

热释光(TL)法检测辐照食品研究

陆 地, 杜世振, 曲志勇
(烟台出入境检验检疫局, 山东 烟台 264000)

摘 要: 研究了热释光(TL)法用于辐照食品检测的可行性。先分离出食品中的硅酸盐类矿物质, 然后在加热条件下测量硅酸盐类矿物质中由辐照而蓄积的并以光子形式释放的能量, 从而判断食品是否经过辐照。实验以黑胡椒、辣椒面、桂皮、干香菇、茶叶、脱水小葱等为例进行了研究, 研究结果说明, 辐照食品的硅酸盐矿物质分离方法和热释光(TL)检测方法具有较高的可靠性。

关键词: 辐照食品; 热释光法; 检测

Thermoluminescence Detection of Irradiated Food

LU Di, DU Shi-zhen, QU Zhi-yong
(Yantai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yantai 264000, China)

Abstract: This study investigated the feasibility of thermoluminescence (TL) method in the detection of irradiated food. Firstly, the silicate minerals were isolated from irradiated foods, then the energy in the silicate minerals, which is accumulated due to irradiation and released in the form of photon under heating condition, was detected to judge whether the foods were irradiated or not. Ten samples of black pepper, dehydrated capsicum, Chinese cinnamon bark, dehydrated mushroom, tea, dehydrated shallot, etc were analyzed. The results showed that the combination of silicate mineral isolation with TL method has a high reliability in the detection of irradiated foods.

Key words: irradiated food; thermoluminescence (TL) analysis; detection

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)14-0243-05

食品辐照是第二次世界大战后发展起来的一种新型食品加工和食品保藏技术。食品经过一定剂量的电离辐射 ^{60}Co γ 射线或 ^{137}Cs γ 射线或电子加速器产生的电子束(最大能量为10MeV)的辐照^[1], 利用由此产生的物理、化学、生物以及生理学的变化进行杀虫、灭菌、抑制发芽和延缓成熟等。利用电离辐射杀虫灭菌不仅节约能源, 而且无化学残留和环境污染, 同时食品辐照是一种冷加工过程, 受到照射的食品的温度、外观、形状和内在特性实际上没有变化。根据联合国粮农组织、国际原子能机构和世界卫生组织于1980年提出的建议, 接受辐照剂量在10kGy以下的辐照食品在毒理学、营养学和微生物学等方面是安全的, 但是欧盟和日本对辐照处理的食物一直持严格和谨慎的态度^[2-3]。因此在国内建立完善的辐照食品检测体系, 对加强我国食品安全和促进对外食品贸易具有非常大的现实意义。

目前, 辐照食品的检测方法主要有热释光(TL)法、电子自旋共振(ESR)法、DNA断裂碎片迁移法、气相色谱

谱-质谱(GS-MS)法、化学发光法, 这些方法提供了鉴定食品是否经过辐照的检测方法, 推动了食品辐照技术的研究和发展。其中热释光(TL)法主要应用于可分离出硅酸盐矿物质的样品, 可用该方法检测的样品种类最多, 应用范围最为广泛, 因此开展热释光(TL)法检测辐照食品项目有比较深刻的现实意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黑胡椒、辣椒面、桂皮等10种试材 市购。

多钨酸钠溶液(将250g多钨酸钠溶于150ml水中, 浓度为62.5%) 德国Alfa Aesar A Johnson Matthey公司; 盐酸(1mol/L); 氨水(1mol/L); 丙酮(分析纯); 羧甲基纤维素钠(0.2%)。

1.2 仪器与设备

HARSHAW3500热释光分析仪 美国Thermo Electron公司; 离心机 湘仪离心机有限公司; TDZ5-WS

收稿日期: 2008-10-16

作者简介: 陆地(1982—), 男, 工程师, 硕士研究生, 主要从事出入境检验检疫领域放射性检测和辐照食品检测工作及研究。E-mail: landaland@163.com

多管架自动离心平衡机; KQ5200 型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; 样品盘(内径 6mm、高 2mm、厚 0.2mm) 国内特约订做。

1.3 方法

1.3.1 矿物质分离

1.3.1.1 样品预处理

称取样品 50g 于 200ml 烧杯中, 加入 100~150ml 蒸馏水, 使用超声波清洗器处理 5~10min, 经 80 目过滤筛过滤, 粉末状样品或加水后成泥状样品易将网眼堵死宜采用孔径较大的筛子过滤。反复用蒸馏水强力冲洗滤渣, 将滤液收集于 1000ml 烧杯中, 静置滤液 5~10min, 倾出烧杯中上层的水和大部分有机物。

1.3.1.2 矿物质的重液分离

将烧杯中的剩余物质转移到 15ml 离心管中, 加入 5ml 多钨酸钠溶液, 使用超声波清洗器处理 5~10min, 将离心管放入离心机以 1000r/min 离心 2min(若离心时间过长或转速过高则不能分离矿物质, 笔者曾尝试静止 1h 或 2000r/min 离心分离矿物质而出现有机物溶于多钨酸钠溶液现象, 分离矿物质失败)。离心结束后取出离心管, 沿管壁小心加入 5~10ml 蒸馏水, 加蒸馏水后, 不宜超声或剧烈晃动离心管, 否则水和多钨酸钠溶液互溶, 使其密度减小, 导致不能分离出矿物质。用移液枪移出有机物(如果有有机物残留较多可再加 5ml 多钨酸钠溶液重复该过程), 多钨酸钠溶液回收利用。

1.3.1.3 硅酸盐矿物质的纯化

向离心管中加入盐酸(1mol/L)1ml 除去矿物质中碳酸盐成分, 静置 3~5min 后加入氨水(1mol/L)1ml 静置 1min, 移出上层液体, 加入 10ml 蒸馏水洗涤残渣 2~3 次, 移出蒸馏水, 用丙酮除去矿物质表面的水至丙酮不再浑浊。在丙酮环境中用移液枪将矿物质转移至样品盘上, 矿物质质量为 m_0 (mg), 滴加一滴 0.2% 的羧甲基纤维素钠, 在 50℃干燥箱中放置 16h。

1.3.2 热释光(thermoluminescence, TL)测定

1.3.2.1 第一发光曲线的测定

将装有试样的样品盘放在热释光仪的加热板上, 在以 2L/min 速率通氮的条件下温度由 70℃升高到 400℃, 升温速率为 6℃/s, 测发光量, 将测得的发光量记为 $Glow_1$ (nC), 当加热板温度降为 70℃以下时, 测定本底热发光, 将测得的发光量记为 B_1 (nC), 热发光测定结束后, 称量样品盘和矿物质总质量 m_1 (mg)。

1.3.2.2 标准辐照

常规的食品检测实验室一般不具备对矿物质进行标准辐照的条件, 所以通常需要将矿物质传递到具备此条件的机构, 本实验室委托核工业某辐照中心完成辐照。

由于从原始样品中分离出的适于进行热释光分析的矿物质的质量通常是毫克级, 所以传递过程中必须考虑矿物质的损失, 并尽可能使损失最小化。实验中发现, 依照日本厚生劳动省《关于辐照食品检测方法的通知》(食安发第 0529004 号), 用羧甲基纤维素钠将矿物质固定在样品盘中, 在样品传递过程中会发生严重的样品损失。经过探讨, 本实验室采用了“浸泡传递”的方法, 即将经第一次退火后的矿物质连同样品盘一并放入 1.5ml 离心管内, 然后加满丙酮, 盖紧上盖, 确保不会泄漏。妥善包装后, 传递至标准辐照机构, 连同离心管一同进行辐照, 吸收剂量 1kGy, 相对偏差的绝对值小于 5%。辐照源通常选择 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 或电子加速器, 本实验室委托的照射机构采用 ^{60}Co 辐照源。经计算, 如需在 1 个工作日内完成辐照, 同时又使样品得到吸收剂量准确的辐照, 辐照源活度约在 200000 居里级比较适合。

辐照完成后, 将离心管包装后传递回实验室。整个标准辐照过程中, 辐照机构不需打开离心管, 因此避免了矿物质质量的损失。离心管传递回实验室后, 先取出样品盘, 再将离心管中的矿物质用移液枪收集到样品盘中。将收集完全的矿物质放入 50℃干燥箱中放置 16h, 测定样品盘和矿物质的总质量 m_2 (mg)。

1.3.2.3 第二发光曲线的测定

按照第一次热释光测定的条件测定第二次发光曲线。将测得的发光量记为 $Glow_2$ (nC), 本底发光量记为 B_2 (nC)。

1.3.2.4 热释光(TL)发光比的计算

TL 发光比 $= G_1/G_2$; $G_1 = (Glow_1 - B_1)/(m_1 - m_0)$; $G_2 = (Glow_2 - B_2)/(m_2 - m_0)$ 。

$G_1/G_2 \geq 0.1$ 则判定样品经过辐照处理; $G_1/G_2 < 0.1$ 则判定样品未经过辐照处理。

2 结果与分析

样品的热释光发光曲线如图 1~20 所示。其中, $Glow$ 值为图中峰面积的积分值。本底发光量 B 值的测定方法与 $Glow$ 相同(因为其值很小, 在此没有将其图表示出来)。

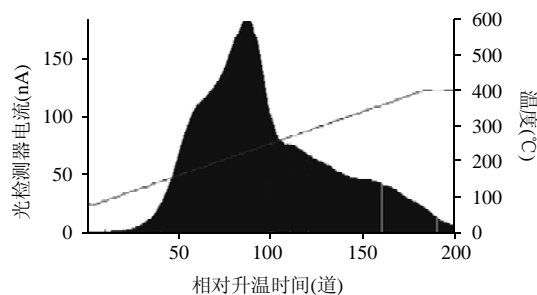


图1 黑胡椒的一次发光曲线 $Glow_1$
Fig.1 TL curve $Glow_1$ of black pepper

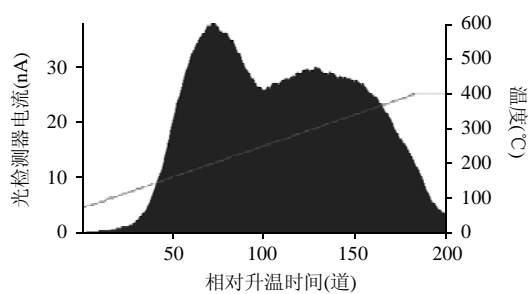


图2 黑胡椒的二次发光曲线 Glow₂
Fig.2 TL curve Glow₂ of black pepper

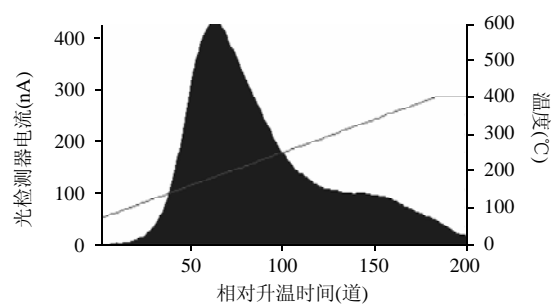


图6 桂皮的二次发光曲线 Glow₂
Fig.6 TL curve Glow₂ of Chinese cinnamon bark

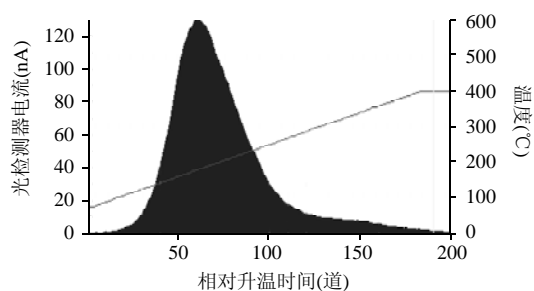


图3 辣椒面的一次发光曲线 Glow₁
Fig.3 TL curve Glow₁ of dehydrated capsicum

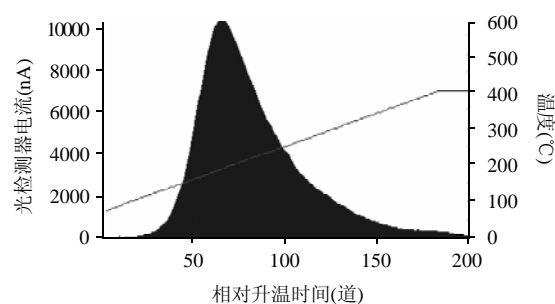


图7 干香菇的一次发光曲线 Glow₁
Fig.7 TL curve Glow₁ of dehydrated mushroom

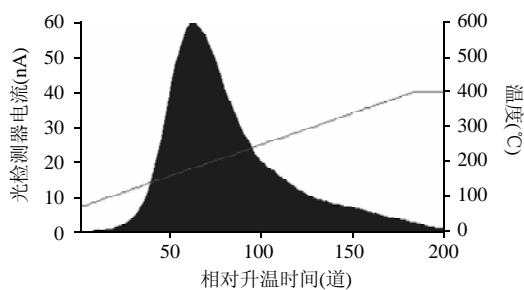


图4 辣椒面的二次发光曲线 Glow₂
Fig.4 TL curve Glow₂ of dehydrated capsicum

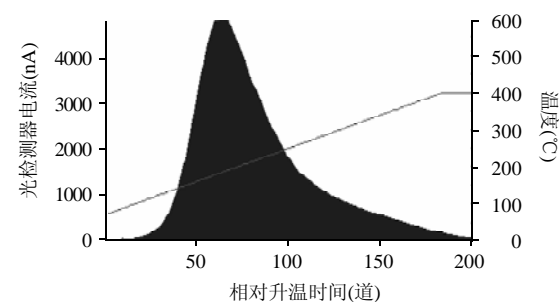


图8 干香菇的二次发光曲线 Glow₂
Fig.8 TL curve Glow₂ of dehydrated mushroom

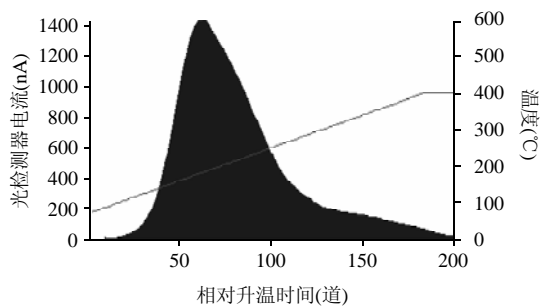


图5 桂皮的一次发光曲线 Glow₁
Fig.5 TL curve Glow₁ of Chinese cinnamon bark

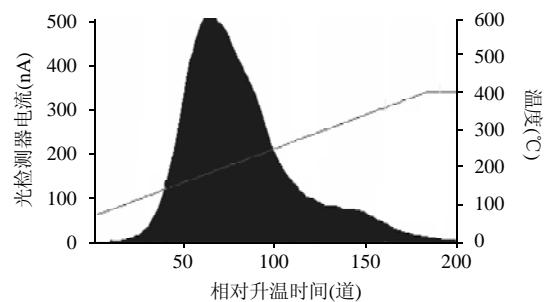


图9 茶叶的一次发光曲线 Glow₁
Fig.9 TL curve Glow₁ of tea

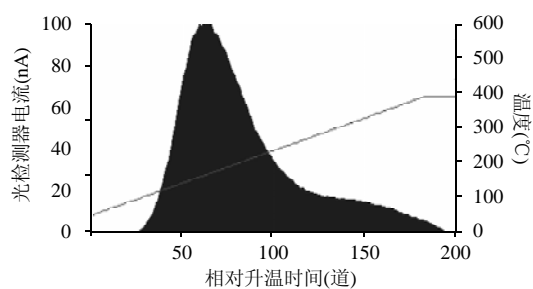
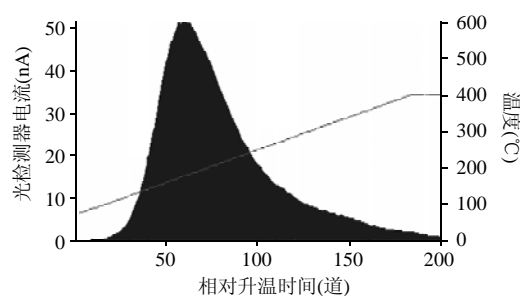
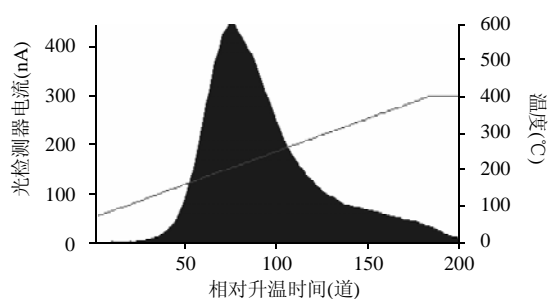
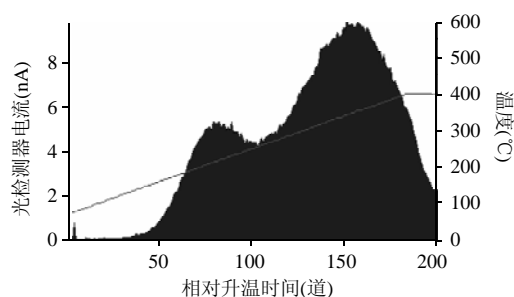
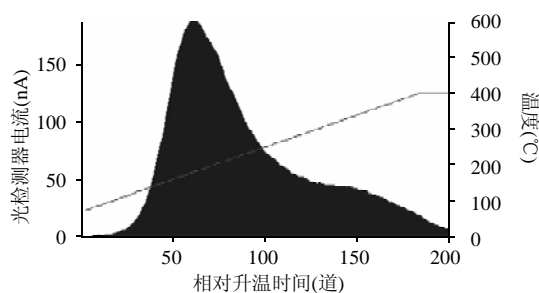
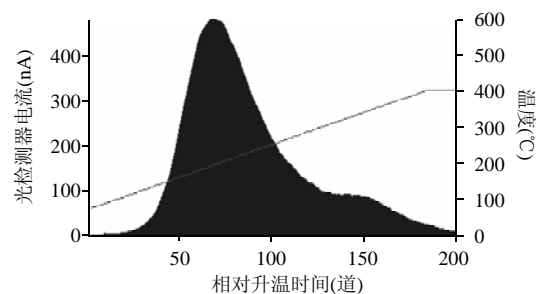
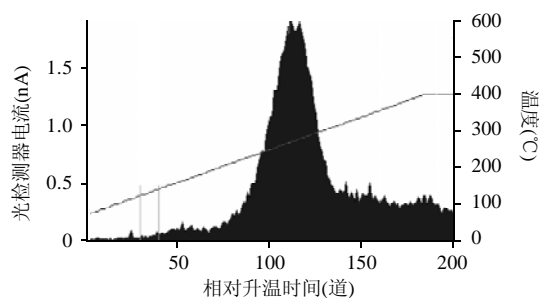
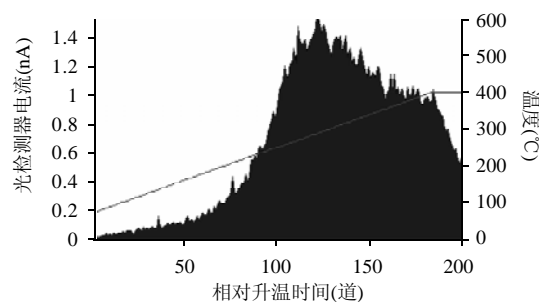
图 10 茶叶的二次发光曲线 Glow₂Fig.10 TL curve Glow₂ of tea图 14 脱水小葱的二次发光曲线 Glow₂Fig.14 TL curve Glow₂ of dehydrated shallot图 11 蜂花粉的一次发光曲线 Glow₁Fig.11 TL curve Glow₁ of bee pollen图 15 香菇块的一次发光曲线 Glow₁Fig.15 TL curve Glow₁ of mushroom pieces图 12 蜂花粉的二次发光曲线 Glow₂Fig.12 TL curve Glow₂ of bee pollen图 16 香菇块的二次发光曲线 Glow₂Fig.16 TL curve Glow₂ of mushroom pieces图 13 脱水小葱的一次发光曲线 Glow₁Fig.13 TL curve Glow₁ of dehydrated shallot图 17 辣椒粉的一次发光曲线 Glow₁Fig.17 TL curve Glow₁ of capsicum powder

表1 不同样品的热释光分析数据表
Table 1 Thermoluminescent analysis of different food samples

	黑胡椒	辣椒面	桂皮	干香菇	茶叶	蜂花粉	脱水小葱	香菇块	辣椒粉	白胡椒粉
Glow ₁ (nC)	3553	1886	24910	161100	8947	7520	25.51	264.7	40.41	152.0
B ₁ (nC)	20.95	6.764	70.03	328.8	17.42	39.36	3.428	10.52	4.692	7.052
D(Gy)	1008	1008	1003	998	998	999	999	1002	1001	1003
Glow ₂ (nC)	1194	998.8	8467	82380	1886	3664	884.5	8643	1784	4248
B ₂ (nC)	14.40	5.42	66.85	186.6	18.24	29.82	5.394	31.75	12.94	13.69
m ₁ (mg)	74.66	70.53	73.90	79.93	72.73	72.42	70.49	69.60	70.95	72.18
m ₂ (mg)	74.41	70.24	73.81	79.76	71.71	72.15	70.38	69.22	70.64	71.98
m ₀ (mg)	70.66	69.6	70.25	70.57	70.37	70.32	70.12	65.72	69.10	70.40
G ₁ G ₂	2.8	1.3	2.9	1.9	2.7	1.8	0.02	0.03	0.02	0.03
结果判别	经过辐照	经过辐照	经过辐照	经过辐照	经过辐照	经过辐照	未经辐照	未经辐照	未经辐照	未经辐照

注: D 表示矿物质接受标准辐照的吸收剂量(单位: Gy), 采用硫酸亚铁剂量计-分光光度计测得。

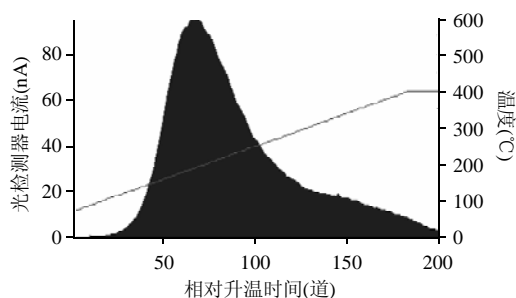


图18 辣椒粉的二次发光曲线 Glow₂
Fig.18 TL curve Glow₂ of capsicum powder

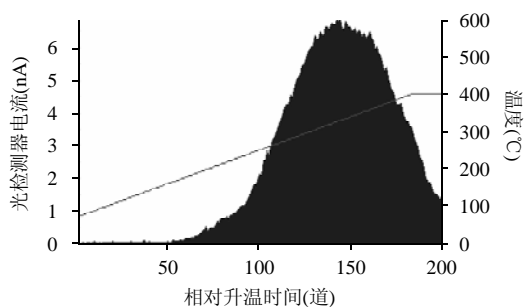


图19 白胡椒粉的一次发光曲线 Glow₁
Fig.19 TL curve Glow₁ of white pepper powder

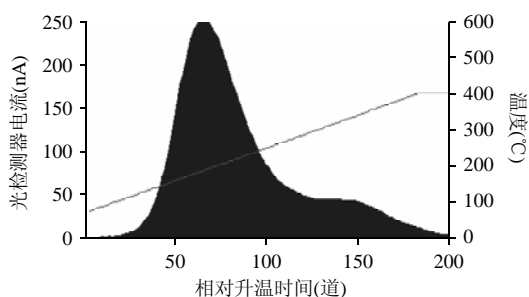


图20 白胡椒粉的二次发光曲线 Glow₂
Fig.20 TL curve Glow₂ of white pepper powder

对以上各样品的热释光分析数据如表2所示。各样品中只有脱水小葱、香菇块、辣椒粉、白胡椒粉未经辐照或辐照剂量不高于0.1kGy。测定结果的准确率为100%。

3 结论

检测结果表明: 经过辐照的样品 G₁/G₂ 比值远大于0.1, 未经辐照的样品的 G₁/G₂ 比值远小于0.1。国际上现行标准认为凡辐照剂量不低于0.1kGy的食品认定为辐照食品, 否则为未辐照食品, 国内外大量的实验结果表明该方法判别正确率在95%以上。本实验室已对几十个样品进行检测判断, 准确率为100%, 但是本实验室开展该项目还处于初级阶段, 很多细节工作有待完善。目前为止热释光法还不能定量地测定出样品在辐照处理后实际接受到的吸收剂量, 进一步的研究工作尚待进行。

在实际工作中, 很多样品很难提取到质量满足检测要求的矿物质, 比如新鲜水果、新鲜蔬菜、非甲壳类水产品、肉类等, 这给热释光法辐照食品检测方法的应用带来一定的限制, 因此还需要其他检测方法的补充。

参考文献:

- [1] WILLS E D. Studies of lipid peroxide formation in irradiated synthetic diets and the effects of storage after irradiation[J]. Int J Radiat Biol, 1980, 37: 383-401.
- [2] GROlichova M, DVORAK P, MUSILOVA H. Employing ionizing radiation to enhance food safety: a review[J]. Acta Vet Bmo, 2004, 73: 143-149.
- [3] 陈其勋. 中国食品辐照进展[M]. 北京: 原子能出版社, 1998: 1-21.