報 文

電子線照射によるかまぼこの貯蔵

北 村 禎 三*, 上 野 照 雄**

* 大阪府立公衆衛生学院栄養部

** 大阪府立放射線中央研究所

Preservation of Kamaboko by Electron Irradiation

Teizo Kitamura*, Teruo Ueno**

* Department of Nutrition Science, Public Health School of Osaka Prefecture,
Sumiyoshi-ku, Osaka

** Department of Applied Biology, Radiation Center of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka

J. Jap. Soc. Food and Nutr., 25 (5), 369~375 (1972)

The effect of electron irradiation on the preservation of steamed kamaboko (a kind of fish paste products) was studied over a range of doses from 300 to 1,000 krad. The steamed kamaboko used in the study contained 0.2 mg furylfuramide [2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)-acrylamide] per kg of the food as a food preservative. Steamed kamaboko was packed with cellophane and irradiated by a 5 MeV electrons from a linear accelerator at room temperature. The maximum ionization density in steamed kamaboko treated with the above electrons was observed at a depth of 7 mm from the surface. Therefore, it seemed that the electron irradiation by an energy of 5 MeV was suitable for sterilizing the surface.

From the results of organoleptic tests (odor, discoloration, mucilage and mould), and of determinations of bacterial number and acidity, 500 krad was selected as a suitable dose for the food preservation.

Retardation of spoilage and prolongation of storage life were observed on the irradiated kamaboko; the storage lives of the unirradiated one were 10 days at 8°C, 5 days at 20°C and 2 days at 28°C, but in the case of irradiation 25 days at 8°C, 10 days at 20°C and 4 days at 28°C, respectively.

(Received December 16, 1971)

わが国における食品の放射線照射, すなわち食品照射はまだ実用の段階に至っていないが, 新しい食品貯蔵法として食品工業上注目されている。食品照射については, 放射線による殺菌作用のほか, 放射線による食品成分の変化, さらに照射食品の安全性の問題についても研究が進められている¹⁾。

これまでの水産ねり製品の放射線貯蔵に関する研究は主として γ 線照射によるものである^{2)~4)}。しかし表層腐敗をする食品に対して, 放射線による食品成分の変化をできるだけ少なくし, かつ表層殺菌の効果をあげるためには, γ 線よりむしろ透過力の弱い電子線による照射が

有効であると考えられる。

したがって水産ねり製品特有の風味をできるだけ保持しながら表層殺菌を実施する目的で, 蒸しかまぼこに適した線量の電子線を照射し, 成分変化ならびに貯蔵性について検討したのでその結果を報告する。

実 験 方 法

1. 試 料

市販の蒸しかまぼこを用いた。蒸しかまぼこはセロファン紙で上部を簡単に被覆してあったので, 微生物による二次汚染と試料の乾燥を防ぐために殺菌したセロファ

ン紙で二重に包装した。試料の表面より内側に5mmないし7mmまでの層を外部、それより内側の部分を内部と称した。なお試料1kg当たり、食品保存料として0.2mgのフリルフラマイド[2-(2-furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide]が添加されていた。

2. 照射および貯蔵条件

大阪府立放射線中央研究所の線型加速器を用い、セロファン紙で二重包装した上記実験試料に5MeVの電子線を室温で照射した。試料の密度が水と等価と仮定し試料のごく表面における吸収線量が300 kradから1,000 kradまでとなるように照射を行なった。吸収線量の算出は次式にしたがった。

$$D = S \cdot i \cdot t / x \cdot y \times 10^5 \text{ rad}$$

ただし、D：試料の吸収線量

S：阻止能 (dE/dx) 5 MeV の場合は

2.0 MeV/g/cm² E：照射エネルギー

i：電流 (μA)

t：照射時間 (秒)

x：試料が1秒間に移動する距離 (cm)

y：電子線のスキャン幅 (30 cm)

この条件で照射した場合、試料の温度上昇および放射化は認められなかった。このように照射した試料（照射試料）と非照射試料を28°Cで78%湿度の恒温器内で1週間貯蔵した。なお8°C、20°Cの各温度における貯蔵状況についても検討した。

3. 還元糖の定量

還元糖はフェーリングレーマンショール法⁹⁾で定量し、ブドウ糖値として示した。この場合、試料5gを磨砕し、蒸留水で100 mlになるように調整した試料液を用いた。蔗糖を定量する際は、この試料液50 mlに0.1N塩酸15 mlを加え、沸騰水中で30分間、加水分解し中和した後、転化糖量を測定し蔗糖量を算出した。澱粉の定量の際は、試料液100 mlに25% HCl 10 mlを加え沸騰水上で150分間、加水分解し中和した後、全還元糖量を測定し、それより遊離還元糖量および転化糖量を差引き、澱粉量を算出した。

4. 窒素の定量

窒素はミクロケルダール法で定量した。試料10gに蒸留水20 mlを加えて磨砕した後、それを10,000 r.p.m. 10分間遠沈し、その上清に30%三塩化酢酸を加えて生ずる沈殿の窒素量を水溶性たん白態窒素量、その上清の窒素量を水溶性非たん白態窒素量とした。

5. 一般生菌数

二重平板培養法で計測した。試料10gに滅菌生理食塩水20 mlを加えて磨砕した後、1,500 r.p.m.で1分間遠沈し、その上清を菌液とした。この菌液を生理食塩水で10倍段階希釈を行ない、その1 mlをペトリ皿に入れ、一

般細菌用標準寒天培地（日水製）の約15 mlと混釈し冷却した。この平板に少量の同培地を重層して、37°C、48時間培養し、全集落を計測し、試料1g中の生菌数を算出した。

6. 滴定酸度

試料5gに蒸留水100 mlを加え、磨砕した後、それを0.1Nカセイソーダ標準液で滴定し、その滴定値で示した。

7. かたさ

試料のかたさをN・G・K型カードメーター（飯尾電機製）を用いて測定した。カードメーターのパネ部下端に200gの分銅を付け、さらにその先端にある感圧円板部に5mm×0.5mmの針を固定した。試料を厚さ10mmの輪切りにし、ピン全体が試料の切断面部に貫入するに要する荷重を測定した。測定は試料の内外部について各々6回実施し、その平均値をかたさとした。

8. 官能検査

照射直後および各温度で貯蔵した試料について、一定期間ごとに、臭いおよび外観（変色、粘質物およびかびの発生）を調べた。

9. 試料内部の吸収線量の測定

コバルトガラス線量計 (BL-Co-1.5, 15×6×1.5mm, Bausch-Lomb 社製) を用いて試料内部に吸収された電子線の吸収線量を測定した。そのためまず試料の表面が水平になるように整形し、線量計を試料表面に平行になるように試料内に挿入した。この試料に加速エネルギー5 MeV、吸収線量500 krad—水の電子線を照射した後、試料内より変色した線量計を取りだし、水、エタノール、エーテル、アセトンで洗滌し風乾して、400 mμの波長で吸収線量を比色定量した。検量線は各種線量の電子線を線量計に直接照射して作成した。

実験結果

1. 非照射試料の腐敗状況

まず非照射試料を分析すると、3.3%の澱粉、3.5%の蔗糖、1.6%の遊離還元糖が含まれていた。したがって試料は加糖かまばこであるといえる。

この非照射試料を28°Cで貯蔵して、その内外部の一般生菌数を観察した（図1）。貯蔵直前の試料中の菌数は内外部とも、比較的少ないが、試料外部の菌数が内部よりやや多い。しかし貯蔵の期間が長くなるにつれ、内外部の菌数は漸次増加し、とくに貯蔵24時間目より、外部の菌数は著しく増加した。したがって、試料は28°C貯蔵では著しい表層腐敗によって劣化すると考えられる。

2. 試料内各部の線量分布

電子線のように透過力の弱い荷電粒子を充分厚い物体に照射すると、入射粒子の全エネルギーは物体に吸収され

Table 1. Effects of electron irradiation with various doses on the odor and coloring of kamaboko

Dose krad	0	300	400	500	600	700	800	1,000
Irradiating odor	—	±	±	±	+	++	+++	++++
Coloration in the inner part	—	—	—	—	—	±	±	±

—, ±, +, or, ++++ : Not, Slight, Strong or Very strong

Fig. 1. Changes in total bacterial counts of unirradiated kamaboko stored at 28°C.

Fig. 2. Distribution of ionization density in kamaboko by 5 MeV electrons.

る⁹⁾。そこで試料に、5 MeV、吸収線量 500 krad—水の電子線を照射して、試料内部における吸収線量の分布を測定した(図2)。試料の厚さは 27 mm ないし 30 mm であるが、表面より内側に 7 mm の部位が最大の吸収線量を示し、10 mm 以上になると吸収線量は急激に減少した。27 mm の部位には電子線はまったく達しなかった。このようなことより 5 MeV のエネルギーをもつ電子線は表層照射に適するものと考えられた。

3. 適正線量の選定

1) 照射臭および変色 試料に 300 ないし 1,000 krad の電子線を照射し、照射臭発生の有無、変色状況を観察した(表1)。500 krad 以下の照射では、照射臭はほとんど感知できなかったが、600 krad では少し照射臭を感じ、700 krad 以上では著しい照射臭を感じた。600 krad 以下では試料の変色は観察できなかったが、700 krad 以上とくに 1,000 krad では試料の外部に顕著な褐変変化が認められた。かまぼこは生食する食品であるので、とくに外観、香気が重要視されている。したがって照射による品質劣化を起こさない 500 krad 以下の線量が適切と考えられた。

2) 一般生菌数 試料に 300 ないし 1,000 krad を照射し、直ちにその試料を貯蔵して、一般生菌数を計測した(図 3-a, 3-b)。ただしこの場合、試料の内外部の区別なく、試料全体を採取してその生菌数を計測した。

非照射試料を貯蔵すると、その生菌数は著しく増加した。一方照射試料を貯蔵した場合、照射による殺菌効果あるいは菌増殖の抑制効果は貯蔵の初期に現われた。貯蔵期間中、平均して菌数の少なかったのは 500 krad で照射した試料であった。

Fig. 3-a. Changes in total bacterial counts of kamaboko stored at 28°C after the irradiation of electrons at various doses.

Fig. 3-b. Changes in total bacterial counts of kamaboko stored at 28°C after the irradiation of electrons at various doses.

Fig. 5. Changes in hardness of peripheral part of kamaboko stored at 28°C after the irradiation of electrons at various doses.

3) 滴定酸度 試料の腐敗状況を知る一指標として、照射直後および4日間、6日間貯蔵した試料とくにその外部の滴定酸度を測定した(図4)。非照射試料を貯蔵すると、その酸度は著しく上昇した。しかし照射試料の場合、その酸度上昇はきわめて少なかった。とくに400 krad以上で照射すると、その試料の酸度は上昇せず、新鮮時の試料とはほぼ同一値を示した。

4) かたさ 照射および貯蔵によって、試料のかたさが変化するものと推察し、とくに試料の外部のかたさを測定した(図5)。照射によって試料が柔軟になること

Fig. 4. Changes in acidity of peripheral part of kamaboko stored at 28°C after the irradiation of electrons at various doses.

Fig. 6. Changes in acidity of kamaboko irradiated at a dose of 500 krad by electrons and unirradiated kamaboko stored at 28°C.

● : irradiated, ○ : unirradiated

が認められた。また貯蔵すると試料はかたくなる傾向があったが、500 krad以上で照射すると、貯蔵による試料のかたさの変動は比較的少なくなった。

5) 線量の決定 以上の結果から、照射によって試料の外観および香気に変化を与えず、貯蔵期間を延長する線量として500 kradが最も適当であると思われた。以後の貯蔵実験ではこの線量を用いることにした。

4. 500 krad 照射試料における諸変化

1) 試料内外部の滴定酸度 500 krad 照射試料と非照射試料を貯蔵し、両試料の内外部の滴定酸度の変化を

Fig. 7. Changes in reducing sugar of kamaboko stored at 28°C after the irradiation of electrons at 500 krad.

●: irradiated, ○: unirradiated

調べ、腐敗状況を検討した(図6)。非照射試料の内外部の酸度は、貯蔵期間が長くなるにつれて上昇した。とくに外部の酸度は内部の値より高く、酸度変化よりみても試料が表層腐敗して劣化することがわかる。

一方、貯蔵中にみられる照射試料の酸度は貯蔵前(新鮮時)の酸度とおおむね同じであった。したがって 500 krad 照射によって腐敗を抑制し、貯蔵期間を延長する効果が認められた。

2) 還元糖 照射試料を貯蔵し、試料中の還元糖量を測定した(図7)。照射すると試料中の還元糖量は増加した。また貯蔵中、両試料の還元糖量は貯蔵3日目ないし4日目で最高となり、以後減少した。

3) 水溶性窒素化合物 照射による成分変化を検討するために、照射試料を貯蔵し、水溶性たん白態窒素量お

Fig. 8. Changes in water soluble nitrogenous compounds of kamaboko stored at 28°C after the irradiation of electrons at 500 krad.

●: irradiated, ○: unirradiated

よび水溶性たん白態窒素量を測定した(図8)。貯蔵中、照射試料の水溶性たん白態窒素量は非照射試料の値より高く、水溶性たん白態窒素量については、逆に非照射試料の値より低いことが明らかとなった。

4) 外観および官能検査 500 krad 照射直後の試料を非照射の新鮮試料と比較すると外観的には何ら相違は認められなかった(表2)。しかし両試料を28°Cで貯蔵すると、試料の臭い、試料表面に発生するかび、粘質物および褐色斑点の状況に相違があった。

i) 臭い 非照射試料を貯蔵すると、2日目まで、新鮮時と同じ香気を保っていたが、3日目より徐々に腐敗臭を放ち、5日目より非常に強い酸味臭を呈した。一方照射試料の場合、4日目まで香気を保っていたが、5日目より照射臭が感じられ、6日目より劣悪な魚臭を発生

Table 2. Effects of electron irradiation on the spoilage of kamaboko stored at 28°C

Days stored	Unirradiated				Irradiated 500 krad			
	Odor	Mucilage	Mould	Brown spot	Odor	Mucilage	Mould	Brown spot
0	good	—	—	—	good	—	—	—
1	fair	±	—	—	good	—	—	—
2	fair	+	±	—	good	—	—	—
3	poor	++	+	—	fair	±	—	—
4	poor	+++	+	+	fair	+	—	—
5	very poor, acidy	+++	+++	+	poor	++	+	—
6	very poor, acidy	++++	+++	+	very poor, fishy	+++	+	—
7	very poor, acidy	++++	+++	++	very poor, fishy	+++	++	—

—, ±, +, or ++++ : Same as Table 1.

した。

ii) 粘質物 非照射試料の場合、貯蔵1日目より、透明粘質物が試料表面に少し生じ、3日目よりその量が多くなった。照射試料の場合、3日目より、透明粘質物が試料表面に少し認められた。

iii) かび 非照射試料の場合、かびは2日目より発生した。照射試料の場合は5日目より発生したが、繁殖の程度は非照射試料よりはるかに小さかった。

iv) 褐色斑点 非照射試料を貯蔵すると、4日目より試料の外部に褐色の斑点が現われた。しかしこの斑点は照射試料を貯蔵した場合、現われなかった。

以上の観察結果より、28°Cで貯蔵した非照射試料の可食期間は貯蔵2日間、500 krad 照射試料の場合は4日間と考えられる。

5) 貯蔵温度との関係 8°C、20°Cの各温度で貯蔵し、温度による貯蔵効果を可食期間の面より検討した。可食期間は官能検査により判定した。20°Cで貯蔵した場合、非照射試料の可食期間は5日間、照射試料の場合は10日間であった。8°Cで貯蔵した場合、非照射試料の可食期間は10日間、照射試料の場合は25日間であった。貯蔵温度を低くすると、照射の効果が貯蔵期間の延長となって現われたが、長期貯蔵の弊害として試料の乾燥は避けられなかった。

考 察

試料に用いた蒸しかまぼこはフリルフラマイド (0.2 mg/kg 試料) を含む加糖かまぼこであるが、貯蔵すると木俣⁷⁾が指摘している加糖かまぼこ型表層腐敗をして悪変した。したがって、この試料に電子線を照射し表層殺菌を試みた。照射による試料の放射化を避けるため10 MeV 以下の電子線の使用が勧められているが、英国で推奨されている5 MeV¹⁾で照射した。この場合、大部分の電子エネルギーは試料表面下10 mm までの部分に吸収された。試料の最高厚み部分は27ないし30 mm であるので、5 MeV 電子線の照射はこの実験目的に適していた。

表層腐敗しやすくまた生食するという試料の特性を考慮して、低線量照射⁹⁾による通常腐敗菌の減少を目標とし、官能検査、一般生菌数および滴定酸度の測定結果より、500 krad を試料の適正線量と定めた。かまぼこの香気は品質上の重要な要素であるが、600 krad 照射ですでに品質劣化を示す照射臭を感知した。また照射臭の発生のほか、試料の褐変化は線量の増加に伴い激しくなり、貯蔵するに伴い強くなる傾向があった。

600 krad 以上で照射した試料を貯蔵すると、貯蔵の初期において、菌数の顕著な減少が観察された。このような現象は、フリルフラマイド溶液で処理された魚肉塊

を γ 線照射した際でも認められており、食品保存料併用による貯蔵に対する相乗効果が指摘されている⁹⁾。フリルフラマイドの 0.5×10^{-4} M メタノール溶液を電子線照射した場合、500 krad でのフリルフラマイド残存率は84%、700 krad では73%であった¹⁰⁾。一方、 γ 線照射された微生物はフリルフラマイドに対する抵抗性を失うことが知られている¹¹⁾。これらのことより、フリルフラマイド添加試料を照射した場合にみられる貯蔵初期の菌数の減少は照射と保存料併用による殺菌増感効果の現われと推察される。

官能検査の結果、500 krad 照射による試料の品質劣化はほとんど感知できなかった。しかし試料成分の放射線による分解はこの低線量照射によっても観察された。すなわち500 krad 照射によって還元糖や水溶性非たん白態窒素化合物が生成され、さらに食品組織が軟化した。これらの現象は照射による澱粉の解重合と、それに伴う還元糖の生成¹²⁾および澱粉ゲルの粘度低下¹³⁾、さらにたん白質の放射線分解¹⁴⁾に関連したものと考えられる。なお、照射によってソーセージが軟化し¹⁵⁾、また照射肉を加工原料とした場合、結着性が低下すること¹⁶⁾もすでに報告されている。

500 krad 照射によって、試料の香気を害することなく、細菌数の増加を抑制することができ、試料の貯蔵期間を延長することができた。この場合、低温で貯蔵すると、さらに貯蔵期間を延長することが可能であった。しかし長期貯蔵をすると、試料が乾燥するので、その防止が必要である。また500 krad 照射試料の安全性については検討していないが、食品照射の実用化に際して、重要な課題であると思う。

要 約

放射線照射による、フリルフラマイドを含む水産ねり製品の表層殺菌を実施する目的で、蒸しかまぼこに電子線を照射して、その貯蔵性を検討した。

(1) 非照射の試料を28°Cで貯蔵すると表層腐敗した。すなわち貯蔵1日目より試料表面に粘質物を生じ2日目よりかび、3日目より腐敗臭、4日目より褐色斑点が発生した。

(2) 官能検査と一般生菌数および滴定酸度を測定した結果より、試料の通常腐敗菌の増殖を抑制し、試料特有の香気を保持しうる適正線量を500 krad と定めた。500 krad で照射した試料を28°Cで貯蔵すると、3日目より粘質物が生じ、5日目よりかびおよび腐敗臭が発生した。しかし褐色斑点は生じなかった。

(3) 官能検査(臭いおよび変色)の結果では、500 krad で照射した直後の試料は非照射試料と区別することができなかった。しかし照射によって、還元糖および

水溶性非たん白窒素化合物の生成，食品組織の軟化が観察された。

(4) 500 krad 照射によって，試料の可食期間を延長することが可能であった。その延長日数は 28°C の貯蔵で2日，20°C で5日，8°C で15日であり，食品に対する照射効果は低温貯蔵ほど，顕著に現われた。

終わりに臨み，電子線照射に御協力いただいた大阪府立放射線中央研究所の小島懋部長，線源課の諸氏に深謝いたします。また御指導いただいた大阪府立公衆衛生学院の八木明院長，ならびに実験に協力された西村早苗，谷野真澄，野口絹子の諸嬢に謝意を表わします。

文 献

- 1) 科学技術庁編：わが国における食品照射の現状と問題点，(1967)
- 2) 岡田郁之助，小坂部勇，菊地武昭，福島 清，山下久雄，佐々木正五，橋本一男，赤塚 盛，渡辺 渉：日水誌，20, 989 (1955)
- 3) 浦上智子，今井登美子：栄養と食糧，10, 145 (1957)
- 4) 浦上智子，今井登美子：栄養と食糧，11, 78 (1958)
- 5) 東大農芸化学教室編：実験農芸化学下，638 (1966)，朝倉書店（東京）
- 6) Trump, J. G. and Van de Graaff, R. J.: *J. Appl. Phys.*, 19, 599 (1948)
- 7) Kimata, M.: *Memoirs Coll. Agr. Kyoto Univ.*, 59, 68 (1951)
- 8) 藤巻正生：食衛誌，9, 337 (1968)
- 9) 河端俊治，小嶋秩夫，興津知明：食品照射，3, 31 (1968)
- 10) 上野照雄，北村禎三：未発表
- 11) 岡沢精茂，横島邦彦，松山 晃：日本農化大会講演集，76 (1970)
- 12) Wolfson, M. L.: *Adv. in Carbohydrate Chem.*, 16, 36 (1961)
- 13) Saini, V.: *J. Food Sci.*, 33, 136 (1968)
- 14) Liuzzo, J. A., Lagarde, S. C. and Novak, A. F.: *J. Agr. Food Chem.*, 17, 764 (1969)
- 15) Coleby, B.: *J. Sci. Food Agr.*, 13, 628 (1962)
- 16) 平野正男：食品照射，5, 94 (1970)

(昭和46年12月16日受理)