

食品辐射加工技术开发近况

朱维和

(中国科学技术情报研究所重庆分所)

一、概况

食品辐射加工(或称辐射保藏食品)是用 γ 射线或高能电子射线辐照食品,以延长食品的保藏期,提高卫生安全性的方法。它是一种新的食品加工技术。世界各国对这种新技术的研究开发已有30年以上的历史,积累了很多研究成果,现正在逐渐向实用化阶段过渡。

辐射保藏食品是对付世界人口急增,防止食物收获后损失的合理手段;亦是减少化学添加剂的使用,代替能耗大的冷冻等的物理保藏法,从长远来看意义重大。

然而,由于拥有食品辐照技术的发达国家已根据传统的技术建立了食品流通机构,而食品不足的发展中国家技术和资金不足,同时两者均有消费者的心理抵抗,因此这种新技术的实用化进展不快。近年来,这种情况有所改变。

1976年联合国粮农组织(FAO)/国际原子能机构(IAEA)/世界卫生组织(WHO)联合专家委员会提出食品的辐射加工是同加热一样的物理处理方法。在60千戈瑞*下,辐解产物也在1毫克/千克以下。1977年FAO/IAEA关于饲料的辐射杀菌专家委员会提出在50千戈瑞以下,辐照动物饲料与加热杀菌饲料相比,其营养成分的变化要小,并且是卫生安全的结论。特别是,1980年11月FAO/IAEA/WHO联合专家委员会全面地总结了多年来各国对辐射工艺、辐射化学、辐照食品的营养、微生物学和毒理学五个方面所取得的成果,在这基础上对取得的新证

据进行了审议,建议批准总体平均剂量低于10千戈瑞的辐照食品。确认受这种剂量辐照的任何食品不存在毒性危害,不再需要对它们进行毒理试验。1983年FAO/WHO国际食品法规委员会(CAC)批准了这一建议,并建议世界各国根据此建议制订本国的辐照食品法规。鉴于目前对约95%的食物品种的辐照处理,所用的剂量远低于10千戈瑞,因此上述结论对于促进辐照食品的实用化具有极重要的意义。

目前世界各国正在根据本国的具体情况制订自己的辐照食品法规。至1984年底,世界上已有27个国家先后批准了50余种辐照食品。最早批准辐照食品的国家是苏联(1958年,马铃薯);批准国家最多的辐照食品是马铃薯(23国);批准辐照食品种类数最多的国家是荷兰(26种)。

据1983年统计,世界上建成、在建和筹建的商业化食品辐照厂有15家(见表1),全世界辐照食品总量为35000吨。建成或筹建多用途辐照厂的国家(地区)有孟加拉、比利时、巴西、埃及、西德、法国、匈牙利、印度尼西亚、以色列、意大利、荷兰、南朝鲜、南非、中国台湾、美国和苏联;建成试验性辐照装置,正在试销辐照食品的国家有阿尔及利亚、澳大利亚、孟加拉、智利、民主德国、匈牙利、印度尼西亚、墨西哥、巴基斯坦、泰国和南斯拉夫;正在筹建或建造试验性辐照装置的国家有加纳、尼日利亚、菲律宾和斯里兰卡;商业应用的有日本(马铃薯)、苏联(谷物)、南非(水果、蔬菜)、比利时

*剂量单位,1戈瑞等于100拉德。

表1 世界上商业化食品辐照厂一览表(1983年)

国家	辐 照 厂	情 况	加 工 的 产 品	能 力
孟加拉	多用途辐照厂(达卡)	筹建	马铃薯、洋葱、鱼	—
比利时	MEDIRIS(弗勒律斯, 50万居里)	建成(1980)	调料、动物饲料	100米 ³ /月
法 国	包装箱辐照厂(200万居里 ⁶⁰ Co)	建成(1982)	一般食品	—
匈牙利	AGROSTER 联合公司 (布达佩斯)	筹建	调料、洋葱、马铃薯	—
以色列	达拉维夫(5MeV75kW 电子加速器)	建成(1983)	动物饲料	40吨/小时 (3.5千戈瑞)
意大利	商业化蔬菜辐照厂(富 希诺, 30万居里)	在建	马铃薯、洋葱、大蒜	25000吨/季
日 本	士幌马铃薯辐照厂(北 海道士幌, 30万居里)	建成(1973)	马铃薯	10000吨/月
荷 兰	试验性食品辐照厂(瓦 格宁根)	建成(1968)	冻鸡、蛙腿、有机色素、 调料	1500吨/年
	GAMMASTER-1(埃德)	建成(1972)	调料、冻蛙腿、蝦	1000吨/年
	GAMMASTER-2(埃德)	建成(1982)	同 上	同上
南 非	水果蔬菜辐照厂(特扎宁)	建成(1982)	芒果、草莓、马铃薯、洋葱等	7000吨/年
	Iso-Ster(Pty.)公司(开普顿)	建成(1981)	水果、蔬菜、椰子粉	—
	多用途辐照厂(普勒陀利亚)	建成	水果、蔬菜、鸡等	—
泰 国	多用途辐照厂(曼谷)	筹建	一般食品	—
美 国	辐射工程公司(RT-4101, 罗克韦)	建成	调料	500吨/年

(调料、干食品配料)、荷兰(冷冻水产品、调料、干食品配料)、匈牙利(洋葱、辣椒粉)、挪威(调料)、美国(调料);国际上实用化最快的是调料的辐射杀菌,荷、比、法、挪、匈、捷、美等国每年的处理量为数百吨到数千吨。

为了促进世界各国食品辐照的实用化,IAEA已建立了国际食品辐照咨询组。1978年11月FAO, IAEA与荷兰农业部订立协定,在荷兰瓦格宁根建立国际食品辐照研究设施(IFFIT),以促进发展中国家食品辐照的实用化。IAEA在1972年6月以亚太地区的发展中国家为对象缔结的核科学技术研究、开发和培训的地区协作协定(RCA)(现有13个成员国)中的亚太地区食品辐照协作计划(RPFI)第二阶段正在积极进行。南美地区

亦有类似RCA的计划并从1985年开始执行。随着各国食品辐照的实用化,为了探讨辐照食品的国际贸易流通的可能性,欧洲地区10国建立了国际辐照食品协议会。

为了广泛开展学术交流,已举行过多次国际会议。在历次国际辐射加工会议上,食品辐照亦是一个重要的方面。最近的一次国际会议是1985年3月由FAO/IAEA主持在美国华盛顿召开的国际食品辐射加工会议。来自50个国家、9个国际组织的300多名代表参加了这次会议。会议讨论了联合国食品法规委员会关于批准10千戈瑞以下辐照食品的建议的接受情况;以防止已成为世界规模的问题的粮食损失和食物中毒为目的的食品辐射加工的开发状况。会议的主要目的是向发展中国家转让食品辐照技术。会议认为,为了发展

国际贸易，各国相互进行研究、技术交流、开发、协调是必要的；食品辐照作为病原菌的杀菌，减少肉类的亚硝酸盐添加量，代替熏蒸剂是大有希望的；另外对消费者的宣传教育亦是很重要的。会议的主流意见是：1.发展中国家开发可移动辐照装置是必要的；2.从家畜饲料的辐照开始实用化比食品更好；3.从各国政府一级进行国际贸易的观点来看，就接受辐照食品订立协议；4.除美国能自己解决⁶⁰Co和¹³⁷Cs源的供应外，其他国家还不能自给，而大多依赖进口，因此各国需为γ源和加速器的开发、供应而努力；5.在食品辐照实用化上，到达照射设施的运输成本较高的问题。

综上所述可见，以食品杀菌、卫生化为目的的食品辐射加工技术已进入实用期。以调料为中心的世界辐照食品总量逐年增加。预期在今后几年中，食品辐照可能会有较大的发展。业已表明，这种加工方法在成本方面已能与传统的方法相竞争，这将使其成为商业上有吸引力的一种新方法。预期最终检验这种方法在商业上是否成功的日子可能不久就会来临。

二、辐照装置开发动向

1. 辐射源

FAO/WHO食品法规委员会(CAC)在1983年制订的“辐照食品的一般准则”中规定了食品辐照用辐射源为⁶⁰Co或¹³⁷Cs放射源的γ射线；²·5MeV以下能量的加速器产生的x射线；³·10MeV以下能量的加速器产生的电子射线。

1)⁶⁰Co源 γ射线能量为1.17和1.33MeV，透过性较好，半衰期5.3年不太长，故须加补充。现今钴源的供应几乎全部依靠加拿大原子能有限公司(AECL)。钴源的供应能力，现为20~25兆居里/年，预期将来可达到60~70兆居里/年。

2)¹³⁷Cs源 γ射线的能量为0.66MeV，半衰

期约30年，比钴源长得多。现在美国是¹³⁷Cs大源的唯一供应国，供应能力为库存77兆居里。这些铯源大多由汉福特后处理计划制造的。现今的铯源大多是水溶性氯化物。由于大源需存放在水池中，而小源可干式存放，故¹³⁷Cs大源的利用从接受性来看恐难以普及。铯源能量低，易于屏蔽，故可考虑作为装在卡车上的可移动辐照装置使用。

3)电子加速器 其单位辐射功率的成本只有钴源的几分之一。单机功率150千瓦的电子加速器相当于10兆居里的钴源。电子射线比⁶⁰Coγ射线的射程要短，故辐照食品的形状受到限制，如谷物、家畜饲料等可用1.5—2MeV电子射线充分处理。目前正在开发的高能(10MeV)大功率电子加速器使包装辐照成为可能。10MeV的电子射线的有效射程在两面辐照时可达到8克/厘米²。法国CGR-MeV公司已制成10MeV-20kW的电子加速器Cassitron，并已用作多用途辐照装置。加拿大AECL正在开发采用CW速调管的大功率电子直线加速器，有可能制成10MeV-100mA的辐照装置。预期电子加速器在需要进行大量处理的食品辐照厂中的应用将会逐渐增加。

4)轫致x射线 电子加速器产生的电子射线打高原子序金属靶片，即可转换成轫致x射线。x线的转换效率低(5MeV时为7~8%)，但随电子能量增大而提高，故能量高的加速器有利。轫致x射线的优点是可利用开关中断辐射源的发生，而钴源由于衰减而需要补充；x射线比之⁶⁰Coγ射线在品质上的优点是：能量高、方向性好、辐照物间的衰减小，因而剂量均匀度较好。钴源对静置的大型辐照物体的均匀辐照比较困难，源射线锥需经特殊组装才能进行辐照。因此，虽然大型机器部件的耐辐射试验等仍需用⁶⁰Co源，但食品辐照、医疗用品灭菌等传送机辐射，可考虑逐步代之以轫致x射线。

2. 辐射加工方式

在CAC制订的“食品辐照装置运行实施

准则”中规定了剂量测定，过程控制等方法。各国可根据这个准则进行食品辐照装置的设计和运行。大量食品的辐照通常采用传送机进行连续处理。马铃薯、柑桔等块状食品的辐照，通常用贮藏容器照原样进行辐照。但为了使辐照剂量尽可能均匀，用专用辐照容器比较有利。在使用大型贮藏容器的场合，为使辐照剂量均匀，需根据容器的情况来进行源和辐照装置的设计。

对块状食品进行表面处理的场合（如柑桔表皮杀菌）， 500keV （短射程）电子射线比 γ 射线更为有效。需采用适合扫描电子线方向性的特殊型式的传送机。

谷物等粒状食品的辐照可分为有包装的包装辐照和无包装的移送辐照两种。包装辐照通常用传送机，移送辐照则用围绕钴源装设的圆筒状辐照容器。对无包装辐照，从单位辐射功率的成本来看，采用电子射线辐照比较有利。

总之，食品辐射加工方式的选择，不但要考虑合适的源、辐照物的种类、处理量、源的能量利用率、装置的运行效率等因素，而且还要考虑在流通贮藏系统中辐照工程的位置才能决定。

3. 辐照装置举例

1) 专用辐照装置

钴源装置有：世界上第一个商业化的日本士幌马铃薯辐照装置（30万居里，73年建成），其源的能量利用率及运行效率与总的流通贮藏系统相协调。辐照容器采用贮藏输送用的大型金属网容器($1.7 \times 1.0 \times 1.4$ 米)照原样进行辐照。为满足剂量均匀度 2.5 （最大剂量150戈瑞，最小剂量60戈瑞），采用回返式照射。与其相似的装置有意大利富希诺辐照装置。试验性装置有民主德国的洋葱辐照装置（4万居里，81年建成），匈牙利布达佩斯的洋葱辐照装置（4.2万居里，79年建成）。

铯源装置有美国桑地亚研究所的90万居里试验性柑桔辐照装置，利用了原来用于干

燥污泥照射杀菌试验所制造的输送设备。

电子加速器辐照装置有苏联敖德萨的谷物辐照用两台 $1.4\text{MeV-}20\text{kW}$ 电子加速器（80年建成），采用在电子加速器扫描喇叭下利用重力移送小麦的方式进行辐照；法国的冷冻包装鸡肉块的电子线辐照杀菌装置（85年建成），采用CGR-MeV公司的 $10\text{MeV-}10\text{kW}$ 电子直线加速器Cassitron，用传送机进行包装辐照；以色列的饲料杀菌用 $1.5\text{MeV-}25\text{kW}$ 电子加速器（85年建成）亦采用传送机辐照。墨西哥亦在筹建玉米杀虫用重力落下方式的电子辐照装置。

2) 多用途辐照装置

新近增加的食品辐照装置中有很大一部分是将原来用作医疗用品消毒的多传送机装置加以改造使之也能用作食品辐照。当然，这种多用途装置难以保证高剂量的医疗用品消毒和低剂量的食品加工的经济性。为此，改进的装置采用两种方式：1. 传送机选择方式，即根据辐照物的种类、剂量和处理量的不同分别选用传送带；2. 累计剂量方式，即传送带通过同样的路线而根据辐照物情况决定回返辐照。第一种方式如美国辐射工程公司研制的主要用于食品加工的RT-4101系列的 ^{60}CoY 装置。第一台装置RT-4101-2852已于81年在阿肯色州西孟菲斯运转，其他三台装置已于83年在加利福尼亚、罗得艾兰、北卡罗林纳州启动。这种装置用于包装箱辐照，其传送系统在需要时可用于消毒或其他目的而不显著损失效率（这就解决了农产品辐照季节性的问题）。低剂量食品辐照和高剂量其他产品（如医疗用品）辐照的经济性由专门的传送系统来获得，它能在6种不同工况和不同距离上沿着平板辐照器传送包装箱。这就可以在给定吸收剂量率下建立所需的剂量。装置的工作由电子计算机控制，保证每个包装箱按一定程序进行辐照。第二种方式如美国Isomedix公司的装置，亦由计算机控制运行。

4. 结束语

以往食品辐照用源大多采用⁶⁰Co源。近年来，随着食品辐照实用化的进展以及医疗用品辐射杀菌装置的增加，钴源已供不应求，价格亦不断上涨而且难以取得。因此今后建造⁶⁰Co辐照装置，应是尽可能提高能量利用率和装置运行效率的多用途辐照装置。同时鉴于此情况，食品辐照用源由⁶⁰Co源向加速器源的转变亦是必然趋势。1980年苏联已采用电子加速器辐照小麦，开始了电子加速器的实用化。因此可以认为，高能大功率电子加速器以及轫致辐射x线辐照装置的开发及其实用化是今后食品辐照和医疗用品辐射灭菌发展的关键。

三、辐照食品检定方法的进展

随着食品辐照实用化的进展，有必要建立一套辐照食品的检定方法。其目的是：1. 便于消费者正确认识辐照食品从而能正确选择商品，防止辐照食品在市场上出现时发生混乱；2. 便于国际贸易上对进口的辐照食品的监督；3. 便于辐照厂对辐照食品进行严格的管理，防止发生再次辐照事故。

理想的辐照食品的检定方法需具备下列条件：

1. 方法简便、快速，必要的检测量少，所用设备不复杂；
2. 没有未辐照的标准样品时也能检测，即检测的对象是辐照食品所特有的东西，而且不受贮藏时间和条件等的影响；
3. 能用于尽可能多的食品；
4. 适用于宽范围的辐照剂量；
5. 无论是否经过辐照处理，均能推定辐照剂量。

1960~70年代在研究辐照食品的卫生安全性时开发了对逐个辐照食品的检定方法，其成果大多已在1970年和1973年欧洲召开的有关辐照食品检定的国际会议上发表。

对现有的辐照食品检定方法可分类为：

辐解产物的检测及定量方法；用分析仪器等测定吸收谱及化学基量等方法；观察酵素活性及损伤治愈状况等的生理状态的方法；测定阻抗等的物理性质的方法；观察包装材料等的变化间接检定辐照食品的方法。现分别概述如下：

1. 辐解产物的定量测定

辐照糖和淀粉可生成丙醛和脱氧化合物，这些物质的产额与辐照剂量有关。因此根据丙醛和脱氧化合物的定量测定，即可检定富含糖和淀粉的小麦粉和玉米粉等的辐照食品。由于丙醛和脱氧化合物反应性强，不稳定，因此这些物质的定量测定时必须注意不与其他化合物起反应。并且，对辐照后长期贮藏的食品，不能把这些化合物作为检测的指标。

牛肉、猪肉、家禽肉、鱼肉及其加工品富含蛋白质，辐照引起蛋白质中的SH基分解，蛋白质的分子量及等电点等也发生变化。因此用凝胶过滤、电泳、聚焦电泳等法测定蛋白质的变化，即可检定辐照肉类及肉制品。肉类及肉制品富含油脂，用气相色谱等法定量测定油脂的辐解产物，也能检定这些辐照食品。

各种果实含有特有的芳香成分，这些芳香成分辐照后发生变化。因此，用气相色谱法分析辐照后生成的氨基酸及羧基化合物等挥发性物质，即可检定辐照果实；也有报导用观测构成果实和蔬菜的细胞壁的多醣类的变化的方法。

2. 仪器分析

测定红外线、可见光、紫外线吸收谱，可以检定辐照蛋和虾，但这种方法对很多食品无效。分光旋光分析和差示热分析虽然不是很有效的方法，但对小麦粉可用分光旋光分析，对蛋可用差示热分析。

曾试图用电子自旋共振(ESR)法检定所有食品的辐照生成的自由基，但肉等富含水分的食品生成的化学基不稳定，辐照后很快

消失，故对水分少的脂肪和调料等可利用此法。在此情况下，化学基量并不随辐照后经过的时间而减少。冷冻、干燥等非辐射的加工亦生成自由基。最近还开发了利用化学发光法来检定辐照调料的方法。

3. 生理活性的测定

测定马铃薯的苯基丙氨酸解氨酶的活性和鸡肉中蛋白酵素的活性可检定辐照食品。但由于一般酵素活性亦受到辐射加工以外的因素的影响，故酵素活性测定法亦不是很好的检定方法。观察马铃薯伤疤及其软木层的形成能容易检定辐照马铃薯。观察赤霉素和动力精处理后的马铃薯发芽的形态和组织变化，亦可检定辐照马铃薯。观察稻米和小麦的发芽状态及蘑菇的菌丝生成能力亦是有效的检定方法。观察洋葱底部水浸一日内有无发根，也可检定辐照洋葱。

4. 物理性质的测定

测定交流电流通过鱼的电阻能检定辐照鱼。用至少10~20个试样，在1千赫和16千赫下求得的鱼的电阻进行统计处理，即可检定2千戈瑞以上的辐照鱼。电阻(或电导)测定法亦可用于辐照马铃薯的检定。

表2. 辐照食品检定法一览表

食品	辐解产物	仪器分析	生理活性	物理测定	微生物相
马铃薯	1. 绿原酸的量 2. 细胞壁的变化		1. 苯基丙氨酸解氨酶的活性 2. 软木层的观察 3. 发芽和组织的观察 4. 伤疤的治愈能力	1. 电导率 2. 阻抗	
洋葱			1. 发根能力 2. 鳞皮的剥离性		
稻米			1. 发芽的观察 2. 发根的观察		
小麦			1. 发芽的观察 2. 发根的观察		
小麦粉及玉米粉	1. 丙醛 2. 脱氧化合物	1. 气相色谱-质谱 2. 比浊度 3. 差示热分析 4. 分光旋光分析			

洋葱经辐照后其鳞皮容易剥离，因此根据洋葱鳞皮的可剥离性，可以进行辐照洋葱的检定。

5. 间接方法

微生物的辐射敏感性因不同种类而异。正在试验利用这一点来进行辐照食品的检定。已有对鱼和草莓利用此法的报导，即鉴定鱼和草莓上生长的微生物，根据对抗辐射性弱和强的微生物的比例的调查来判断是否经过辐照处理。这种方法可用于包装辐照后贮藏的食品在辐照后不发生微生物的再污染的情况。

对于食品在塑料包装下辐照的情况，现正在探讨利用包装材料来判断中性食品是否经过辐照的方法。塑料经辐照后生成化学基，根据用ESR法测定化学基的量，虽可得知中性食品是否经过辐照，但是化学基的量随辐照后的贮藏期而减少。观测塑料在近红外或可见光波段的光谱亦能判断是否经过辐照处理。

现将迄今所报导的辐照食品检定法按类归纳列于表2。

除上述各种有效的方法外，尚有很多方

肉及家禽肉	1.薄层凝胶过滤		1.生物氧化酶的变化	
	2.电泳		2.蛋白酵素的活性	
	3.聚焦电泳			
	4.肌红阮和血红阮的变化			
	5.DNA和RNA的变化			
	6.SH的变化			
	7.脂质的辐解产物			
	8.脂肪酸的变化			
蛋	1.己醇的量	1.红外		
	2.黄体素的量	2.分光旋光分析		
	3.电泳	3.差示热分析		
虾和鱼	1.电泳	1.红外	1.阻抗	1.微生物相
果实	1.氨基酸量			1.微生物相
	2.羰基化合物量			
	3.细胞壁的变化			
调料		1.电子自旋共振 2.化学发光法		
蘑菇			1.菌丝生成能力 2.色素生成能力	
塑料包装材料		1.电子自旋共振 2.红外、近红外		

法正在试验。除表 2 关于马铃薯的检定法以外，正在试验测定氨基酸、醣类、维生素、脂质等的变化来检定辐照食品的方法。可是，虽然这些物质的量的确随辐照而变化，但是由于品种间差别和个体差别大，加之栽培条件和贮藏条件亦有大的影响，故定量测定这些物质来检定辐照马铃薯是不可能的。这样，由于辐照引起食品的变化几乎全部受栽培条件、流通条件、贮藏条件的影响，加热、干燥、冷冻等的处理也引起这些变化，所以要观测辐照所特有的现象是一件困难的工作。

一般来说，把已知的现象作为指标来进行辐照食品的检定是很困难的，故有必要发展象辐照调料的化学发光法和辐照马铃薯的阻抗测定法那样的新方法的研究。今后辐照

食品检定法的开发，有必要注意辐照所引起的细小变化。在这种情况下，随着对农产品中辐照引起的生理变化和食品中辐照引起的化学变化的详细研究为基础的辐照食品检定法研究的发展，预期将获得对植物生理学和食品化学的新认识。

主要参考文献

1. 原子力工業, 1985, 31, 9, p.17
2. 原子力工業, 1985, 31, 9, p.22
3. 放射線と産業, 1984, 28, p.4
4. 食品照射, 1984, 19, 1—2, p.67
5. IAEA Bull., 1984, 26, 2, p.17
6. 原子力工業, 1985, 31, 9, p.37
7. 核物理动态, 1984, 1, 4, p.43
8. 原子力工業, 1985, 31, 9, p.32