

放射線の食品照射

小川 真理子

1. 序

食品の保存を目的として、食品の放射線照射を行うことが、近年注目されている。現在までに既に約 30 か国で、28 種類の品目が照射を許可されている¹⁾。

しかし、動物実験で健康障害の疑いが全く無いわけではないとして、食品照射を禁止している国もあり、またいったん許可された食品の照射が、その後許可の取消しをされるという事態も生じている。

日本においては、じゃがいもの芽止めに放射線の照射が認められているのみであり、他の食品の照射は禁止されている。しかし、現代のような国際社会においては、国内では禁止されているにもかかわらず、輸入食品中に照射食品が含まれる可能性もある。

しかし、一般には乾燥、缶詰やレトルト、冷凍などの保存に比べて、食品の照射による保存については、あまり知られていない。これは、この方法がごく最近のものであるというだけでなく、ひとつには、食品の外観が、照射によってほとんど変化しない為でもあろう。乾燥、缶詰、冷凍などは、一見ただけで、食品にどういう処理をしたかがわかる。照射の場合は、保存料の添加の場合と同じく、見ただけでは処理の有無を知ることができない。特に、食品にどれだけ照射がなされたかを後からチェックするのは、非常にむずかしい。この点が食品照射における大きな問題点である。

2. 照射による化学変化

食品の照射に用いられる放射線源として、もっともよく用いられているのは、コバルト 60 (^{60}Co) からの γ 線と、加速器による電子線である。どちらの場合も放射線のエネルギーは 1 MeV (1.6×10^{-13} J) 程度が普通である。

このような条件下では、放射線と食品の相互作用のうちで、最も重要なも

のは、“コンプトン散乱”である。この過程では、光子は原子の軌道電子にそのエネルギーの一部を与えて飛び出させ、自身はその分のエネルギーを失って低エネルギーの光子として散乱し、何回もこの過程を繰り返して、ついには相互作用に必要なエネルギー以下になっていく。一方、原子核の束縛から逃れてたたき出された電子もまた大きなエネルギーを帯びており、周りの分子を無差別に励起したり、イオン化しながら進んでいく。実際の化学効果としては、このたたき出された電子（二次電子）によるものが大半である。

照射線量としては、目的によって異なるが、おおまかに3種類に分けられる。

- ① 放射線滅菌 (radappertization) は、細菌を死滅させるまで照射することで、3-5 Mrad の高線量を必要とする。
- ② 放射線滅菌 (radurization) は滅菌の場合ほど高線量ではなく、その10分の1程度の照射で、菌の数を減少させて保存性を高めることを目的とする。
- ③ ラディシデーション (radicidation) は孢子非形成の病原菌を検出限界以下に減少させて食品の保存をするもので、線量は一番少なくてすむ。

表 1 すでに実用化されている、あるいは実現可能な食品照射処理法²⁾

目 的	達成手段	適正線量域 (Mrad)
肉、魚、その他の非酸性食品の長期保存	有害微生物や病原菌、特に <i>Clostridium botulinum</i> の不活性化	4~6
研究用実験動物のための“特別無菌食”の供給	全混入微生物の高度不活性化	1.0~2.5
香辛料および類似の成分が添加された食品の微生物汚染の防止	全混入微生物の減少	1.0~2.0
種々の食品の冷蔵 (0°~4°C) 保存期間の延長	主として栄養細胞期の有害微生物の減少	0.1~1.0
食中毒予防	サルモネラ菌の不活性化	0.5~1.0
果物、野菜類の保存	カビ、酵母菌数の減少	0.1~0.5
キノコ類の貯蔵中の品質低下の防止	生化学的反応に対する効果	0.01~0.25
寄生虫のコントロール	肉中の <i>Trichinella spiralis</i> , <i>Cysticercus bovis</i> の不活性化	0.01~0.20
穀類の害虫駆除による貯蔵中の減量防止	昆虫とその卵などの致死	0.01~0.02
ジャガイモ、タマネギといった根菜類の貯蔵期間の延長	発芽機構に關与する生化学的機作の阻害	0.01~0.02
種子や植物における有益な変異種の生産	生化学的变化	0.001~0.02

現在までに実用化されている，または実用化に向けて検討されている食品照射処理線量とその目的を表1に掲げた。

食品の大部分は，水からなっており，また水の励起やイオン化によって生ずる活性種には非常に反応性に富んだものが多い。従って，構成分子が直接放射線的作用を受けるよりも，水を介して間接的に影響を受けることのほうが多い。

水の放射線照射は既に多くの研究がなされており³⁾，次式が導かれている。

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.7 \dot{\text{O}}\text{H} + 2.7 \text{e}^-_{\text{aq}} + 0.05 \dot{\text{H}} + 0.45 \text{H}_2 + 0.71 \text{H}_2\text{O}_2 + 2.7 \text{H}_3\text{O}^+$$

ここで $\dot{\text{O}}\text{H}$ および $\dot{\text{H}}$ はそれぞれヒドロキシラジカルと水素原子であり， e^- は水和電子である。また右辺の数字はそれぞれ放射線収率（G 値）を表している。

ヒドロキシラジカルは，芳香族やオレフィン系化合物には付加的に働き，アルコール，炭水化物，カルボン酸などでは，C-H 結合から水素原子の引き抜きを行う。これらの反応は非選択的であり，多く存在する成分と反応しやすい。

水和電子は非常に反応性に富むが，その反応は，選択的である。脂肪族やアルコールや炭水化物にはほとんど反応しないが，芳香族，カルボン酸，アルデヒド，ケトン，チオール，二酸化炭素のような，低位の空軌道を有する化合物に付加して，ラジカルを生じる。タンパク質では，構成アミノ酸のうち，ヒスチジン，システイン，シスチン残基に付加する。水和電子の反応は選択的である為，その系の主要成分ではなく，微量成分であっても反応が起こり得る。

ヒドロキシラジカル，水和電子は物質と作用して，有機ラジカルを生成するが，これがまた周りの分子から水素原子を抜き取り，後者をまたラジカルとする。また分解反応を生ずる場合もある。これらの生成物は最終的には，二量体化や不均化反応を起こして安定化する。

3. タンパク質の照射

タンパク質は非常に複雑な分子であり，また酵素活性や免疫反応など，生理的にもいろいろな役割がある。照射による変化を検出した場合，放射線によるタンパク質の化学的な変化なのか，生理活性が変化した為に組織変化が生じたのかで随分内容がちがうが，その区別をつけるのは難しい。

また，食品として考える時は，脂質とか糖質のような非タンパク質を含んでいるものが大半である。この場合，放射線が初めからタンパク質上に変化

を生じる場合と、初めに非タンパク質成分上に生じた活性種が反応の結果タンパク質に影響を与える場合とが考えられる。このような場合は純粋なタンパク質のみで得た結果が実際にはあてはまらないこともあるわけである。

そのような限界を知った上で、やはり最も単純なモデルから研究を進めて一つ一つ知見を増やしていくのが大切であり、実際タンパク質を構成するアミノ酸の照射実験が一番多く行われ⁴⁾、もっとも明らかになっているものである。アミノ酸の照射によって生ずるラジカルとしては、表2のものが知られている⁵⁾。また、グルタミン酸⁶⁾⁷⁾を例として、生じたラジカルのその後の反応を表3に示した。

タンパク質の照射でもっとも嫌悪されているのが、放射線照射臭である。これは、タンパク質構成アミノ酸の中の含硫アミノ酸の放射分解によるものとして知られている。含硫アミノ酸の一つ、システインを照射した場合、次に示すような分解反応によって H_2S を生じるが、これが照射臭の主な原因である。

タンパク質の照射では主に直接作用を見ることができる⁸⁾。大きなタンパク質分子のどこかに放射線があたった場合、そこで吸収されたエネルギーは分子を伝って移動し、その分子の中で活性化しやすい部位において結合の切断などを生じて活性種を形成する。つまり、放射線のあたる部位は様々であるが、生じる活性種はそう多くない。タンパク質に放射線照射した場合、ポリペプチド鎖の α 炭素上に不対電子が局在するものをもっとも多く、次いで側鎖の酸素、硫黄などにも局在するようである。そのうちで、硫黄原子を含む化合物がもっとも安定であり、前述のように分解反応によって、悪臭を放つ原因ともなっている。

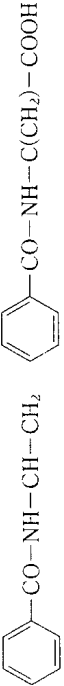
4. 魚介類の照射

骨付きの肉類の照射に関しては、前報⁹⁾で述べたので、ここでは魚介類の照射についてのべる。

一般に、魚介類の場合は、ラデュリゼーションが興味を中心である。その場合、照射にもかかわらずそれほど長時間の保存には耐えられないであろう。時間と共に風味の劣化、変質が起こる為、照射後の経時的な分析が大切になってくる。大野貝を照射後、貯蔵した際の分析結果を表4に示す¹⁰⁾。照射に先立って水で浸出処理をすると、貯蔵中の褐色変化が避けられるという報告もある¹¹⁾。これは浸出処理によって還元糖の含量が減少した為である。

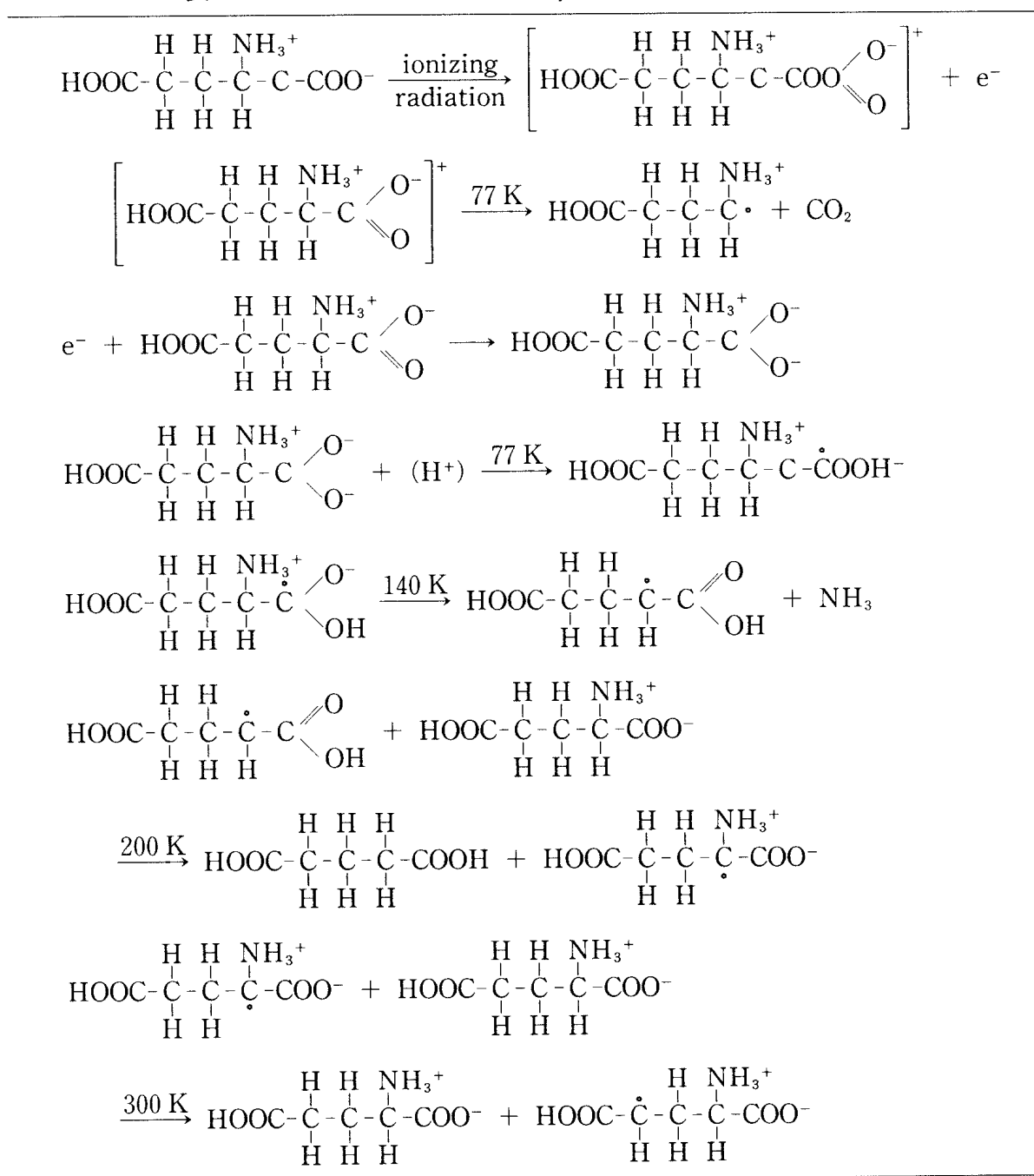
また、海老の照射後の ESR スペクトルにおいては、明らかに非照射サンプ

表 2 アミノ酸とその関連化合物のラジカル⁵⁾

試料	ラジカル	照射測定条件
グリジン単結晶 (¹³ C 置換)	$\text{H}_3\text{N}^+-\dot{\text{C}}-\text{COO}^-$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$, $\text{H}_3\text{N}^+-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	150kV 250kV X線 4.2K 77K 300K, ⁶⁰ Co γ線 77K
グリシン多結晶	$\dot{\text{N}}\text{H}_2$	⁶⁰ Co γ線 300K
グリシン水溶液	$\text{H}_3\text{N}^+-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOOH}$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$	70K
L-アラニン単結晶 (塩酸塩)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)[\dot{\text{C}}\text{OOH}]^-$, $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$	⁶⁰ Co γ線 300K 80K
N-ベンゾイルアラニン単結晶		X線 室温
L-バリン単結晶	$\text{H}_2\text{N}-\dot{\text{C}}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$, $\dot{\text{C}}\text{H}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$	6.5MeV e線 77K, 10.4MeV He Ne Ar イオン
DL-ロイシン単結晶	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}[\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2]-\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\dot{\text{C}}\text{OOH}-$	50kV X線 300K
DL-イソロイシン単結晶	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}[\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)]-\text{COOH}$	⁶⁰ Co γ線 77K
サルコシン塩酸塩単結晶	$\text{CH}_3-\text{NH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$	X線 室温
アスパラギン酸塩酸塩単結晶	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$	X線 300K
グルタミン酸塩酸塩単結晶	$\text{Cl}^-\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH})-\text{COOH}$	50kV X線 300K
リジン単結晶・2H ₂ O	$\text{Cl}^-\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2)_4-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$	150kV X線 300K
α-アミノ-n-酪酸	$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\dot{\text{C}}\text{OOH}^-$, $\text{H}_3\text{N}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{COO}^-$	⁶⁰ Co γ線 77K
α-アミノ-n-酪酸単結晶	$(\text{CH}_3)_2-\dot{\text{C}}-\text{COOH}$	アルカリガラス, 1MeV γ線 300K
L-イソバリン単結晶	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)-\dot{\text{C}}-\text{COOH}$	⁶⁰ Co γ線 300K
セリン単結晶	$\text{D}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OD})-\dot{\text{C}}\text{OOD}$, $\text{HOCH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$	⁶⁰ Co γ線 300K, 3MeV X線 77K
ヒスチジン塩酸塩単結晶	$\text{H}_4\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}^+)-\text{COO}^-$ $\left(\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \right)$	X線 300K

システイン ホモシスチン S-ベンジル-L-システイン	$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\dot{\text{S}})^{60}\text{Co} \quad \gamma\text{線} \quad 77\text{K} \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{S}})-\text{COOH} \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}\left(\text{CH}_2\text{SCH}-\text{C}_6\text{H}_4\right)\text{COOH} \end{array}$	1.5MeV e線 77K 1.5MeV e線 77K
システイン酸単結晶 シスチン二塩酸塩単結晶	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_2\text{SHH}_3)\dot{\text{C}}\text{OOH}, \text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_2\dot{\text{S}}\text{O}_3-\text{H})\text{COO}^- \\ \text{ClH}_3\text{NCH}(\text{CH}_2\dot{\text{S}})\text{COOH}, (\text{CH}_2-\dot{\text{S}}-\text{S}-\text{CH}_2)_1^{\pm}, \\ -\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2- \end{array}$	$^{60}\text{Co} \quad \gamma\text{線} \quad 77\text{K}$ $^{60}\text{Co} \quad \gamma\text{線} \quad 300\text{K} \quad 77\text{K}$
DL-メチオニン単結晶	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{S}}-\text{CH}_3)\text{COO}^-, \\ \text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2-\dot{\text{S}}-\text{CH}_3)\text{COO}^-, \\ \text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)\text{COO}^- \\ \text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{S}})\text{COOH}, \\ \text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{S}}\text{CH}_3)\text{COOH}, \\ \text{CH}_3\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)\dot{\text{C}}\text{OOH} \end{array}$	$^{60}\text{Co} \quad \gamma\text{線} \quad 77\text{K}$
N-アセチルメチオニン単結晶	$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{NCHCH}_2\text{COOH}-\text{S}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CHNH}_2} \end{array}$	$^{60}\text{Co} \quad \gamma\text{線} \quad 77\text{K}$
ジエンコール酸	$\text{ClH}_3\text{N}-\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SH}\dot{\text{S}}]\dot{\text{C}}\text{OOH}$	X線 77K 4.2K
ペニシラミン塩酸塩単結晶	$\begin{array}{l} \text{ClH}_3\text{NCH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SH}]\dot{\text{C}}\text{OOH} \\ \text{HSC}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{OOH} \end{array}$	
タウリン単結晶 L-フェニルアラニン単結晶	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{NCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2, \text{H}_3\text{NCH}_2\dot{\text{C}}\text{HSO}_3^- \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$^{60}\text{Co} \quad \gamma\text{線室温}$ $^{60}\text{Co} \quad \gamma\text{線室温}$
L-チロシン塩酸塩単結晶	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}\left(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\right)\text{COOH}$	$^{60}\text{Co} \quad \gamma\text{線室温}$

表 3 グルタミン酸を極低温で γ 線照射した後の温度変化



ルと異なった線が得られている¹²⁾。このシグナルは海老の殻に由来するものであるが、 $g=2.005$ の位置に鋭いシングレットが見える他に、まわりに数本の吸収が見られる(図1)。照射線量を変化させてもシングレットの大きさは線量に依存しておらず、スペクトルはかなり複雑な変化を示す。

海老の外殻はキチン質でできており、照射した海老に見られるスペクトルもキチン質の主成分であるN-アセチル-Dグルコサミンの粉末を照射した場合もこれと類似のシグナルが得られる¹³⁾。しかし、海老の照射の場合は、そ

表 4 照射および非照射の調理済み大野貝の肉を貯蔵^aした際同定される化合物¹⁰⁾

化 合 物	照射線量 (krad)		
	0 貯蔵期間 (12日)	450 (6日)	450 (12日)
ジメチルジスルフィド	+	+	+
ジメチルトリスルフィド			+
メチルエチルスルフィド			+
ジエチルジスルフィド			+
SO ₂	+		
CS ₂	+		
メチルエチルケトン	+	+	+
2-メチルフラン			+
酢酸メチル	+		
エチルベンゼン		+	
ベンゼン	+	+	+
ヘキセン			+
ヘキシン	+		
n-ヘプタン	+		+
ヘプチン		+	
n-オクタン	+		
メタノール		+	
エタノール	+	+	+
プロパノール		+	
3-メチルブタノール	+		
ブタン-2-オール	+		
CCl ₄			+
四塩化エタン			+
三塩化エタン			+
トリメチルアミン	+		

a 空気包装

b +=同定されたもの

れ以外の成分も複雑に関与しているようである。

シグナル強度の積分値は 1 から 3 kGy の範囲では、線量に依存して増加する。また、室温で 43 日間保存してもシグナル強度の減少は見られなかった¹⁴⁾。従ってこの線量範囲内及び保存期間内では、ESR シグナルから照射線量を測定することが可能である。但し、前述のように、スペクトルがいくつかのラジカル種の重ね合わせであり、分離できていないため、正確とは言いがたい。

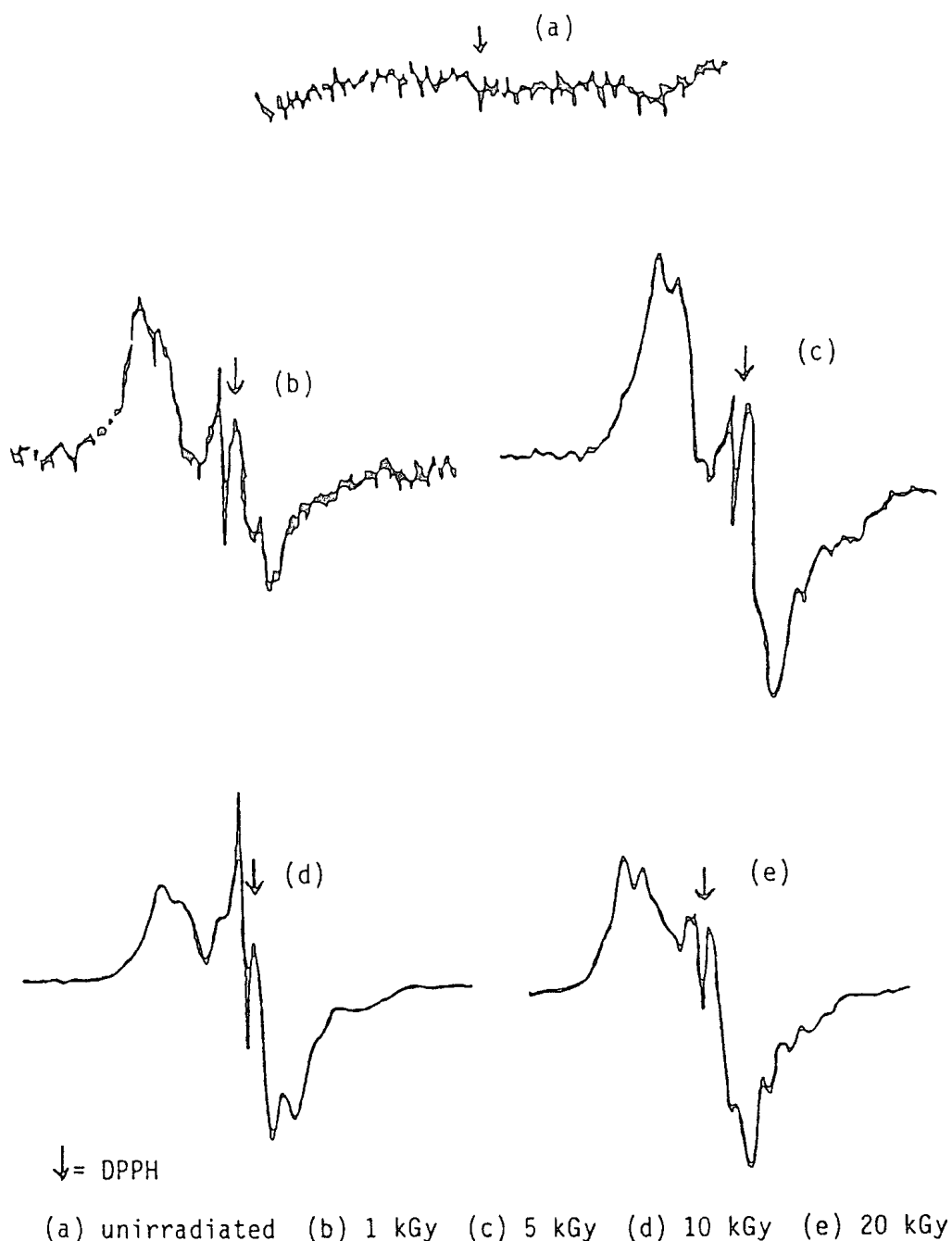


図 1 照射及び非照射海老のESRスペクトル¹²⁾

より精度を増す為には、個々のラジカルを同定して分離する必要があるだろう。

また海老の場合は、その種類によっても異なる結果が得られている¹⁵⁾。それがどのような理由によるのかということを知る為には、得られたシグナルがどのように活性種に由来するかをはっきりさせねばならない。この点を考えても、得られたスペクトルの同定が急務であることが感じられる。

貝の照射では、海老の場合よりもずっと強いシグナルが得られている。こ

れは CO₂ によるものであると報告されている¹⁶⁾。

5. 照射における問題点

放射線照射の結果生ずる食品中の化学変化は、基本的には以上のものであるとは言え、実際には多くの原因が影響し、複雑である。

先ず、食品自体が単一のものではなく、一般に多くの成分を含んでいる。従って、照射によって生ずる変化について、モデル系で得た結果をそのままあてはめることができず、正確な予測ができない。

照射線量も結果に影響を与える。生成物の種類や量は線量に比例的に依存しない。特に酸素は大きな影響を与え、照射初期と、酸素を全部消費してしまった後とでは、生ずる反応も自ずから異なってくる。

線量率も影響を与える。この為、 γ 線照射と高速電子線照射では、生成物に差が出る場合がある。

いずれにしても、はっきりしたことを述べる為には得られた ESR スペクトルがどのような活性種に由来するかを同定しなければならない。一般にタンパク質は照射によっていくつもの活性種を同時に生成する。微量成分を含めて、生成物をきちんと同定することが最もむずかしく、今後の課題であろう。

文 献

- 1) 小川真理子, 東京工芸大学女子短期大学部紀要『飯山論叢』, 第 8 巻第 1 号, p 115 (1991).
- 2) P. S. Elias, A. J. Cohen, Radiation Chemistry of Major Food Components, North-Holland Biomedical Press, p9, (1977).
- 3) I. G. Dragamoc, Z. D. Draganic, The Radiation Chemistry of Water, Academic Press, p133 (1971).
- 4) A. J. Swallow, Radiation Chemistry, Longman, p59 (1973).
- 5) 立花太郎編, 『新実験化学講座 7』, 丸善, p 590, (1975).
- 6) M. Ogawa, K. Ishigure, K. Oshima, Radiation Phys. Chem. Vol16, p281, (1980).
- 7) M. Ogawa, K. Ishigure, K. Oshima, Radiation Phys. Chem. Vol16, p289, (1980).
- 8) J. Schmidt, D. C. Boarg, Radiat. Res., Vol46, p36, (1971).
- 9) 小川真理子, 東京工芸大学女子短期大学部紀要『飯山論叢』, 第 10 巻第 2 号, p 113 (1992).
- 10) J. M. Mendelsohn, R. O. Brooke, Fd Technol., Vol22, p1162. (1968).
- 11) T. C. Yu, M. K. Landers, R. O. Sinnhuber, Fd Technol., Vol123, p224, (1969).

- 12) M. F. Desrosiers, J. Agric. Food Chem., Vol37, p96 (1989).
- 13) M. F. Desrosiers, J. Agric. Food Chem., Vol37, p112, (1989).
- 14) M. H. Stevenson, R. Gray, Spec. Publ. R Soc. Chem., Vol86,p80, (1990).
- 15) N. J. F. Dodd, A. J. Swallow, F. J. Ley, Radiat. Phys. Chem., Vol26, p451, (1985).
- 16) M. Geoffroy, H. J. Tochon-Danguy, Calcif. Tissue Int., Vol34, p99, (1982).