総

説

照射食品と検知方法

林

徹*

Identification of Irradiated Foods

TORU HAYASHI*

食品照射の研究が始って約 30 年が経ち、この間種々の照射食品が世界各国で許可されるようになり (表 1)、一部は実用化にまで致っている¹⁾。日本においても 1973 年に馬鈴薯の放射線照射が許可され、1973 年以来馬鈴薯のガンマー線照射が実用化され毎年 2 万トン前後が照射されている。しかし未だに照射馬鈴薯と非照射のものを識別する方法は確立されていない。照射食品の健全性が証明され、照射プラントの運営、線量測定、照射馬鈴薯の管理などが政府の厳重な監視下に行なわれている現在、照射食品を検知する必要はないようにも思われる。しかし、近い将来照射食品が各国で次々に実用され、それらが互いに輸出入される場合を考えると、個々の食品が照射されたものであるかどうかということを検知する何らかの手法を予め確立しておくことが必要であろう。以下本総説では、特にヨーロッパ各国で検討されている検知方法を中心に要約し紹介することにした。

照射食品の検知方法とは？

照射食品の検知方法は単に照射の有無を判別するだけでなく照射線量も推定できるものでなければならない。SCHUBERT²⁾ は理想的な検知方法の条件として次の 5 つをあげている。

- 方法が簡単、迅速で、必要な検体量も少量で、装置も複雑でない。
- 非照射の標準物質がなくても検知できる。即ち、測定する対象が照射食品に特異的なものである。
- できるだけ多くの食品に利用できる。

- 広範囲な照射線量に利用できる。
- 食品の照射線量の推定が可能である。

さらに照射後の貯蔵時間、貯蔵条件による影響を受けずに、どのような状態の試料でも検知できるものが望ましい。

従来検討されてきた照射食品を検知する手法は次のように分けられる。

(1) 照射生成物の定量

食品を照射すると、食品成分が分解して新たな化合物を生じたり、蛋白質が凝集する。これを分離、同定、定量することにより照射の有無を検知すると共に、場合によっては照射線量の推定も行なうものである。

(2) 機器分析による検知

照射食品を IR, UV, NMR, 偏光分析, 熱分析などにより分析すると、非照射食品とは異ったパターンが得られ、それを基に検知する方法。

ESR を用いて照射により生じたラジカルを測定する方法もある。

(3) 生理活性の測定

食品中の酵素を照射すると失活することがあるので、酵素活性を測定することによって照射、非照射の識別を行なう方法である。非照射の農産物に傷をつけるとやがて治癒するが、照射したのものにはそのような治癒力の低下する場合があるので、これを指標にすることもできる。

(4) その他

食品の包装資材の照射による変化を観察したり、食品に付着している微生物相の変化を調べることによって照

* 農林水産省食品総合研究所 (茨城県筑波郡谷田部町観音台 2-1-2)

National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries
2-1-2 Kannondai, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki-ken

表1 世界各国における照射食品の法的許可の現状

(1976年9月調査)¹⁾

品 目	許 可 国	照 射 目 的	放 射 線 の 種 類			線 量 (krad)	許 可 年 月 日
			⁶⁰ Co	¹³⁷ Cs	電子線		
馬 鈴 薯	ソ 連*	発 芽 防 止	+			10	1958年3月14日
	カ ナ ダ*	"	+		1MeV _{max}	30	1973年7月17日
	" *	"	+			10 _{max.}	1960年11月9日
	米 国*	"	+			15 _{max.}	1963年6月14日
	" *	"	+			5~10	1964年8月30日
	" *	"	+	+		5~10	1964年10月2日
	イスラエル*	"	+	+		5~15	1965年11月1日
	日 本*	"	+			15 _{max.}	1967年7月5日
	ス ペ イ ン*	"	+			15 _{max.}	1972年8月30日
	ハ ン ガ リ ーa)	"	+			5~15	1969年11月4日
	" c)	"	+			10	1969年12月23日
	" c)	"	+			15 _{max.}	1972年1月10日
	デ ン マ ー 国*	"	+			15 _{max.}	1973年3月5日
	オ ラ ン ダ*	"	+		10MeV 4MeV	15 _{max.}	1970年1月27日
	ブ ル ガ リ アa)	"	+			15 _{max.}	1970年3月23日
	" a)	"	+			10	1971年
	ウ ル ガ イ*	"	+				1972年4月30日
	フ ィ リ ピ ンb)	"	+				1970年6月23日
	フ ラ ン スb)	"	+			15 _{max.}	1972年9月13日
	イ タ リ ア*	"	+			7.5~15	1972年11月8日
玉 ね ぎ	西 独a)	"	+	+		7.5~15	1973年8月30日
	チ リ a)c)	"	+			15 _{max.}	1974年9月26日
に ん に く	カ ナ ダ*	発 芽 防 止	+			15 _{max.}	1974年10月31日
	ソ 連a)	"	+			6	1965年3月25日
	" *	"	+			6	1967年2月25日
	イスラエル*	"	+			10 _{max.}	1973年7月17日
	ス ペ イ ン*	"	+			8 _{max.}	1968年7月25日
	オ ラ ン ダa)	"	+			15 _{max.}	1971年
	" *	"	+			5 _{max.}	1971年2月5日
	" *	"	+			15 _{max.}	1975年6月9日
	ブ ル ガ リ アa)	"	+			15 _{max.}	1971年2月5日
	ハ ン ガ リ ーc)	"	+			10	1972年4月30日
	" d)	"	+			15 _{max.}	1973年3月5日
	タ イ *	"	+			6	1975年8月6日
に ん に く	イ タ リ ア*	"	+	+		10 _{max.}	1973年3月20日
	イ タ リ ア*	"	+			7.5~15	1973年8月30日
乾 燥 果 実	ブ ル ガ リ アa)	発 芽 防 止	+			10	1972年4月30日
	イ タ リ ア*	"	+	+		7.5~15	1973年8月30日
乾 燥 果 実	ソ 連*	虫 害 防 除	+			100	1966年2月15日
	ブ ル ガ リ アa)	"	+			100	1972年4月30日
生 鮮 果 実 お よ び 野 菜 類	ソ 連a)	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+			200~450	1964年7月11日
	ブ ル ガ リ アa) (トマト, もも, あんず, ぶどう, さくらんぼ)	"	+			250	1972年4月30日
マッシュルーム	オ ラ ン ダ*	発育阻止による貯蔵期間延長	+		4MeV	250 _{max.}	1969年10月23日
アスパラガス	オ ラ ン ダa)	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+			200 _{max.}	1969年5月7日
い ち ご	オ ラ ン ダa)	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+		4MeV	250 _{max.}	1969年5月7日
	ハ ン ガ リ ーc)	"	+				1973年3月5日
コ コ ア 豆	オ ラ ン ダa)	虫 害 防 除	+		4MeV	70 _{max.}	1969年5月7日

品 目	許 可 国	照 射 目 的	放 射 線 の 種 類			線 量 (krad)	許 可 年 月 日
			⁶⁰ Co	¹³⁷ Cs	電 子 線		
香辛料と調味料	オ ラ ン ダ ^{a)}	病原菌殺滅	+		4MeV	800~1000	1971 年 9 月 13 日
	ハ ン ガ リ ー ^{b)}	同上および完全殺菌	+			500	1974 年 4 月 2 日
	オ ラ ン ダ ^{c)}	病原菌殺滅	+		3MeV	1000	1974 年 10 月 4 日
(野菜つめ物 (Vegetable filling))	オ ラ ン ダ ^{a)} ^{c)}	病 原 菌 殺 滅	+			150	1974 年 10 月 4 日
き く ち さ (サラダ料理用)	オ ラ ン ダ ^{a)} ^{c)}	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+			100	1975 年 1 月 14 日
穀 類	ソ 連 [*]	虫 害 防 除	+			30	1959 年
	ブ ル ガ リ ア ^{a)}	〃	+			30	1972 年 4 月 30 日
小麦と小麦粉	米 国 [*]	虫 害 防 除	+		5MeV	20~50	1963 年 8 月 21 日
	〃 [*]	〃		+		20~50	1964 年 10 月 2 日
	〃 [*]	〃				20~50	1966 年 2 月 26 日
	カ ナ ダ [*]	〃	+			75max.	1969 年 2 月 25 日
包装した肉半製品	ソ 連 ^{a)}	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+			600~800	1964 年 7 月 11 日
内臓をとり包装した家禽肉	ソ 連 ^{a)}	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+			600	1966 年 7 月 4 日
	オ ラ ン ダ ^{a)}	〃	+			300max.	1971 年 12 月 31 日
	カ ナ ダ ^{c)}	サルモネラ菌殺滅	+			700max.	1973 年 6 月 20 日
半調理した肉製品 (プラスチック袋入り)	ソ 連 ^{a)}	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+			800	1967 年 2 月 1 日
え び	オ ラ ン ダ ^{a)}	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+		4MeV	50~100	1970 年 11 月 13 日
た ら 切 身	カ ナ ダ ^{c)}	低線量殺菌による貯蔵期間延長	+			150ma.	1973 年 10 月 2 日
乾燥した食品濃縮物	ソ 連 [*]	虫 害 防 除	+			70	1966 年 6 月 6 日
	ブ ル ガ リ ア ^{a)}	〃	+			100	1972 年 4 月 30 日
病 院 患 者 食	英 国	完 全 殺 菌	+			2500	1969 年 12 月 1 日
	オ ラ ン ダ (凍 結 食)	〃	+			2500min.	1969 年 11 月 27 日
	オ ラ ン ダ (生 鮮 缶 詰 食)	〃	+			2500min.	1972 年 3 月 8 日
	西 独	〃	+			2500~4500	1972 年 3 月 24 日

a) 試験・生産量を限定した試験許可

b) 5年間の仮許可 (1969 年の WHO 委員会の評価と関連していると思われる一筆者注)

c) 市場流通試験のための許可

* 無制限の許可

フランスで玉ねぎ、わけぎ、にんにく、西独で水蔵した魚、チェコスロバキアでは馬鈴薯、玉ねぎ、マッシュルーム、オランダでは調理して皮をむいた馬鈴薯の照射がいずれも申請中、また上表のほか照射食品用の包装材料も米国で許可されている。

射の有無を検知する試みもある。

個々の食品の検知方法

馬鈴薯

PENNER³⁻⁵⁾ は馬鈴薯を2つに切り5~8日間室温で高湿度下に保存した後にその切断面の組織を顕微鏡で観察した。その結果、非照射の馬鈴薯ではコルク層が形成され治癒現象が認められたが、照射馬鈴薯ではそのような現象は認められなかった。また化学薬剤、CIPCで発芽防止処理を行なった馬鈴薯では非照射馬鈴薯と同じ現象が観察された。さらに馬鈴薯を照射するとクロロゲン酸量の増大することが観察されている⁶⁾。しかし照射後貯蔵しておくでクロロゲン酸量は減少し、数週間後には非照射のものと差がなくなった。馬鈴薯中のクロロゲン酸量は馬鈴薯の品種および収穫時期により大きく影響されるので、クロロゲン酸の定量により照射、非照射の識別を行なう場合は非照射の標準試料が必要となる。

SHIRSAT と PENNER^{6,7)} は馬鈴薯を8krad および15krad 照射し22時間後の phenylalanine ammonialyase (PAL) の活性を測定した。Sieglind を用いて実験を行なった場合、照射線量と PAL 活性との間には直線関係が成り立ち、照射線量の増加に伴い PAL 活性が減少した(図1)。しかし PAL 活性は貯蔵期間、収穫後の経過時間、さらに馬鈴薯の大きさ等の影響を受け、クロロゲン酸定量の場合と同様、検知には非照射の標準試料が必要であった。

図1. 照射による馬鈴薯の PAL 活性の変化⁷⁾

●—●: 照射6日後
○—○: 照射6ヶ月後

SCHERZ⁸⁻¹⁰⁾ は馬鈴薯の電気伝導度を測定することにより照射馬鈴薯の検知を試みた。10 MeV の電子線を照射した馬鈴薯にペンシル状のスティール電極を挿入し20°Cで50 Hzの交流を流し、その時の電気伝導度を測定した。低線量領域では照射線量の増加に伴い電気伝導度は

図2. 照射線量と電気伝導度¹⁰⁾

馬鈴薯: Bintje
測定温度: 20°C
貯蔵温度: 15°C

図3. 照射線量と電気伝導度の低下¹⁰⁾

馬鈴薯: Sirtima
測定温度: 20°C
貯蔵温度: 10°C, 貯蔵期間: 3日間
 Δt : 電極挿入 t 秒後の電気伝導度
 Δ_{180} : 電極挿入 180 秒後の電気伝導度
(○): 0 krad, (△): 10 krad, (●): 20 krad
(□): 50 krad, (▽): 100 krad

低下した(図2)。さらに電極を馬鈴薯中に挿入した状態に保っておくと、非照射馬鈴薯の場合には挿入後1~2分間で急激な電気伝導度の低下が観察された。しかし照射線量の増加に伴いそのような電気伝導度の低下は減少した(図3)。電極挿入直後の電気伝導度は馬鈴薯の種類により大きく影響されたが、電極挿入後の経時的な電気伝導度の低下は馬鈴薯の種類の違いによる影響をあまり受けなかった。そこで SCHERZ は電極挿入直後と3分後の電気伝導度の差を指標として用いることを提案し、この指標を用いて照射線量を推測することができると報告している(表2)。さらに電気伝導度測定による検知は、照射後長期間貯蔵しても、発芽や収縮の起こらない限り可能であるので非常に有効な方法と思われる。

SCHERZ のこの結果は、ガンマー線照射した馬鈴薯に

表 2 電気伝導度測定による照射線量の推定¹¹⁾

試料	$\Delta t(0) - \Delta t(180)$ から推定した線量	$\Delta t(80) - \Delta t(180)$ から推定した線量	平均値	実 際 の 照射線量
1	3	8.5	4.2	5
2	3	2	2.5	10
3	15	17.5	16.2	20
4	80	80	80	100
5	0	0	0	0
6	11	13	12	5
7	23	18	23	10
8	36.5	22.5	29.5	20
9	40	65	52.5	50
10	60	100	80	100
11	4	2	3	5
12	90	90	90	100
13	31	16	23.5	20
14	0	0	0	0
15	9	17.5	13.2	10
16	2	0	1	5
17	6	4.5	5.2	10
18	40	27.5	33.7	50
19	0	0	0	0
20	0	0	0	0
21	6.5	20	13.2	5
22	11	22.5	17	10
23	0	0	0	0
24	6	4.5	5.2	5
25	17	16	16.5	10

馬 鈴 薯: Sieglinde

貯蔵温度: 20°C

貯蔵期間: 20 日間

測定温度: 20°C

対しても VAN DONGON¹¹⁾ らによって確認されている。林ら¹²⁾はスチール電極の他に炭素電極等を用いて馬鈴薯の電気伝導度を測定したが、測定結果は電極の種類による影響を受けなかった。さらに馬鈴薯を 0~20 krad 照射し、それらの電気伝導度を 50~50,000 Hz の種々の周波数において測定した結果、交流の周波数が照射馬鈴薯の検知の成否に大きな影響を及ぼすことがわかった(図 4)。50,000 Hz の場合は、照射と非照射試料間の差が最も小さく、ほとんど識別が困難であった。しかし 5,000 Hz で測定を行なった場合には、馬鈴薯の貯蔵条件が悪く、照射 2 週間後から馬鈴薯が収縮し始めたにもかかわらず、検知を容易に行なうことができた。

下村ら^{13,14)}は、ジベレリンおよびカイネチンで処理してから馬鈴薯の発芽の形態、組織変化を観察することにより照射馬鈴薯の検知が可能であると報告している。この他、食品成分の変化を指標とする方法、即ち酵素活性、糖、アミノ酸、アスコルビン酸等を測定する試みもあるが、照射試料と非照射試料の間に有意差はほとんど

認められず、仮に多少の差が生じても貯蔵条件、貯蔵期間等による影響の方が大きく、この方法は今のところ有効な方法とはなり得ていない¹⁵⁾。

穀類および澱粉

糖や澱粉を照射するとマロンアルデヒドやデオキシ化合物、カルボニル化合物が生成することは広く知られており^{16-18, 25, 26)}、これを照射検知の指標とする考えがある。

SCHERZ は種々の単糖類、蔗糖、澱粉、セルロースのそれぞれ 1% 溶液に電子線あるいは Co-60 ガンマー線を照射し、デオキシ化合物とマロンディアルデヒドが生成することを観察した¹⁹⁻²¹⁾。蔗糖、グルコース、セルロース、馬鈴薯澱粉を 0~5 Mrad 照射した場合、2-デオキシグルコース生成量と照射線量との間には相関関係が認められた(図 5)。

照射小麦のデオキシ化合物を定量するために、照射小麦を直接過ヨウ素酸で分解し生じたマロンアルデヒドを 2-Methylindole 反応により検出しようとしたが、ほとんどデオキシ化合物は検出されなかった。この原因は共存しているアミノ酸やペプチドと過ヨウ素酸分解で生じたマロンアルデヒドとが反応したことによる。そこでベ

図 5. 照射線量とデオキシ化合物生成量の関係²¹⁾

- A: 1%-蔗糖溶液
- B: 1%-グルコース溶液
- C: セルロース粉末
- D: 馬鈴薯澱粉粉末

50 Hz

x	y	z	0	1	2	4	5
A	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	++ ++	++ +++	+++ +++
B	10 20	+++ +++	+++ +++	+	++ ++	+	+++ +++
C	10 20	+++ +++	+++ +++		+	++ ++	++ ++
D	10 20	+++ +++	+++ +++				
E	10 20	+++ +++	+++ +++	+	++ ++	++ ++	++ ++
F	10 20	+++ +++	+++ +++				

5000 Hz

x	y	z	0	1	2	4	5
A	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	++ ++	++ ++	+++ +++
B	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	++ ++	++ ++	+++ +++
C	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	++ +	++ +	+++ +++
D	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ ++	+++ ++	+++ +++
E	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++
F	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++

++++: $P < 0.001$ ++: $0.001 \leq P < 0.01$ +: $0.01 \leq P < 0.05$ 無印: $P \geq 0.05$

x: パラメーター

y: 線量 (krad)

z: 貯蔵期間(週)

500 Hz

x	y	z	0	1	2	4	5
A	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+++ +++
B	10 20	+++ +++	+++ +++	++ ++	++ ++	++ ++	+++ +++
C	10 20	+++ +++	+++ +++	+++ +++	+	+	++ ++
D	10 20	+++ +++	+++ +++	++ ++			
E	10 20	+++ +++	+++ +++	++ ++	+	+	++ ++
F	10 20	+++ +++	+++ +++	+			

50000 Hz

x	y	z	0	1	2	4	5
A	10 20	+	++ +	+	+	+	++ +
B	10 20		+	++ ++			+++ +++
C	10 20	+	++ +	++ +	+	+	++ +
D	10 20	+	+++ +++	+++ +++			+++ +++
E	10 20	+	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ +
F	10 20	+	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	+++ +++

A: $\Delta 0 - \Delta 180$ B: $\Delta 90 - \Delta 180$ C: $\Delta 180 / \Delta 0$ D: $\Delta 180 / \Delta 90$ E: $(\Delta 0 - \Delta 180) / \Delta 180$ F: $(\Delta 90 - \Delta 180) / \Delta 180$ 図4 照射馬鈴薯の検知における種々の交流周波数およびパラメーターの比較¹²⁾ (t-検定による)

ーパークロマトグラフィ (PPC) でデオキシ化合物を分離し、それを濾紙上で過ヨウ素酸で分解した後、Thio-barbituric acid (TBA) により発色させてデオキシ糖を検出している。さらにそれを抽出、比色することにより100~200 krad 以上照射した試料の線量も推測することができる²²⁾。

小麦粉、コーンスターチ等炭水化物を多く含んでいる食品に放射線を照射した場合、線量とマロンアルデヒドの生成量との間にも相関関係が認められた^{22, 23, 27)}。しかしマロンアルデヒドは不安定であり、照射試料を貯蔵しておくとも蛋白質やアミノ酸と反応してその含有量が減少した²³⁾ (表3)。WINCHESTER²⁷⁾ は、コーンスターチを照射した際に生じるマロンアルデヒドをTCAを含むTABで発色させることにより、線量と532nmにおける吸光度との関係が原点を通る直線で表わされること(図6)、

およびそれに基づいて10krad以上の照射線量を推定できること(表4)を報告している。なお、この場合、非照射の標準試料は不必要であり、照射後3週間以内の試料に対して検知が可能である。

澱粉をNaBH₄で還元して、ガスクロマトグラフィー、(GLC)、マスマスペクトロメトリー (MS) で分析すると、照射試料 (5 Mrad) と非照射試料との間にパターンの大きな違いが見出された^{21, 22, 25)}。さらに薄層クロマトグラフィーにより照射生成物を純粋に単離するとω-ヒドロキシマルトールが同定された。この物質はデキストリン、澱粉、セルロース等の多糖類を照射した時にのみ生成されるもので、その生成量は照射線量の増加に伴い増大したが、加熱および照射後の貯蔵時間によって大きく影響された。

DESCHREIDER^{28, 29, 47)}によれば、照射により澱粉分子が

表 3 照射線量と食品のマロナルデヒド含量²⁸⁾

照射線量 (krad)	照射後 MAD 濃度 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)		
	0 日	8 日	30 日
小麦粉			
100	13	0	0
500	49	17	8
1000	67	23	20
5000	115	90	64
コーンスターチ			
100	22	10	0
500	58	24	8
1000	101	35	17
5000	323	122	46
粉乳			
100	51	38	30
500	95	104	87
1000	163	190	145
5000	544	399	272
オートフレーク			
100	7	0	0
500	20	0	0
1000	32	8	0
5000	53	25	19
あらびき小麦			
100	7	0	0
500	16	0	0
1000	24	0	0
5000	34	13	0
アップルジュース			
100	13	0	0
500	21	0	0
1000	40	0	0
5000	157	82	46

表 4 澱粉の照射線量の推定²⁷⁾

試料番号	A_{532}	推定線量 (krad)	照射線量 (krad)	最大誤差 (krad)
1	0.054	92 $\pm$ 6	90	8
2	0.030	51 $\pm$ 4	50	5
3	0.012	20 $\pm$ 2	20	2
4	0.000	0 $\rightarrow$ 2	10	10
5	0.012	20 $\pm$ 2	20	2
6	0.022	38 $\pm$ 4	40	6
7	0.032	55 $\pm$ 4	60	9
8	0.049	84 $\pm$ 4	90	10
9	0.039	65 $\pm$ 4	60	9
10	0.000	0 $\rightarrow$ 2	0	2
11	0.029	50 $\pm$ 4	50	4
12	0.049	84 $\pm$ 4	80	8
13	0.000	0 $\rightarrow$ 2	0	2
14	0.015	26 $\pm$ 2	30	6
15	0.046	79 $\pm$ 4	80	5
16	0.006	10 $\pm$ 2	10	2
17	0.061	104 $\pm$ 6	100	10
18	0.027	47 $\pm$ 4	50	7
19	0.039	67 $\pm$ 4	70	7
20	0.044	65 $\pm$ 4	70	9
21	0.021	37 $\pm$ 4	40	7
22	0.061	104 $\pm$ 6	100	10

図 6. 照射線量と 532 nm における吸光度
照射澱粉の場合²⁷⁾

切断され、それに伴い小麦粉の抽出物をアルコールに溶解した溶液の比濁度は線量と共に大きくなり、25 krad 以上照射した澱粉の検知が可能であった。さらに分光旋

光分析によっても 100 krad 以上照射した小麦粉を検知することができた。しかし示差熱分析により照射澱粉の検知を試みた場合は、1 Mrad 以上照射した試料に対してのみ有意差が認められた。

熱海ら²⁰⁾は米および小麦の発芽率、発芽伸長、根端の細胞分裂を観察することにより、照射試料の検知を試みた。発芽率は照射試料と非照射試料の間で差が認められなかった。発芽伸長は蒔種後の時間経過と共に有意差を生じた。根端の細胞分裂の形態異常を測定することによっても照射の有無の識別を行なうことができたが、長期間貯蔵して発芽能力を失った試料に対してはこれらの方法を適用することはできなかった。

肉

RADOLA^{31~34)}は牛肉および豚肉を 0°C にて 1 Mrad および 5 Mrad 照射し、薄層ゲル濾過によって分画すると、新しい画分が出現することを報告している。この画分は 1 Mrad 照射した試料よりも 5 Mrad 照射した試料において多く認められ、また非照射試料からは検出されなかった (図 7)。なおこの画分の R_M は 2.4 であり、他のどの画分よりも大きな値であった。即ち、肉中の他の蛋白質よりも大きな分子量の蛋白質が放射線照射により生成されたことになる。-30°C で肉を照射した場合には、0°C で照射した場合と比べてこの画分の生成量は

図7. Sephadex G-200 で薄層ゲル透過した照射牛肉のデンストグラム⁸⁴⁾

図8. 牛肉の薄層等電点電気泳動パターン⁸⁵⁾ (pH 3~10)

少なかった。この成分は試料の凍結融解を繰り返しても生成されず、放射線照射に特有のものであった。さらに RADOLA⁸⁵⁾ は照射肉を薄層等電点電気泳動により分析した。それによれば、pH 3~10 の領域で泳動を行なった

場合、非照射肉では 15~20 の画分に分かれるが、照射線量の増加に伴いその数が減少した(図8)。pH 5~8 の領域で泳動を行なった場合も同様の現象が観察された(図9)。さらに牛肉中のパーオキシダーゼを等電点電気泳動(pH3~10)により分析すると、非照射試料では5つのアイソザイムが検出されたが、照射線量の増加に伴い塩基性アイソザイムが減少して酸性アイソザイムが増加した⁸⁴⁾(図10)。

BUGYAKI と VAN DER STICHELEN^{86,87)} は澱粉ゲル電気泳動により照射牛肉の分析を行ない、RADOLA と同様の現象を観察している。特にミオグロビンに相当する画分の消滅は放射線照射に特有の現象である。

DRAWERT⁸⁸⁾ は牛肉中のオキシヘモグロビンとオキシミオロビンが 5 Mrad 照射した試料では破壊されることを観察した。また牛肉中の脂肪酸をガスクロマトグラフ

図9. 牛肉の薄層等電点泳動パターン⁸⁵⁾ (pH 5~8)

図10. 牛肉中のパーオキシダーゼの薄層等電点電気泳動パターン⁸⁴⁾ (pH 3~10)

ィー(GLC) で分析すると、照射により炭素数の多い脂肪酸から炭素数の少ない脂肪酸へと変換されていた³⁸⁾。馬肉の揮発成分を GLC を用いて分析することにより、0.5~5 Mrad 照射した試料を検出できるという報告もある³⁹⁾。

ALTMANN ら⁴⁰⁾は鶏肉を 0~5 Mrad 照射し、そのプロテアーゼ活性および核酸量の変化を調べた。プロテアーゼ活性は照射線量の増加と共に減少し、1 Mrad 照射した試料中の活性は非照射試料の 50% にまで減少していた。また照射により DNA が分解され、線量の増加に伴い RNA/DNA の比が増加した。しかし、この比は貯蔵中にも増加することが観察された。むしろ、低分子の RNA (s-RNA) と高分子の RNA (h-RNA) の比、s-RNA/h-RNA は照射線量に依存することが見い出され、その値は 4 週間貯蔵した後も変化しなかった (表 5)。

表 5 放射線照射による核酸の変化⁴⁰⁾

照射線量	sRNA/hRNA	RNA/DNA
0 Mrad	0.98	2.1
0.5	1.34	10.5
1	1.7	14.0
2	3.0	∞
5	3.6	∞
貯蔵期間		
0 週間	1.2	3.0
1	1.2	4.3
2	1.1	4.5
3	1.1	8.6
4	1.1	9.2

豚肉および鶏肉の SH 基を定量することによっても照射肉と非照射肉を識別することができる。STOCKHAUSEN^{41~43)}は蛋白質の SH 基と 6, 6'-dithiodinitrocinic acid が反応する際に遊離される thione の 344 nm における吸光度を測定することにより肉中の SH 基を定量した。0.1~2.5 Mrad の範囲では、照射された肉中の SH 基の数 $[-SH]$ と非照射肉中の SH 基の数 $[-SH]$ の比、 $[-SH]/[-SH]$ は照射線量の増加に伴い減少した (図 11)。この照射による SH 基の消滅は非可逆的であり、照射後肉を -18°C にて 1 カ月間貯蔵しても SH 基の量は変化しなかった。

たまご

STRACHEE⁴⁴⁾は 1 Mrad 照射した卵を ESR を用いて分析したが、空気中で照射した場合も窒素中で照射した場合も検知し得るほどのフリーラジカルの増加は認められなかった。食品を乾燥すると、たとえ低温下で処理し

図 11. 豚肉の SH 基に及ぼす照射の影響⁴¹⁾

ても一般に 5×10^7 spins/g のフリーラジカルが生じるので、照射によって生じたスピンと乾燥によって生じたスピンを区別することは不可能であった。

MAES⁴⁵⁾は凍結下 (-35°C) で 0, 0.5, 1 Mrad 照射した卵の示差熱分析を行なった。その結果、照射線量の増加に伴い示差曲線のピークの面積が減少した。このことより照射によって卵に対する水の結合が弱くなることが示唆される。

BUGYAKI^{37, 46)}らは免疫電気泳動法を用いて照射卵の検知を試みたが照射卵と非照射卵の識別を行なうことはできなかった。さらに彼らは室温で照射した卵の澱粉ゲル電気泳動を行ない、照射試料と非照射試料の泳動パター

ンに差異の生ずることを発見した³⁶⁾。しかし凍結下で照射した場合には、照射 (0.5~1 Mrad) による影響よりも凍結による影響の方が大きく、この方法により照射卵をうまく検知することは不可能であった³⁷⁾。

DESCHREIDER^{47, 48)} は卵を -20°C の凍結下で 0.5 あるいは 1Mrad の Co-60 ガンマー線を照射し、種々の分析方法を用いてその検知を試みた。その結果、比濁分析、紫外部および可視部における分光分析によって明確に照射試料と非照射試料を識別することはできなかった。しかし赤外線分析は有効であり、照射後 -20°C で 1 年間貯蔵した卵を用いても検知が可能であった。卵から抽出したカロチノイドと脂質をヘキサンに溶解させ、分光分光分析を行なうと、 (α) λ 値は非照射試料では正の値であったのに対し、0.5 Mrad 照射した試料では負の値となり、1 Mrad 照射した試料ではさらにその傾向が大きくなった。DRAWERT³⁸⁾ は 0.5 Mrad および 1Mrad 照射した卵粉末のルテインと脂質を分析した。その結果、ルテインの可視部吸収は線量の増加に伴い小さくなった。即ち、0.5 Mrad 照射試料では未照射試料の 1/2、1 Mrad 照射試料では 1/3 になった。また GLC を用いて分析した場合、照射に伴いヘキサナールの量が増加し、1 Mrad 照射試料では非照射試料の 5 倍の量のヘキサナールが検出された。

魚

照射した魚粉 (1 Mrad) を、ESR を用いて非照射試料と識別することは困難である。その理由は温和な条件下で魚粉を乾燥してもフリーラジカルを生じるからである⁴⁴⁾。0.5 Mrad および 1 Mrad 照射したタラを澱粉ゲル電気泳動により分析すると、多少の差が照射試料と非照射試料の間で生じたが、その差は大きくなく、照射タラの検知に用いることができるようなものではなかった^{36, 37, 47)}。免疫電気泳動を行なった場合には、照射試料と非照射試料との間で違いは認められなかった³⁶⁾。

DESCHREIDER⁴⁹⁾ は 0.5 Mrad 以下の線量を照射したタラの赤外吸収や分光分光分析により検知を試みたが、非照射試料と識別することはできなかった。さらにエビについても同様の実験を行ない、100 krad 以上の線量を照射した場合、 3.40μ の吸収の減少と 3.43μ の吸収の消滅を観察した。

EHLERMANN^{50, 51)} によれば、魚に交流を流しその電気抵抗を測定することにより照射魚と非照射魚の識別を行なうことができる。魚の 1kHz および 16kHz における電気抵抗をそれぞれ Z (1), Z (16) とすると、 $Q (1, 16) = \{Z (1) - Z (16)\} / Z (16) \times 100$ で表わされる Q (1,

16) を指標として用いることにより 200 krad 以上の線量を照射した魚の検知を行なうことができる。しかし、この方法は統計的に判断がなされるものであり、最低 10~20 の試料を測定してはじめて検知を行なうことができる。

熱湯処理し皮をむいたエビをガンマー線照射し、その蛋白質の電気泳動パターンを調べると、照射線量の増加に伴い、いくつかのバンドの消長が観察された。これらのバンドの消長に基づいて、照射の有無だけでなく照射線量の推測も行なうことができた⁵²⁾。

VAN SPREEKENS⁵³⁾ は魚とエビに生育している微生物の同定、菌数測定を行なうことにより、照射した魚やエビの検知が可能であると報告している。予め PVC フィルムで包装した試料を照射して $3\sim 4^{\circ}\text{C}$ で数日間貯蔵した後、生存している微生物を非照射のものと比較すると、非照射の試料中には *Pseudomonas putrefocens*, *Photobacterium* spp. (魚), *Alteromonas* spp. (エビ) をはじめとする何種類かの菌が生育しているが、これらの微生物は 100 krad のガンマー線を照射すると死滅し、*Moraxella* 型の微生物のみが残存する。このように試料中に生育している微生物相を比較することにより照射食品の検知を行なうことができる。

脂質

脂質のみを対象として照射することはないが、肉等多量の脂肪を含む食品の検知を行なう場合、脂質の分析を行なうことは有効である。

脂肪に放射線を照射するとフリーラジカルが生成する。種々の油脂に Co-60 ガンマー線を 2 Mrad 照射し、ESR を用いて分析することによりフリーラジカルを検知することができたが、このフリーラジカルの半減期は 15 日であり、照射後数週間以内でないと検出することができなかった⁵⁴⁾。

DRAWERT⁵⁵⁾ は 6 Mrad 照射した羊、豚、牛の脂肪から GLC と MS を用いて約 60 種類の炭化水素、ケトン、アルコールと約 30 種類の遊離の脂肪酸を検出した。さらにトリグリセリド、脂肪酸メチルエステル、植物性油脂を 0.5~6 Mrad 照射した場合も同様に、炭化水素、ケトン、アルコールが生成された^{56, 57)}。これらの化合物の大部分は、非照射のトリグリセリドや脂肪を加熱 (170°C , 24 時間) した時に生成するものと同じである。しかし不飽和脂肪酸を含んでいる場合には、加熱により環状不飽和炭化水素が生成するが、照射した試料からは環状不飽和炭化水素は検出されなかった⁵⁶⁾。また DRAWERT⁵⁸⁾ は 6 Mrad 照射した豚脂から 9-oxo-nonanic

acid を検出しているが、この物質は非照射試料からは検出されなかった。

БЕКЕ^{66,66)} は遊離の脂肪酸に Co-60 ガンマー線を 6 Mrad 照射し、GLC を用いて分析した結果、照射により脂肪酸よりも炭素数の 1 つ少ないアルカンが生成されることを発見した。同様の研究は NAWAR らによっても行なわれている。トリグリセリド^{69,80)} に 6 Mrad のガンマー線を照射し、GLC および MS を用いて分析すると、飽和脂肪酸のグリセリドの場合には炭素数の 1 つ少ないアルカンと炭素数の 2 つ少ないアルケンが、不飽和脂肪酸のトリグリセリドでは炭素数の 1 つ少ないアルケンと炭素数の 2 つ少ないジエンが検出された。それ以外にも脂肪酸と同じ炭素数のアルデヒド等が生成した。同様の化合物は魚油、植物油脂、牛脂、豚脂を照射した場合にも検出された⁶¹⁻⁶⁸⁾ (表 6)。これらの化合物は非照

表 6 天然油中の主な脂肪酸の放射線照射生成物⁶⁹⁾

油 脂	主要脂肪酸	照 射 生 成 物	
		主要炭化水素	主要アルデヒド
	炭素数	炭素数	炭素数
サフラワー油	18:2	17:2, 16:3	18:2
水添したサフラワー油	18:0	17:0, 16:1	18:0
オリーブ油	18:1	17:1, 16:2	18:1
サバの油	16:0	15:0, 14:1	16:0
ココナツ油	12:0	11:0, 10:1	12:0
豚 脂	18:1	17:1, 16:2	18:1

射試料からは検出されていない。牛脂および豚脂に Co-60 ガンマー線を 0.5~6 Mrad 照射し、その揮発成分を GLC と MS を用いて分析した結果、*n*-アルカン、*n*-アルケン、アルカジエンが検出された。特に、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、ペンタデカン、ヘプタデカン、ヘプタデセン、ヘキサデカジエンの 6 種類の炭化水素が多く検出された^{69,68,64)}。未照射の豚肉を加熱してもこの 6 種類の炭化水素は検出されなかった。また、これらの炭化水素の生成量は照射線量および照射温度の影響を受け、照射線量の増加に伴い生成量も増加した(図12)。しかし水分含量および空気の有無はそれらの化合物の生成量にあまり影響を及ぼさなかった。特に豚肉では、ヘプタデセンおよびヘキサデカジエンが多量に生じ、0.1 Mrad という低線量を照射した試料中においても検出された⁶⁴⁾。この現象は豚脂の主成分がオレイン酸であることによる。

果 実

0.2 Mrad 照射したリンゴとバナナの香気成分を GLC

図 12. 照射豚肉中における Heptadecene と Hexadecadiene の生成⁸⁴⁾

により分析すると、照射により遊離のアミノ酸の増加することがわかった⁸⁸⁾。リンゴの場合にはグルタミン酸、イソロイシン、バリン、アラニンが、バナナの場合にはヒスチジン、グルタミン酸、アスパラギン酸が増加した。これらの化合物を定量することにより照射食品を検知することができる。

TAMMINGA^{87,68)} はいちごに生育している微生物の消長を調べることにより照射いちごの検知を試みた。非照射試料に付着しているグラム陰性の桿菌は照射により線量の増大と共にその生存数が減少し、200 krad 以上照射するとほぼ死滅した。特に *Enterobacteriaceae* と *Pseudomonas* は放射線照射に敏感に感応し、それらの生菌数は激減した。その結果、放射線感受性の高いこれら 2 種類の微生物数が多く、かつ放射線感受性の低い酵母の生菌数が少ない場合はそのいちごは照射されていない可能性が高い。その逆にそれら 2 種類の微生物の生菌数が少なく酵母の割合が高ければ照射されたいちごである可能性が高い。しかし、温室で栽培されたいちごは最初からあまり微生物による汚染を受けていないのでこの方法によるそのようないちごの検知は困難であろう。さらに、照射後試料が再汚染された場合はこの方法による検知は不可能である。

SCHUBERT⁶⁹⁾ は GLC および MS を用いていちごの揮発成分を分析した結果、1.5 Mrad 照射した試料中には非照射試料からは検出されない 8 つの成分が存在することを発見した。さらにカルボニル化合物の生成量は線量と共に増加し、0.1~1 Mrad の範囲では生成量は照射線量に比例することを見出した。

その他

未照射のマッシュルームから切り取った切片を固体培地で生育させると、6日後には新しい菌糸を生ずるが、250 krad 照射したマッシュルームを用いた場合にはこのような細胞の増殖は観察されなかった^{70,74)}。さらにマッシュルームの切片を 0.1%-TTC 溶液に 24 時間浸漬すると非照射試料では赤色、250 krad 照射した試料では褐色に着色した⁷¹⁾。

0.5~5 Mrad 照射したパプリカ⁷²⁾を ESR を用いて分析すると線量の増加に伴いラジカル量も増加した。しかし照射後 3 カ月経つと非照射試料と照射試料の間のラジカル量の差がなくなった。またラジカル生成量およびその安定性はパプリカの水分含量に大きく左右された。

食品がプラスチックなどで包装された状態で照射された場合に、包装材料を分析して食品の照射の有無を判断する方法も検討されている。ポリエチレン、ポリプロピレン等^{54,75)}に 2 Mrad の放射線を照射し、それを ESR を用いて分析するとラジカル量の増大がみられた。しかし照射条件、照射後の貯蔵条件によりラジカル量は変化するので、プラスチック容器のラジカル量を測定することにより正確な線量を知ることは困難であろう。さらに近赤外あるいは赤外領域のスペクトルを調べることによって照射プラスチックを検知する試みもある^{49,78)}。

ま と め

(1) 照射食品を非照射のものと識別、検知する試みが多数なされている中でも、食品中の特定成分を検出、定量することにより識別を行なおうとする研究が最も広く試みられている。この場合、特定成分が非照射食品中にも存在する物質であれば、放射線照射以外にも栽培条件、収穫時期、生産条件、貯蔵条件等の様々な要因がからみあい正確な判断を行なうことができない。従って、非照射試料には存在せず照射処理によってのみ生成されるような化合物を定量することにより、はじめて照射食品の検知は可能となる。勿論この化合物は凍結、乾燥、加熱等によって生成されないものでなければならない。この意味から、マロンアルデヒドおよびデオキシ化合物は照射澱粉を検出する手段としては非常に有効である。またそれら化合物を定量することにより、照射線量も正確に推定することができる。また油脂を多量に含む食品では、ガスクロマトグラフィーおよびマススペクトロメトリーを用いて照射処理に特有な炭化水素を定量することにより、照射線量を推定することができる。いずれの場合も、照射線量と生成量との関係は原点を通る直線で

表わすことができ、非照射の標準物質がなくても照射食品の検知を行なうことができる。肉、魚など蛋白質を多量に含む食品においては、ゲル泳過や電気泳動により蛋白質の凝集物を検出する方法が最も容易である。さらに肉の場合は核酸の変化および SH 基の分解を観察することによっても検知を行なうことができる。果実の場合はアミノ酸、揮発性成分等をガスクロマトグラフィーを用いて分析すればよい。

(2) 赤外部、紫外部、可視部における吸収スペクトルを測定することによって卵、プラスチック包装材、エビ等の検知を行なうことができるが、他の多くの食品に対しては有効な方法ではない。分光旋光分析、比濁分析、示差熱分析も一般的に有効な検知手段ではない。ただし小麦粉に対しては分光旋光分析と比濁分析は有効であり、卵に対して示差熱分析を用いることができる。照射馬鈴薯の場合には電気伝導度の測定が最も有効であり、数 krad~100 krad の照射線量を推定することができる。さらに電気抵抗を測定することにより照射魚の検知を行なうこともできる。放射線照射により生成するフリーラジカルを ESR により検出しようとする試みはあらゆる食品に対して行なわれているが、肉など水分含量の高い食品では生成したラジカルが不安定で直ちに消滅するため、水分含量の低い脂肪やプラスチック包装材においてのみ ESR による検知を行なうことができる。その場合でも照射後の時間の経過に伴いラジカル量は減少する。またフリーラジカルは照射以外の処理、即ち凍結や乾燥によっても生成する。

(3) 馬鈴薯の PAL 活性や鶏肉のプロテアーゼ活性を測定して照射食品の検知を行なうことができるが、一般に酵素活性は照射以外の要因によっても影響を受けるので、酵素活性測定はあまり良い検知方法ではない。馬鈴薯に傷をつけその治癒力を観察することにより容易に照射馬鈴薯を検知することができる。マッシュルームを照射すると菌糸生成能が消滅する。穀物の発芽状態を観察することも有効な方法である。

(4) 肉、いちご等に生育している微生物を同定し、放射線に対する耐性の低い微生物と高い微生物の割合を比較することにより照射処理の有無を判断することができる。この方法は他の食品にも応用できるものと思われる。ただし照射後の再汚染を防止する必要がある。

おわりに

馬鈴薯、肉、澱粉をはじめいくつかの照射食品に対して正確に線量までも推定できる方法がいくつか報告されている。しかし食品自体は複雑な系であり、あるものは

生命活動を維持しているために光, 温度, 湿度, 時間など種々の外部要因により影響を受けやすい。従って, 照射検出に関して常に一定の再現性のある実験結果を得ることは必ずしも可能ではない。現在のところ, 報告されているいくつかの方法を組み合わせ検知を行ない, その結果を総合的に判断して照射処理の有無を結論せざるを得ない。また現在報告されている検知方法において, 検知可能な最低線量領域が実際に許可されている線量よりも高い場合が多い。今後はもっと低い実用線量を照射した食品に対しても, 検知が可能な方法および現在まだ良い方法の見つかっていないタマネギ等に対する検知方法を早く開発する必要があるだろう。

照射馬鈴薯の出現により春先の馬鈴薯の価格高騰はここ数年完全に抑えられている。馬鈴薯に続いてタマネギ, 小麦, カマボコ等, 我々の生活に係わり深い食品についても放射線処理が許可され, より安全確実な食品保存技術が確立されることを願いながら本総説を終りたいと思う。

文 献

- 1) 松山 晃: 原子力工業, **23** (5), 22 (1977).
- 2) SCHUBERT, J. and ESTERBAUER, H.: International Colloquium, The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 75.
- 3) PENNER, H.: Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 67.
- 4) PENNER, H.: *Z. Lebensm. unters. Forsch.*, **144**, 99 (1970).
- 5) PENNER, H.: International Colloquium, The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 231.
- 6) PENNER, H. and HARTMUT, F.: *Z. Lebensm. unters. Forsch.*, **150**, 84 (1972).
- 7) SHIRSAT, S. and PENNER, H.: *Z. Lebensm. unters. Forsch.*, **151**, 167 (1973).
- 8) SCHERZ, H.: Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 13.
- 9) SCHERZ, H.: EUR 4953, Euratom (1973).
- 10) SCHERZ, H.: International Colloquium, The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 193.
- 11) VAN DONGEN, R., ONDERDELINDEN, D. and STRACKEE, L.: International Colloquium, The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 203.
- 12) 林 徹・エーラーマン: 食品照射, (投稿中)
- 13) 下村裕子・栗山悦子・高居百合子: 食衛誌, **13**, 531 (1972).
- 14) 下村裕子・栗山悦子・高居百合子: 食衛誌, **13**, 536 (1972).
- 15) 食品照射研究運営会議編: 放射線照射によるばれいしょの発芽防止に関する研究成果報告 p. 305 (1971).
- 16) BERGER, P.G. and LEBE, L.S.: *Die Staerke*, **21**, 205 (1969).
- 17) KAWASAKI, S. and NAMIKI, M.: *Carbohydr. Res.*, **26**, 252 (1973).
- 18) SCHUBERT, J. and SANDERS, E.B.: *Nature New Biology*, **233**, 199 (1971).
- 19) SCHERZ, H.: *Radiat. Res.*, **43**, 12 (1970).
- 20) SCHERZ, H.: *Nature*, **219**, 611 (1968).
- 21) SCHERZ, H.: International Colloquium, The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 169.
- 22) SCHERZ, H.: Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 27.
- 23) SCHERZ, H.: *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, **1**, 103 (1972).
- 24) SCHERZ, H.: *Die Staerke*, **27**, 46 (1975).
- 25) BERGER, P.G., WOODHAUSE, D.R., and LEBE, L.S.: *Die Staerke*, **24**, 15 (1972).
- 26) SCHERZ, H.: *Die Staerke*, **23**, 259 (1971).
- 27) WINCHESTER, R.V.: *Die Staerke*, **25**, 230 (1973).
- 28) DESCHREIDER, A.R.: EUR 4417f, Euratom (1970).
- 29) DESCHREIDER, A.R.: *Lebensm. Wiss. und Technol.*, **2**, 90 (1969).
- 30) 熱海智子・俣野景典: 食品照射, **8**, 1 (1973).
- 31) RADOLA, B.J.: *Kaeltechnik-Klimatisierung*, **21**, 323 (1969).
- 32) RADOLA, B.J.: Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 37.
- 33) RADOLA, B.J.: EUR 4618 e, Euratom (1971).
- 34) RADOLA, B.J.: International Colloquium, The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973 p. 27.
- 35) RADOLA, B.J.: Colloquium on the Identification of Irradiated Food Stuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 73.
- 36) BUGYAKI, L. and VAN DER STICHELEN ROGIER, M.: Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 97.
- 37) BUGYAKI, L. and VAN DER STICHELEN ROGIER, M.: EUR 4878f, Euratom (1973).
- 38) DRAWERT, F., EMBERGER, R., WESTPFAL, N., ROLLE, K. and TRESSEL, R.: EUR 4617d, Euratom (1971).
- 39) HILLS, P.R. and SMITH, A.H.: AERE-R 5461 (1967).

- 40) ALTMANN, H., KLEIN, W. and DOLEJA, I.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 61.
- 41) STOCKHAUSEN, K. and BOEGL, W.: Food Preservation by Irradiation, vol. 1, (IAEA), p. 421 (1978).
- 42) STOCKHAUSEN, K., BOEGL, W. and WEISE, H.P.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **167**, 256 (1978).
- 43) STOCKHAUSEN, K., BOEGL, W. and WEISE, H.P.: *Atomkernenergie*, **31**, 184 (1978).
- 44) STRACKEE, L.: National Institute of Public Health Utrecht Bilthoven-Report, No. 84, (1918).
- 45) MAES, E.: Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 119.
- 46) BRILAUX, P., BUGYAKI, L., CLAES, F., LAFONTAINE, A. and VAN DER STICHELEN ROGIER, M.: *Atompraxis*, **16**, Heft 6 (1970).
- 47) DESCHREIDER, A.R.: Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 105.
- 48) DESCHREIDER, A.R. and VIGNERON, J.M.: EUR 4828 f, Euratom (1972).
- 49) DESCHREIDER, A.R. and VIGNERON, J.M.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 17.
- 50) EHLMANN, D.: BEL-Berichte (1973).
- 51) EHLMANN, D.: *J. Food Sci.*, **37**, 501 (1972).
- 52) ADRIAANSE, A.: *J. Sci. Food Agric.*, **22**, 498 (1971).
- 53) VAN SPREEKENS, K.J.A. and TOEPOEL, L.: Food Preservation by Irradiation, vol. 2, (IAEA), p. 157 (1978).
- 54) ONDERDELINDEN, D. and STRACKEE, L.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 127.
- 55) DRAWERT, F., TRESSEL, R. and BECK, B.: Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs, Luxembourg, October 27, 1970, p. 59.
- 56) BECK, B.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 99.
- 57) DRAWERT, F.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 109.
- 58) DRAWERT, F. and BECK, B.: *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, **1**, 110 (1972).
- 59) NAWAR, W.W.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 177.
- 60) DUBRAVCIC, M.F. and NAWAR, W.W.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **45**, 656 (1968).
- 61) DUBRAVCIC, M.F. and NAWAR, W.W.: *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 639 (1969).
- 62) KAVALAM, J.P. and NAWAR, W.W.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 387 (1969).
- 63) CHAMPAGNE, J.R. and NAWAR, W.W.: *J. Food Sci.*, **34**, 335 (1969).
- 64) NAWAR, W.W. and BALBONI, J.J.: *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, **53**, 726 (1970).
- 65) BEKE, H., TOBBACK, P.P. and MAES, E.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 141.
- 66) BEKE, H., TOBBACK, P.P. and MAES, E.: *Lebensm. Wiss. und Technol.*, **7**, 291 (1974).
- 67) TAMMINGA, S.K., BEUMER, R.R., VAN KOOIJ, J. G. and KAMPelmacher, E.A.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 279.
- 68) TAMMINGA, S.K., BEUMER, R.R. and KAMPelmacher, E.H.: Food Preservation by Irradiation, Vol. 2, (IAEA), p. 171 (1978).
- 69) SCHUBERT, J., SANDERS, E.B., PAN, S.F. and WALD, N.: *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 684 (1973).
- 70) BUGYAKI, L.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 245.
- 71) MUENZNER, R.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 249.
- 72) BECZNER, J., WATTERICH, A. BUDA, B. and KISS, I.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 255.
- 73) DESCHREIDER, A.R. and VIGNERON, J.M.: International Colloquium. The Identification of Irradiated Foodstuffs, Karlsruhe, 24-25 October, 1973, p. 237.
- 74) BUGYAKI, L. and HEINEMANN, P.: *Atomkernenergie*, **19**, 261 (1973).
- 75) ONDERDELINGEN, D. and STRACKEE, L.: EUR 4920 e, Euratom (1973).

(昭和54年9月3日受理)