

主要食品成分的辐射化学

P. S. Elias 主 编
A. J. Cohen

5.5

原子能出版社

主要食品成分的辐射化学

关于辐射食品卫生安全性的评价

P. S. Elias

A. J. Cohen

主编

陈 祖 荫

译

吴 季 兰

校

原子能出版社

内 容 简 介

辐射食品经过二十多年的研究和发展,现已在许多国家进入了商品化阶段。当前,各种辐射食品可否进入市场都是以大量的长期的动物实验为根据的。但是,关于食品经过射线照射以后其成分发生了什么变化、辐射诱发出哪些化学物质、它们对人体是否卫生安全等问题,目前研究得还不够深入。

为了解释上述问题,作者受“国际食品辐照规划”的委托而编写此书。书中以大量的数据表格着重介绍了各种复杂食品的模式体系的辐射化学,如脂类、蛋白质、糖类以及各种维生素等。本书对于从事食品保藏工作及辐射分子生物学的研究都是极为有益的。

本书由北京市食品研究所陈祖荫工程师译,由北京大学哈鸿飞、戚生初讲师校对,并请吴季兰教授做了总校。

Radiation Chemistry of Major Food Components

Editors: P. S. Elias and A. J. Cohen

Published by: Elsevier/North-Holland

主要食品成分的辐射化学

关于辐射食品卫生安全性的评价

P. S. Elias

A. J. Cohen 主编

陈 祖 荫 译

吴 季 兰 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/32·印张7³/₄·字数172千字

1982年6月第一版·1982年6月第一次印刷

印数001—2,800·统一书号:15175·419

定价:0.97元

译 序

食品辐射保存是辐射工艺(Radiation processing)研究的一个重要方向,食物经 γ 射线或高能电子束照射后可以灭菌、杀虫或抑制种子的生长和发芽而利于保存。用辐照的方法储存食品,经济上要合算得多,1980年10月在东京召开的第三次国际辐射工艺会议,曾报道冷藏食品的花费每天每公斤约为3.7美分,而每次照射1公斤食品0.5百万拉德仅为0.04美分。目前,据不完全统计约有二十几个国家已在推广食品的辐射保存,其中有工业发达的国家,也有发展中的国家。但国际卫生组织批准或建议应用的项目到1980年只不过数种,显得极其严格和谨慎。虽然如此,此项研究仍方兴未艾。从长远观点看来,这一课题不仅有助于节约能源,且利于净化和保护环境。众所周知,目前使用了大量化学物质来防腐和杀虫,这些化学物质对于环境和生物来说都是污染源。1980年12月,辐射食品卫生专家联合委员会(JEFC)认为:在1百万拉德剂量以下辐照处理的食物无毒,不需再做毒理试验。联合国粮食及农业组织(FAO)、世界卫生组织(WHO)、国际原子能机构三国际组织都支持这一意见。这一结论将转交FAO、WHO的食品标准方案执行机构——食品法规委员会(CAC)批准。

采用较大剂量辐照食品后所发生的变化还不太清楚,有关资料还积累得不够,因此必须审慎地推广和使用该方法。为了解决这一问题,需要对食品辐照开展综合性的研究,它涉及的面有:辐射剂量学、毒理学、辐射化学、辐射生物学和辐照工艺等。本书各章以专题形式综述了有关食品主要组

分诸如脂类、蛋白质、糖类等从纯化合物到模拟食品组成的多元体系辐射化学研究，这将有助于判断食品辐照过程中的化学变化，对辐射分子生物学的研究亦颇有帮助，此外复杂体系的辐射化学亦为辐射化学基础研究的重要课题。著名辐射化学家Swallow教授为此书深入浅出地写了辐照的化学效应一章，将使化学工作者较易掌握辐射化学的基本概念。

期望中译本将能对我国辐射食品保存研究起良好的推动作用。

吴季兰

1980. 12. 15.

前 言

应用辐照技术保藏食品可以防止目前世界上在贮藏和分配过程中不断遭受的损失，从而提供了新的增加可消费食品总量的可能性。此外，辐照处理可以大大减少化学防腐剂和农药的使用，因而减少了环境中和食品本身的化学残留物，而残留物是愈来愈受到关注的问题。

这样一种有希望的方法在商业上的应用仍受到限制。主要是由于严格的立法要求，它要求进行广泛的非常昂贵的动物试验以确定各种已辐照过食品的卫生安全性。即使这些辐照食品已经完成了动物试验，卫生部门仍然难予批准。

难予批准的可能理由是，认为还不充分了解食品在经受辐照时发生了哪些变化。一种办法是分析辐照过的食品，鉴定辐射诱发的化合物，并估计这些化合物的产额。这样的研究工作已在许多实验室中进行过，这些研究结果已发表在很多出版物中。另外有一个尚未受到重视的方法。这个方法着重研究具有不同程度复杂性的各种模式体系的辐射化学，包括纯糖类、蛋白质、脂类等一直到近似肉、面包、水果等成分的多组分混合物。

虽然已经有了大量关于纯物质的辐射化学的知识，但是试图根据这些知识来预测复杂食品中辐射诱发的变化就显得根据不足。我们对于食品中同时受辐照的多种成分之间的相互影响了解得仍太少。

受“国际食品辐照规划”委托而出版有关食品成分的辐射稳定性和化学方面的专门刊物和重要的文献评论，将有助于

在世界范围内引起应用这些进展来评价辐照过的食品的卫生安全性。

P. Balligand 国际食品辐照规划管理局主席

J. F. Diehl 国际食品辐照规划科学计划委

员会主席

缩写字和符号表

AH ₂	抗坏血酸	ESR	电子自旋共振
Ala	丙氨酸	eV	电子伏
aq	水溶液	FAO	联合国粮食和农业
Arg	精氨酸		组织
Asp	天冬氨酸	g	克
BHA	丁基化羟基苯甲醚	G ₍₋₎	G值(降解)
BHT	丁基化羟基甲苯	Glu	谷氨酸
°C	摄氏(温)度	Gly	甘氨酸
ca.	大约	Gy	戈瑞(吸收剂量单
CCl ₄	四氯化碳		位,等于焦耳/千克)
CH ₄	甲烷	H ₂	氢
cm	厘米	Hg	汞
CO	一氧化碳	His	组氨酸
CO ₂	二氧化碳	H ₂ O ₂	过氧化氢
conc n	浓度	hr	小时
cP	厘泊	H ₂ S	硫化氢
CS ₂	二硫化碳	IAEA	国际原子能机构
CySS	胱氨酸	IR	红外(线)的
d-	右旋的	k	速度常数
DNase	脱氧核糖核酸酶	K	开氏温度
DNA	脱氧核糖核酸	keV	千电子伏
e ⁻	电子	kg	千克
e ⁻ _{ap}	水化电子	krad	千拉德
EDTA	乙二胺四乙酸	krep	千物理伦琴当量

kV	千伏	N ₂ O	氧化亚氮
l	升	o-	邻(位)
l-	左旋的	O ₂	氧
Leu	白氨酸, 亮氨酸	OECD	经济合作与发展组织
Lys	赖氨酸	p-	对(位)
m-	间(位)	phe	苯基丙氨酸
M	克分子(的)	ppb	十亿分之(几)
ma	毫安(培)	ppm	百万分之(几)
mEq	毫(克)当量	pro	脯氨酸
MeV	百万电子伏, 兆电子伏	rad	拉德, 辐射剂量单位
mg	毫克	rep	物理伦琴当量, 辐射剂量单位
min	分(钟)	R _f	层离比率, 比移值
ml	毫升	RNA	核糖核酸
mm	毫米	RNase	核糖核酸酶
mM	毫克分子的	sec	秒
mmole	毫克分子	sec-	仲-
Mrad	百万拉德, 兆拉德	Ser	丝氨酸
Mrep	百万物理伦琴当量	SH	巯基
n-	正(链)的	SO ₂	二氧化硫
N	正的或氮	SO ₄ ²⁻	硫酸盐
N ₂	氮	soln	溶液
NEA	核能机构	TBA	硫代巴比土酸
NH ₃	氨	tert-	叔-
nm	毫微米	Thr	苏氨酸
nmole	毫微克分子	Tyr	酪氨酸

No.	数	UV	紫外线
Val	缬氨酸	<	小于
vol	体积	≤	小于或等于
W/W	重量/重量	>	大于
μg	微克	~	近似等于
μM	微克分子的	•	自由基
μmole	微克分子		

目 录

第一章 绪论 (P. S. Elias).....	1
第二章 辐照的化学效应 (A. J. Swallow)	6
一、概况.....	6
(一) 辐射类型	6
(二) 射线和物质的相互作用	6
(三) 辐射剂量	9
二、活性中间产物	10
三、水: 间接作用.....	11
(一) 羟基自由基的反应	14
(二) 水化电子的反应	15
(三) 氢原子的反应	16
四、含水量有限的体系: 直接作用.....	16
五、有机自由基的反应.....	17
六、辐照条件的影响.....	19
七、实际应用这一工艺的有关问题.....	20
八、参考文献.....	21
第三章 脂类的辐射化学 (W. W. Nawar).....	22
一、引言.....	22
二、物理性质和化学性质的总变化.....	24
三、辐射诱发的自氧化变化.....	26
(一) 模式体系	26
(二) 天然脂肪	29
(三) 抗氧化剂	31
四、非自氧化的辐解变化.....	33

(一) 模式体系: 脂肪酸及其酯类	33
(二) 模式体系: 甘油三酸酯	37
(三) 天然脂肪	43
(四) 磷脂	47
(五) 脂肪的物理状态的影响	48
五、含有脂肪的食品	49
六、与热效应的比较	53
七、结论	56
八、参考文献	58
第四章 蛋白质的辐射化学 (W. M. Urbain)	66
一、引言	66
二、氨基酸	68
(一) 脂肪族氨基酸	68
1. 干固态	68
2. 水溶液	70
(1) 无氧溶液	71
(2) 充氧溶液	74
3. 二氨基一羧酸	76
4. 一氨基二羧酸	77
5. 含硫氨基酸	77
(二) 芳族氨基酸和杂环氨基酸	80
三、多肽	82
四、蛋白质	84
(一) 干蛋白质	85
(二) 湿蛋白质(包括水溶液)	90
(三) 酶	99
(四) 有色蛋白质	101

五、核酸	102
六、含蛋白质的食品	104
(一) 肉和家禽	104
(二) 海水和淡水动物食品	111
(三) 蛋	120
(四) 牛乳	122
(五) 小麦和木豆 (<i>Cajanus cajan</i>)	125
(六) 辐照过的食品包装的上部空间气体	129
七、结论	131
八、参考文献	132

第五章 糖类的辐射化学

(J-F. Dauphin 和 L. R. Saint-Lèbe)	136
一、引言	136
二、低分子量糖类和衍生物: 固态	137
(一) 物理性质的变化	137
(二) 化学性质的变化	139
三、低分子量糖类及衍生物: 水溶液	144
(一) 物理性质的变化	144
(二) 化学性质的变化	146
四、多糖类	158
(一) 物理性质的变化	158
(二) 化学性质的变化	161
五、含有一种糖的简单混合物	167
(一) 概要	167
(二) 糖-氨基酸混合物	168
(三) 初步结论	169

六、含有一种或几种糖的食品	170
(一) 概要	170
(二) 蔬菜	171
(三) 水果	171
(四) 外国产的和热带的水果	172
七、小结和结论	173
(一) 当前的进展情况	173
(二) 讨论	176
八、参考文献	177
第六章 维生素的辐射化学(P. P. Tobback)	197
一、引言	197
二、脂溶性维生素	197
(一) 维生素A	197
(二) 维生素D	206
(三) 维生素E	207
(四) 维生素K	210
三、水溶性维生素	211
(一) 维生素C	211
(二) 胆碱	214
(三) 维生素B ₁	215
(四) 维生素B ₂	220
(五) 菸酸(抗癞皮病维生素)	221
四、其它水溶性维生素	222
五、结论	223
六、参考文献	225

第一章 绪 论

P. S. Elias*

食品的辐照是一种加工方法或技术，这种方法或技术在很多方面和其它物理处理法，例如食品的加热或冷冻保藏等有相似的效果。辐照的唯一特征是使用特殊形式的能。显然，任何一种食品的处理方法，不论是为了保藏或为了制备，都不应当改变食品的卫生安全性，以致最后使食品成为不适合于人类消费或消费时不安全。很多现在使用的食品加工方法是作为近代食品制作的一个部分而没有受到怀疑，其应用程度与用钴-60或铯-137为能源的短波辐射处理食品一样。但必须承认，公众对辐射的危险性是担心的，这反映在对辐照过的食品有恐惧心理。要使公众接受这一技术，最重要的是消除对食品辐射加工的安全性的疑虑，并且证明用这种方法处理的食物是合乎卫生的。

食品的卫生安全性包括微生物、营养和毒理学等几个方面，研究和评价上述各方面都需要特殊的技术。迄今，对辐射食品的毒理学方面的评价倾向于按照食品添加剂和污染物来考虑。这种方法引起很多困难，特别是关于合适的方法学以及生物试验和化学研究之间的相对值等方面。因为在对辐射食品的卫生安全性的评价中提出了与食品添加剂和污染物所遇到的不同的问题，这就需要不同的解决方法。

* 国际食品辐照规划，辐射工艺研究所，德意志联邦共和国，卡尔斯鲁厄。

对卫生安全性的试验曾进行了大量工作，其中多数是作为各个国家研究计划的一部分。但是，昂贵的费用，限制了许多国家继续进行纵深的研究。此外，开始时缺乏系统的国际合作造成了明显的浪费和不必要的重复工作。集体行动显然可以减少这种浪费，而且还可以使一些要求开支不过分大的国家也能参加一个联合的研究计划，这种方法通常优于大多数单独承担的方法。

考虑了这些因素之后，经济合作和发展组织(OECD)的核能机构(NEA)与FAO/IAEA*的粮食和农业原子能处进行了合作以探究支持一项新的国际计划，这项计划主要是研究辐射食品的卫生安全性。结果，有19个国家在1970年10月14日于巴黎签订了一项辐射食品领域中的国际研究规划。五年以后，在1975年12月17日又将该协议延长三年，参加的国家也增加到现在的23个。

参加国的义务是，有的承担每年的现金开支，有的国家例如某些发展中国家则以合同形式承担卫生安全性试验，承担提供低于成本的品种，所选品种需是本规划所同意的部分。一个特别重要的贡献是由德意志联邦共和国当局提供的霍斯特中心(Host Centre)设施，这一设施位于西德卡尔斯鲁厄的联邦营养研究院的辐射工艺研究所中。它包括对本规划免费提供办公室、整套设备的实验室以及辅助性服务机构。此外，国际原子能机构提供本规划领导者的费用，而经济合作和发展组织的核能机构则免费提供本规划的秘书处。

本规划大约有三分之二的资金，以合同方式用于有关卫

* FAO: 联合国粮食及农业组织;
IAEA: 国际原子能机构。

生安全性的试验,其余部分用于情报性的和谘询性的活动。

很多年以来研究了各种能级的辐射对食品中的个别化学成分、复杂的食品组分,以及对几种食品的组组合的影响。鉴于已经有了大量的报道,显然有必要对这方面的进展进行评述。这样一种评述可以发现更为通用的结论,因而这有助于将一种食品的数据外推到另一种食品。

本书关于脂类、蛋白质、糖类和维生素的辐射化学及稳定性等方面的评述,重点放在辐解产物的性质和浓度以及由于辐照而带来的食品组分含量的变化等方面。每一位评述者在比较辐照对食品组分的影响时,只要条件允许就可按照干固态、水溶液、模式体系、复杂混合物或整个食品产品这样一个顺序进行。

因此,以脂类为例深入叙述的有模式体系(例如脂肪酸、脂肪酸酯、三甘油酯等)和动物脂肪及植物脂肪的辐射引起自氧化和非自氧化变化,不但注意这些变化和在辐照整个食品时观察到的变化之间的相似性,而且也注意到由辐照所引起的化学变化以及食品在热处理中产生的化学变化之间的相似性。

对蛋白质的评述:比较了纯氨基酸、肽、蛋白质和含蛋白质食品以及整个食品本身的辐解反应,特别考虑到在产品中有水和相对地无水的情况下进行辐照时,辐射的直接和间接影响的重要性。值得注意的是观察表明不论它们的类型或食品来源如何,辐射对蛋白质的影响相当一致,在辐照过的肉中形成的物质也可以在辐照氨基酸、多肽和纯蛋白质时得到。

对糖类的评述:详述了糖(干固态和溶液)、多糖、含糖的模式混合物(例如葡萄糖和半胱氨酸)以及含糖的整个食品