR A, DAS M, et al. Sodium benzoate, a food preservative, affects the functional and activation status of splenocytes at non cytotoxic dose [J]. Food and Chemical Toxicology, 2016, 88: 40-47.
- [5] YUAN L, HU Y H, GUO X, et al. Biomass-based production of food preservatives [J]. Chem Catalysis, 2022, 2(9): 2302-2311.
- [6] 孙莉,张蓉,徐颜,等.口服液体剂中抑菌剂苯甲酸钠的检测及添加情况分析[J].云南化工,2024,51(12):112-116.
- [7] LENNERZ B, VAFAI S B, DELANEY N F, et al. Effects of sodium benzoate, a widely used food preservative, on glucose homeostasis and metabolic profiles in humans [J]. Molecular Genetics and Metabolism, 2015, 114(1): 73-79.
- [8] 季春艳,刘加雨,汪媛,等.壳聚糖和苯甲酸钠对鲜切苹果品质的影响[J].信阳农林学院学报,2024,34(2):102-106,115.
- [9] 任亚萍,周勃,米银法,等.苯甲酸钠对菊花切花保鲜效果及抗氧化系统的影响[J].江苏农业科学,2017,45(11):139-142.
- [10] 朱沁玲,余蓓,蒲玫静,等.食品防腐剂苯甲酸钠多次给药对雌性大鼠肝脏、肾脏及卵巢毒性的研究[J].广东医学,2018,39(3): 355-358.
- [11] SOTO-MUOZ L, TABERNER V, FUENTE B, et al. Curative activity of postharvest GRAS salt treatments to control citrus sour rot caused by *Geotrichum citri-aurantii* [J]. International Journal of Food Microbiology, 2020, 335: 108860.
- [12] AZUMA S L, QUARTEY K A, OFOSU I W. Sodium benzoate in non-alcoholic carbonated (soft) drinks: Exposure and health risks [J]. Scientific African, 2020, 10: e00611.
- [13] SHARMA P, MAITHANI M, GUPTA V, et al. Ayurvedic formulations containing benzoic and ascorbic acids as additives: benzene formation during storage and impact of additives on quality parameters [J]. Journal of Complementary and Integrative Medicine, 2021, 18 (1): 59-65.
- [14] LIU X, HE S, YANG Y, et al. A review on percarbonate-based advanced oxidation processes for remediation of organic compounds in water [J]. Environmental Research, 2021, 200: 111371.
- [15] ROSLAN N N, LAU H L H, SUHAIMI N A A, et al. Recent advances in advanced oxidation processes for degrading pharmaceuticals in wastewater-a review [J]. Catalysts (2073-4344), 2024, 14(3): 189.
- [16] 刘娜,刘志敏,宋东辉.石油烃降解菌对邻苯二酚、苯甲酸钠降解特性的研究[J].生物技术通报,2019,35(9):156-164.10.
- [17] HU C J, LV Y Q, XIAN W D, et al. Multi-omics insights into the function and evolution of sodium benzoate biodegradation pathway in *Benzoatithermus flavus* gen. nov. sp. nov. from hot spring [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 476: 135017.
- [18] KHEDR T, HAMMAD A A, ELMARSAFY A MR, et al. Degradation of some organophosphorus pesticides in aqueous solution by gamma irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373(3): 23-28.
- [19] ZHAO Y, DONALD G T. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals [J]. Theoretical Chemistry Accounts Theory Computation & Modeling, 2008, 120: 215-241.
- [20] BINNING J R C, CURTISS L A. Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr [J]. Journal of Computational Chemistry, 1990, 11(10): 1206-1216.
- [21] MARENICH A V, CRAMER C J, TRUHLAR D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(18): 6378-6396.
- [22] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy [J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2005, 7(18): 3297-3305.
- [23] 郭东权,许勃,董威杰,等.电子束辐照对乙酰甲胺磷的降解效果研究[J].核农学报,2020,34(7):1464-1469.
- [24] 梁爱凤,韩深,梁娜娜,等.不同电子束能量和剂量辐照降解恩诺沙星有机污染物[J].环境化学,2018,37(9):2025-2030.
- [25] LI Y, SHI B, HE Y, et al. Gamma irradiation-induced degradation of dehydroacetic acid and sodium dehydroacetate in aqueous solution and pear juice [J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 134(1), 110013.
- [26] SAYED M, ISMAIL M, KHAN S, et al. Degradation of ciprofloxacin

- in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways [J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(5-8): 590-602.
- [27] ARAÚJO M M, MARCHIONI E, VILLAVICENCIO A L C, et al. Mechanism of folic acid radiolysis in aqueous solution [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 63(1): 599-603.
- [28] KOBAYASHI D, SANO K, TAKEUCH Y, et al. Effect of irradiation distance on degradation of phenol using indirect ultrasonic irradiation method [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(5): 1205-1210.
- [29] WANG J C, LI Y, LI H, et al. A novel synthesis of oleophilic Fe_2O_3 /polystyrene fibers by γ -Ray irradiation for the enhanced photocatalysis of 4-chlorophenol and 4-nitrophenol degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379(5): 120806.
- [30] MAHERANI B, HARICH M, SALMIERI S, et al. Comparative evaluation of antimicrobial efficiency of FOODGARD F410B citrus extract and sodium benzoate against foodborne pathogens in strawberry filling [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018, 42(3): 13549.
- [31] CHEN H Q, BRASHEARS M M, ZHONG Q X. Sodium benzoate and sodium bisulfate as preservatives in apple juice and alternative sanitizers for washing cherry tomatoes [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2022, 372: 109697.