

电子自旋共振波谱法对干果类辐照食品的鉴定

宋业萍¹, 王传现^{2,*}, 杨振宇², 仲维科³, 耿金培⁴, 陆地⁴, 丁卓平^{1,*}

(1.上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2.上海出入境检验检疫局, 上海 200135;

3.中国检验检疫科学研究院, 北京 100025; 4.烟台出入境检验检疫局, 山东 烟台 264000)

摘要: 研究电子自旋共振波谱法对干果类辐照食品的鉴定。分析开心果、核桃、桂圆的电子自旋共振波谱特征和样品干燥温度对信号强度的影响。结果表明: 电子自旋共振特征峰信号强度与吸收剂量呈正相关, 检测限为 0.5kGy; 进一步干燥时, 开心果和核桃的最佳温度为 40℃, 桂圆的最佳温度为 55℃; 电子自旋共振特征峰的信号强度受微波功率影响, 检测开心果、核桃、桂圆最佳的微波功率依次为 0.59、0.37、0.24mW。通过电子自旋共振特征峰可判定干果是否经过辐照处理。

关键词: 电子自旋共振波谱; 干果; 辐照食品

Identification of Irradiated Dried Nuts by ESR Spectroscopy

SONG Ye-ping¹, WANG Chuan-xian^{2,*}, YANG Zhen-yu², ZHONG Wei-ke³, GENG Jin-pei⁴, LU Di⁴, DING Zhuo-ping^{1,*}

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Entry-Exit

Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China; 3. Chinese Academy of Inspection and Quarantine,

Beijing 100025, China; 4. Yantai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yantai 264000, China)

Abstract: Electron spin resonance (ESR) spectroscopy is an effective method to identify irradiated dried nuts. In this experiment, ESR spectral characteristics of pistachio, walnut and longan were determined and the effect of drying temperature of samples on ESR signal intensity was also explored. The results showed that ESR signal intensity of characteristic peak was positively correlated with irradiation dose, and the detection limit of irradiation was 0.5 kGy. However, during further drying, the optimal temperature was 40 °C for pistachio and walnut, and 55 °C for longan. ESR signal intensity of characteristic peak was also affected by microwave power. The optimal microwave power were 0.59, 0.37 mW and 0.24 mW for pistachio, walnut and longan, respectively. Therefore, ESR characteristic peak can qualitatively determine the irradiation of dried nuts, which can provide a theoretical basis for detecting the dried nuts by ESR.

Key words: electron spin resonance; dried nuts; irradiated food

中图分类号: TS297.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)10-0260-04

食品辐照技术是 20 世纪发展起来的一种灭菌保鲜技术, 是以辐照加工技术为基础, 运用 γ 射线或电子加速器产生的高能射线对食品进行加工处理, 在能量的传递和转移过程中, 产生物理效应和生物效应, 达到杀虫、杀菌、抑制生理过程、提高食品卫生质量、保持营养品质及风味、延长货架期的目的^[1]。

随着新兴工业技术的发展, 近年来辐照保鲜技术被广泛应用于食品加工行业, 该技术已经解决了美国及其他地区的由致病菌引起的食源性疾病。由于人们对辐照食品安全知识了解不深, 对辐照食品具有一定的恐惧心

理, 辐照食品的安全性在社会上还存在着一些争议^[2]; 在国际贸易方面, 有些国家允许输出本国辐照食品, 却禁止其他国家的辐照食品的输入^[3]。这些使得我国不得不对辐照食品的检测投入大量的精力, 制定出更有权威性的检测辐照食品的方法。

为了延长干果类的贮藏期、减少虫害作用, 辐照保鲜技术也被经用于这类食品的生产加工过程中。干果类食品因果皮中含有大量的纤维素经辐照后会生成稳定的长寿命自由基(含有未成对电子), 通过电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)波谱可检测其自由基顺

收稿日期: 2011-05-19

基金项目: 国家质检公益性行业科研专项(200910142); 上海市教育委员会学科建设项目(J50704)

作者简介: 宋业萍(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品检测。E-mail: songyeping86@163.com

* 通信作者: 王传现(1975—), 男, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品检测。E-mail: chuanxian.wang@163.com

丁卓平(1957—), 女, 教授, 研究方向为食品检测。E-mail: zpding@shou.edu.com

磁中心, 由于每一种辐照食品有其特征电子自旋共振波谱, 因此可对食品是否经过辐照进行定性判断。电子自旋共振波谱已成为发达国家公认的辐照食品检测标准方法^[4-5], 但我国在这方面的研究仍略显单薄。为此, 本实验对干果类食品的电子自旋共振波谱进行探讨。

1 材料与方 法

1.1 材 料

从当地购买新鲜的开心果(水分含量 30%~35%)、核桃(去青皮, 水分含量 30%~45%)、桂圆(水分含量 80%~90%)。

1.2 仪 器 与 设 备

ESR 仪(X 波段)、ESR 管(内径 5.0mm) 德国 Bruker 公司; DKNC812 送风定温恒温器 雅马拓科技贸易(上海)有限公司; 真空干燥箱 上海道京仪器有限公司; SEY-20 红外线快速水分仪 潍坊中特电子仪器有限公司; 电动粉碎机 上海日晖微电机厂; 电子天平(感量 1mg) 苏州中泽仪器有限公司; 解剖刀。

1.3 方 法

1.3.1 干燥样品的制备

开心果和核桃都属于脂肪含量较高、外壳坚硬的坚果, 并且水分含量相似, 所以可以采取同样的干燥方法。目前, 国外主要采用低温热风干燥方法对核桃进行干燥。热风干燥的速率比自然干燥快 6 倍, 一般在 24h 内就可以将坚果干燥到安全水分含量(低于 8%)^[6]。实验中采用送风定温恒温器对新鲜的开心果、核桃进行干燥, 干燥温度 43℃、时间 24h; 若温度过高会使核仁内含的油脂败坏, 并破坏核仁种皮的天然化合物^[6]。

新鲜桂圆水分含量达到 80%~90%, 且无油脂, 因此采用送风定温恒温器干燥时, 温度可高达 60℃, 时间为 24h, 最终水分含量低于 10%, 若温度过高会引起果壳的褐变^[7]。

1.3.2 样品的辐照处理

将干燥样品在正常的室温条件下密封装入聚乙烯袋中。用 ⁶⁰Co γ 射线在室温、有氧环境条件下分别照射, 辐照剂量为 0.5、1、2、3、5、10、20kGy^[8], 未经辐照的样品作为 0kGy 对照。

1.3.3 样品前处理

用解剖刀将样品的外壳与果肉分离, 去肉留壳。将样品壳置于真空干燥箱(开心果、核桃为 40℃, 桂圆为 55℃)3h, 使样品达到尽可能完全干燥的程度。3h 后, 取出样品使其冷却。最后用电动粉碎机将样品粉碎, 使其内径约为 3~3.5mm。

1.3.4 ESR 测量

将 0.3g 样品置于 ESR 管中, 擦净管外壁, 置于谐

振腔中。ESR 工作参数如下, 磁场: 中心磁场 3509.8G, 扫场宽度 200G; 微波辐射: 微波频率 9.5~10.0GHz, 功率 0.4~1.0mW; 信号通道: 时间常数 40.960ms, 扫描时间 41.943s; 信号接收: 调制频率 100kHz, 调制振幅 0.2~1.0mT, 增益 10³~10⁵; 温度: 室温。

2 结果与分析

2.1 干果类辐照食品的 ESR 波谱特征

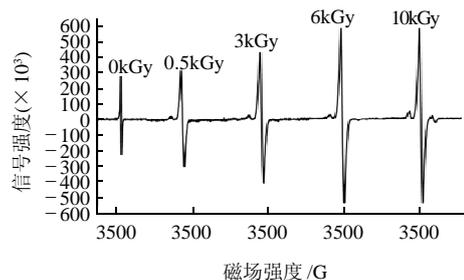


图 1 不同吸收剂量开心果的 ESR 图谱
Fig.1 ESR spectrum of pistachio with different absorbent doses

从图 1 可明显看出, 未辐照的开心果经检测后, ESR 图谱中间位置会出现两个明显的峰; 辐照后的开心果经检测, 图谱中出现 4 个峰, 包含上述中间的两个大峰和左(低磁场)右(高磁场)两侧两个相对较小的峰, 这两峰磁场宽度约为(60.5 ± 0.5)G(图 2)。由此可见, 两个小峰是辐照样经 ESR 仪检测后形成的特征峰, 这主要是由纤维素经辐照后产生的长寿命自由基引起的^[9]。因此, 可根据特征峰来定性的判断干果类食品是否经过辐照。

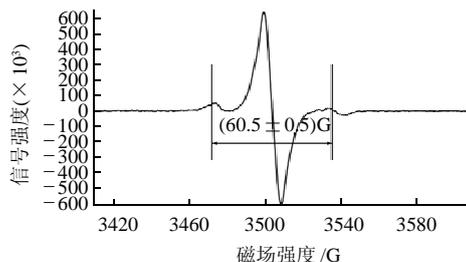


图 2 20kGy 开心果 ESR 图谱
Fig.2 ESR spectrum of 20 kGy pistachio

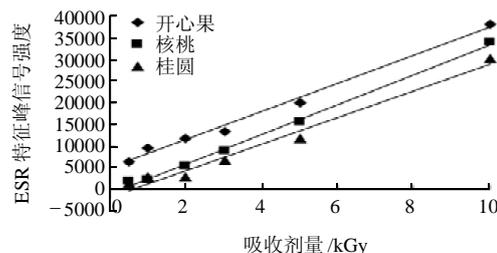


图 3 吸收剂量与 ESR 特征峰信号强度的关系
Fig.3 Relationship between absorbent dose and ESR signal intensity of characteristic peak

ESR 谱图上下峰值高度为 ESR 信号强度, 特征峰上下高度则为 ESR 辐照特征峰信号强度, 实验中选用左侧特征峰进行定量分析。从图 1 还可以看出, 随着辐照吸收剂量的增加, ESR 特征峰信号强度显著增加, 特征峰也变得越来越明显, 这正说明了 ESR 特征峰信号强度与吸收剂量正相关。图 3 显示, 室温贮存 30d、0.5~10kGy 的开心果、核桃、桂圆辐照吸收剂量与 ESR 特征峰信号强度的关系曲线, 可以看出在同一吸收剂量下, 开心果、核桃的 ESR 特征峰信号强度远远高于桂圆, 这是由它们外壳中的纤维素含量高于桂圆的纤维素含量引起的^[10], 纤维素的含量越高, 辐照产生的纤维素自由基越多, 检测到的特征峰信号强度越大^[11]。辐照吸收剂量为 0.5~10kGy 的 3 种干果其吸收剂量与 ESR 特征峰信号强度满足以下关系式:

$$Y_{\text{开心果}} = 3238.7X + 4951.1 (R^2 = 0.9933)$$

$$Y_{\text{核桃}} = 3427.7X - 909.05 (R^2 = 0.9965)$$

$$Y_{\text{桂圆}} = 3056.4X - 1653.3 (R^2 = 0.9802)$$

式中: X 为吸收剂量 kGy; Y 为 ESR 特征峰信号强度。

可以看出, 在 0.5~10kGy 的剂量范围内, 吸收剂量与 ESR 特征峰的信号强度有良好的线性相关性。利用 ESR 扫描检测, 这 3 种干果类的检出限都可以低至 0.5kGy (辐照贮藏期为 30d)。0.5kGy 开心果的 ESR 特征峰信号强度为 6560 ± 100 , 0.5kGy 核桃的 ESR 特征峰信号强度为 2013 ± 100 , 0.5kGy 桂圆的 ESR 特征峰信号强度为 1297 ± 100 。由此可见, ESR 法在鉴别干果类辐照食品上有巨大的发展潜力。

2.2 样品干燥温度对 ESR 特征峰信号强度的影响

干果类的干燥程度会影响辐照保鲜效果, 水分含量越大, 保鲜时间越短。虽然样品前处理过程中已经将样品进行了初步的干燥, 但是果壳中还存有部分的水分, 若水分含量过大时, 会导致样品检测前仪器的调谐失败而停止检测。因此需要进一步的真空干燥处理。研究发现, 干果类的干燥温度对其 ESR 特征峰信号强度有一定的影响。从图 4 可以看到, 在相同的贮藏条件下 (30d, 室温), 辐照吸收剂量为 10kGy 的核桃经真空干燥 3h, 当干燥温度低于 40℃ 时, 随着温度的升高, ESR 特征峰信号强度增大, 干燥温度高于 40℃ 时, 随着温度的升高, ESR 特征峰信号强度减小。其原因是, 低温干燥未能使核桃达到尽干的状态, 且在检测过程中水分的存在会导致噪音信号较大; 而过高的温度会加速纤维素自由基的衰减, 影响到检测的准确性^[12]。因此, 实验选择核桃进一步的干燥温度为 40℃, 同样得到开心果的干燥温度为 40℃, 桂圆的干燥温度为 55℃。

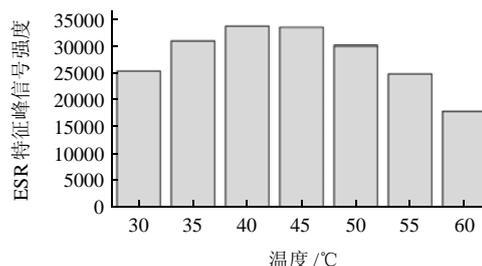


图 4 10kGy 的核桃干燥温度与 ESR 特征峰信号强度的关系
Fig.4 Relationship between drying temperature of 10 kGy walnut and ESR signal intensity of characteristic peak

2.3 ESR 测定参数的优化确定

2.3.1 微波功率的选择

为了能够检测到低辐照剂量样品的特征峰, 需要在检测的过程中不停的进行着参数的优化。经过多次的摸索发现, 微波功率对特征峰强度的影响很大, 并且不同样品检测时所需的最佳微波功率有所不同。图 5 是辐照贮藏期为 30d、吸收剂量为 20kGy 的开心果经过 12 次 ESR 衰减扫描所形成的图谱。比较得知, 当微波功率为 0.37mW 时, 核桃的辐照特征峰更为明显; 同样优化参数得到微波功率为 0.59mW 时, 开心果的辐照特征峰更为显著; 微波功率为 0.24mW 时, 桂圆的辐照特征峰更为突出。

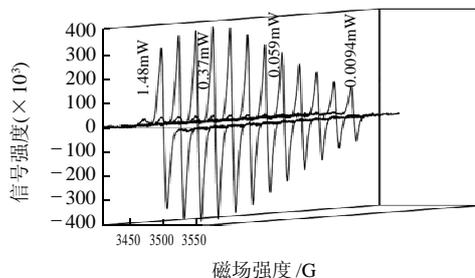
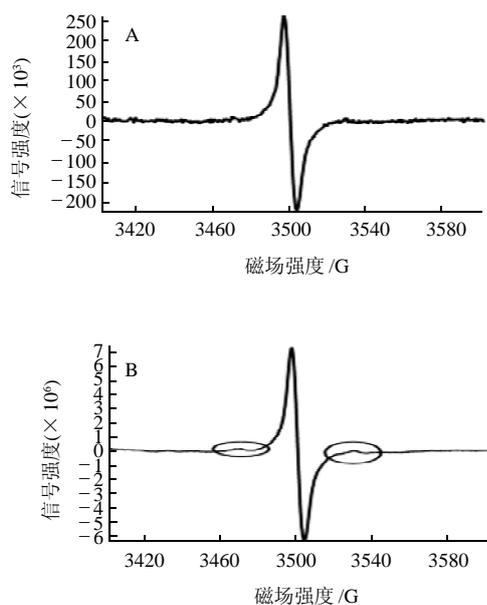


图 5 20kGy 的开心果微波功率与 ESR 特征峰信号强度的关系
Fig.5 Relationship between microwave power for 20 kGy pistachio and ESR signal intensity of characteristic peak

2.3.2 扫描次数的确定

随着样品贮藏时间的延长, 辐照产生的纤维素自由基会慢慢地衰减, ESR 特征峰信号强度也会随之变弱^[13-15], 这使得低辐照剂量样品的 ESR 特征峰难以检出, 即使通过增加增益放大信号强度也难以判断特征峰是否存在。这就需要采取多次累加扫描方式来解决这一难题。实验规定只要在满足 3 倍信噪比、累加次数 $n \leq 30$ 的情况下出现 ESR 特征峰, 均可定性判断样品经过辐照。虽然也可通过无限制地加大累加次数对低辐照剂量样品进行扫

描,但这需要消耗大量的时间,而且较低的辐照剂量对食品的保鲜效果并不明显,所以把最大的累加扫描次数定为30次。图6显示了辐照贮藏期为30d、吸收剂量为1kGy的桂圆经过1次扫描和30次累加扫描的区别,1次扫描图谱中难以辨别辐照特征峰,而30次累加扫描曲线中辐照特征峰则较为清晰。所以,对于这种低辐照剂量的样品,多次累加扫描则显得十分必要。



A. 1次; B. 30次。

图6 1kGy的桂圆不同次数扫描的ESR图谱

Fig.6 ESR spectrum of 1 kGy longan with different sweep numbers

3 结论

干果经辐照处理,通过ESR仪扫描检测,根据剂量不同出现不同信号强度的特征峰,依据这些特征峰可以定性判断食品是否经过辐照。ESR特征峰信号强度与辐照剂量呈正相关,且满足一定的关系方程。ESR特征峰信号强度受样品的干燥温度影响很大,实验过程中应尽可能使样品达到尽干的状态。检测不同样品所需的最佳微波功率不同,且微波功率会影响特征峰的信号强

度。可以通过多次累加扫描来检测低辐照吸收剂量的样品,扫描次数最多为30次。ESR特征峰信号强度受样品的种类、产地、贮藏时间、湿度等影响很大^[16-17],这给ESR检测方法确定食品的辐照吸收剂量带来较大困难,这也是今后研究工作的重点。

参考文献:

- [1] 唐超. 辐照食品国内外发展现状[J]. 品牌与标准化, 2011, 16(2): 19.
- [2] 张宏. 辐照食品的卫生安全性研究和管理现状[J]. 中国食品卫生杂志, 2005, 17(4): 352-355.
- [3] 李戈, 顾绍平, 于文军. 世界主要贸易国有关辐照食品的标准和法规要求[J]. 食品工业科技, 2002, 23(11): 86-89.
- [4] EN 1787:2000. Foodstuffs: detection of irradiated food containing cellulose, method by ESR spectroscopy (Method also adopted by the Codex Alimentarius Commission as a General Method).
- [5] EN 1786:1996. Foodstuffs: detection of irradiated food containing bone, method by ESR spectroscopy (Method also adopted by the Codex Alimentarius Commission as a General Method).
- [6] 梁勤安, 杨军. 核桃初加工工艺及关键设备[J]. 农机化研究, 2003, 1(1): 154-157.
- [7] 林山海. 壳果、谷物的干燥特性曲线及其节能与应用[J]. 福建农机, 2008(3): 68-70.
- [8] 赵小俊, 傅俊杰, 谭媛媛, 等. 基于电子自旋共振(ESR)技术检测辐照玫瑰花茶[J]. 浙江大学学报, 2010, 36(6): 670-630.
- [9] GOKTUG B, HENRY D. Identification of irradiated Turkish foodstuffs combining various physical detection methods[J]. Food Control, 2004, 15(2): 81-91.
- [10] 石柳, 王金华, 熊智, 等. 澳洲坚果壳中纤维素和木质素成分分析[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(11): 2846-2848.
- [11] 李伟明, 哈益明, 张彦立. ESR法检测含纤维素辐照食品的研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2010, 28(3): 129-133.
- [12] 赵永富, 哈益明, 刘婷, 等. 电子自旋共振波谱法检测含骨类食品的初步研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2007, 25(5): 279-282.
- [13] 陈德平, 许立宪, 巫德辉, 等. 电子自旋共振技术在辐照食品分析检测中的应用[J]. 检验检疫科学, 2007, 17(1): 98-101.
- [14] ERIC M, PETER H, HELENE C, et al. Detection of irradiated ingredients in low quantity in non-irradiated food matrix. 1. Extraction and ESR analysis of bones from mechanically recovered poultry meat[J]. Food Chemistry, 2005, 53(10): 3769-3773.
- [15] ERIC M, PETER H, HELENE C, et al. Detection of irradiated ingredients in low quantity in non-irradiated food matrix. 2. Extraction and ESR analysis of mechanically recovered poultry meat and TL analysis of spices[J]. Food Chemistry, 2005, 53(10): 3774-3778.
- [16] DESROSIERS M F, MCLAUGHLIN W L. Examination of gamma-irradiation fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1989, 34(6): 895-898.
- [17] 万小娟, 王佳, 郑建飞, 等. 含纤维素辐照食品的ESR法研究[J]. 核技术, 2008, 31(8): 629-631.