

文章编号:1000-8551(2011)01-0281-05

ESR 法定量检测干果类辐照食品

李伟明¹ 哈益明¹ 赵永富² 张彦立³

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所,北京 100193;2. 江苏省农业科学院原子能农业利用研究所,江苏 南京 210014;
3. 中国计量科学研究院,北京 100013)

摘要:以葵花籽、核桃、开心果和榛子为试验材料,研究在 0、1.0、3.0、5.0 和 10.0kGy 剂量范围内 4 种样品辐照剂量与信号强度的关系以及相关性。结果表明:4 种样品在辐照前后 ESR 波谱有明显区别,其信号强度与辐照剂量均呈正相关。辐照后样品的 ESR 强度和谱形都发生变化,应用 ESR 法能够鉴定 4 种食品是否经过辐照。其中核桃和开心果的 ESR 谱线中心信号左右两侧出现的 2 个对称小峰证明了纤维素自由基的存在。研究得出核桃的最低检出剂量接近 1kGy,其余 3 种样品的检出剂量更低。本研究证明,应用 ESR 法能够定量检测干果类食品的吸收剂量。

关键词:ESR;信号强度;自由基;辐照剂量

QUANTITATIVE DETECTION OF ABSORBED DOSE OF IRRADIATED DRIED FRUIT BY ESR SPECTROSCOPY METHOD

LI Wei-ming¹ HA Yi-ming¹ ZHAO Yong-fu² ZHANG Yan-li³

(1. Institute of Agro-Food Science & Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193;
2. Institute of Atomic Energy, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing, Jiangsu 210014;
3. National Institute of Metrology P. R. China, Beijing 100013)

Abstract: Sunflower seeds, walnuts, pistachios, and hazelnuts were used as experimental materials which were irradiated at 1.0, 3.0, 5.0 and 10.0kGy, respectively. The relationships and correlations between ESR signal intensity and irradiation dosages were studied. The results showed that ESR spectra of irradiated samples were obviously different from that of CK, and the ESR signal intensity was positively related with the irradiation dose. After irradiation, the ESR intensity and spectrum shapes all changed, and all four samples were clearly identified irradiated or unirradiated. The appearances of the two weak satellite lines which situated left and right to the intense singlet line in walnuts and pistachios proved the existence of cellulose radical. The detection dose limit of irradiated walnut was 1kGy, and the detection limits of the other three samples were lower than 1kGy. In conclusion, the ESR method could be used to irradiated.

Key words: ESR; signal intensity; free radical; irradiation dosage

食品辐照以其能够减少农产品和食品损失、提高食品质量、控制食源性疾病的独特技术优势,逐渐受到世界各国的重视^[1,2]。辐照能够较好地保持食品的

新鲜状态和食用品质,目前已有 40 多个国家批准了 200 多种辐照食品,年市场销售总量超过 40 万吨。我国辐照食品和农产品的总量位居世界首位^[3]。近年

收稿日期:2010-03-01 接受日期:2010-05-07

基金项目:农业部公益性行业科技专项(200803034),国防科工局核能开发科研专项(20091228)

作者简介:李伟明(1984-),男,黑龙江哈尔滨人,硕士,研究方向为农产品加工与贮藏工程。E-mail:wangyilwm@163.com

通讯作者:哈益明(1957-),男,山东蓬莱人,教授,博士生导师,研究方向为辐射加工与农产品贮藏。Tel:010-62815972;E-mail:hayiming@sina.com

来,欧美等发达国家凭借其在辐照食品检测鉴定技术上的优势,对我国出口的辐照食品进行技术壁垒,极大限制了我国辐照食品的出口。因此建立便捷的辐照食品检测方法来区别辐照与未辐照食品,并测定或判定辐照的剂量变得十分必要和迫切^[4]。目前热释光(TL)法、电子自旋共振(ESR)法、化学法等辐照食品分析检测方法已在国际贸易中普遍使用^[5]。其中电子自旋共振(ESR)法作为检测辐照食品极为快速有效的方法,已越来越多地被世界各国广泛使用^[6]。截至目前,欧盟批准的10项辐照食品的鉴定方法标准里有3项是应用ESR法进行检测的^[7-9]。我国该方面研究起步较晚,还没有形成统一的标准。因此研究ESR法检测辐照食品,为辐照食品检测标准的制定以及解决国际贸易纠纷提供技术支撑,具有重要而实际的意义。

食品经过电离辐射后,其物质分子受到电离或激发形成一定数量的自由基。由于自由基含有未成对电子,具有自旋角动量,能够产生磁性和自旋磁矩,这样当用ESR谱仪检测时自由基将会产生电子自旋共振现象,通过改变磁场强度就能对应于样品的不同顺磁中心而得到不同的共振峰,ESR共振峰的强度一般用微分信号的峰-峰高度来表征^[10],并且ESR信号强度与辐照剂量之间呈正相关,ESR检测方法就是在对辐照形成的长寿命自由基电子自旋共振谱线分析的基础上形成的。干果类食品含有丰富的不饱和脂肪酸、膳食纤维以及维生素和多种微量元素,是日常生活中人们不可缺少的休闲食品。我国干果类食品辐照杀虫、保藏应用广泛,出口量大。目前国内外对应用ESR法定量检测干果类辐照食品研究较少,本研究对4种干果的辐照剂量与ESR信号强度的关系进行分析,以期建立ESR定量检测方法提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

开心果、葵花籽、核桃和榛子购自北京天秀农贸市场。

1.2 仪器设备

EMX10/12型电子自旋共振(ESR)波谱仪,德国Bruker公司;BZF50型电热真空干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;GS-04型高速粉碎机,北京锯捷玉诚机械设备有限公司;100目标准检验筛,浙江上虞市公路仪器厂。

1.3 辐照

辐照在中国农业科学院农产品加工研究所的⁶⁰Co

γ 射线辐照源进行,将4种样品分别用聚乙烯自封袋包装,每种样品5袋,共20袋。每种样品取4袋分别进行剂量为1、3、5和10kGy辐照(每袋样品可够取样重复测定3次),剂量率为0.5kGy/h。采用重铬酸银剂量计标定,剂量计与中国计量科学院剂量计(NDAS)比对,误差 $< \pm 3\%$ 。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理 核桃、开心果、葵花籽和榛子经过辐照后,取果壳部分用高速粉碎机将果壳粉碎,过100目筛,分别收集到自封袋中,在电热真空干燥箱中40℃干燥处理。将干燥后的样品称取约150mg分别装入ESR管中,使样品紧密堆积至20mm高。将装有样品的ESR管转入电热真空干燥箱中常温下储存,2d内进行ESR波谱测定。每样品每剂量重复测定3次。

1.3.2 ESR测量 ESR波谱仪测定的参数设置如下。中心磁场0.347T;扫场宽度0.020T;微波辐射频率9.761GHz;微波功率0.632mW;信号接收调制频率100kHz;放大倍数: $10^3 \sim 10^5$;信号通道时间常数:81.92ms;扫描时间83.886s;温度为室温。

2 结果与分析

2.1 辐照葵花籽ESR信号强度分析

经0、1、3、5、10kGy辐照后葵花籽的ESR谱如图1所示。ESR信号强度随辐照剂量的增加而增大,尽管未辐照葵花籽也产生了ESR信号,但1kGy辐照样品的信号强度明显大于未辐照样品。从理论上讲只要ESR波谱信号强度大于对照样品的ESR信号强度,该样品即可被确认为经过辐照,因此葵花籽经辐照处理的最低检出剂量可以设定得比1kGy更低。另一方面,葵花籽含大量不饱和脂肪酸,其亚油酸含量达70%,在自由基存在的条件下,极易被氧化成次级产物;并且葵花籽含有大量的 V_E ,是很强的还原剂,具有消除自由基、抗氧化、防辐射的作用,因此,葵花籽信号增长不十分明显。

图2为葵花籽辐照剂量与信号强度关系图,数据表明葵花籽的信号强度与吸收剂量呈正相关,进而拟合得出葵花籽辐照剂量与ESR强度的关系式为 $Y = -936.56X^2 + 15724X + 17976$ ($R^2 = 0.9988$),其中 X 为剂量(kGy), Y 为ESR信号强度。

由相关系数 R^2 可知,葵花籽辐照剂量与ESR信号强度拟合关系较好,计算较为准确。在0~10kGy范围内通过测定ESR信号强度,利用上述拟合关系式可以初步估算出葵花籽的辐照剂量,这为ESR法定量

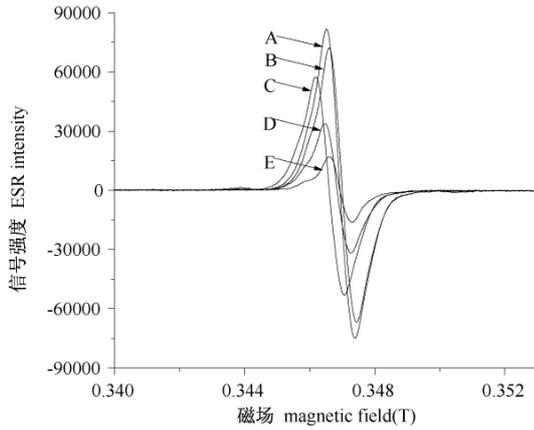


图 1 辐照后葵花籽 ESR 谱图

Fig. 1 ESR intensity versus magnetic field of irradiated sunflower seeds

A:10kGy;B:5kGy;C:3kGy;D:1kGy;E:0kGy(CK). 下同。
The same as following figures

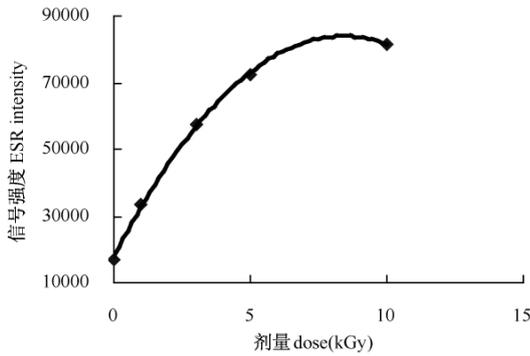


图 2 信号强度与葵花籽辐照剂量关系

Fig. 2 Relationship between ESR intensity and irradiation dose in sunflower seeds

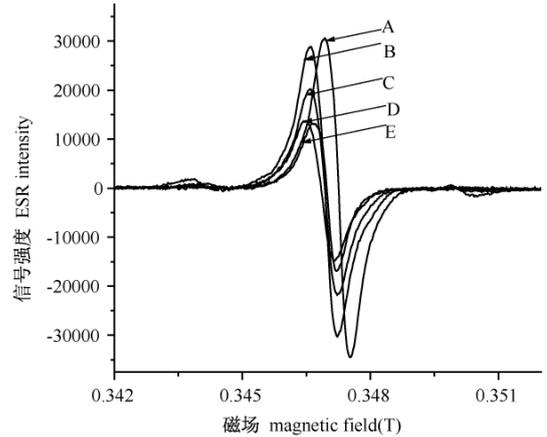


图 3 辐照后核桃的 ESR 谱图

Fig. 3 ESR intensity versus magnetic field of irradiated walnut

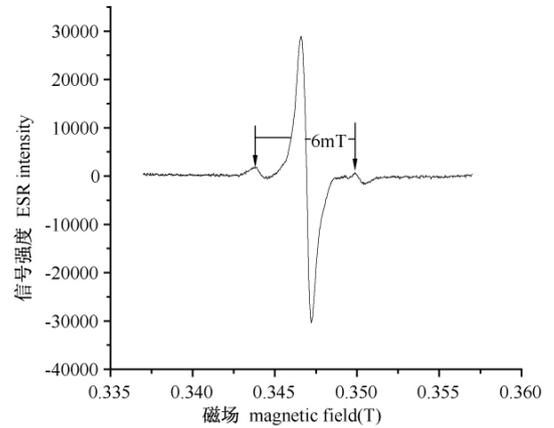


图 4 10kGy 辐照核桃 ESR 谱图

Fig. 4 ESR intensity versus magnetic field of walnut irradiated at 10kGy

检测干果类辐照食品提供了理论基础。

2.2 辐照核桃 ESR 信号强度分析

图 3 为经 0、1、3、5、10kGy 辐照核桃的 ESR 谱图。由图 3 看出核桃 ESR 信号强度随辐照剂量增加而增大,二者呈现正相关,CK(曲线 E)出现了很强的本底信号(即未辐照样品在中心磁场区域也出现信号峰),与 1kGy 辐照样品的信号强度相近,可知核桃的最低检出剂量至少应设定为 1kGy。核桃与葵花籽一样含有大量的不饱和脂肪酸、 V_E 以及其他抗氧化物质,因此核桃的 ESR 信号增长缓慢。

图 4 为 10kGy 辐照核桃的 ESR 谱图。由图 4 可知 10kGy 辐照核桃中心信号即特征峰左右两侧(低磁场和高磁场)出现 2 个对称小峰,两峰磁场宽度约为 0.006T,根据文献 [8] 和 [11],推测这 2 个对称小峰的出现是由于辐照产生了纤维素自由基。

图 5 为核桃辐照剂量与 ESR 信号强度关系图。根据图 5 试验数据的拟合得出核桃辐照剂量与 ESR 的关系式为 $Y = -223.83X^2 + 4191X + 11434$ ($R^2 = 0.9504$),其中 X 为剂量 (kGy), Y 为 ESR 信号强度。由相关系数 R^2 比较可知,核桃 ESR 信号强度与辐照剂量拟合关系较好,但不如葵花籽拟合度高,这是由于核桃更易受到辐照前后外界条件的影响,对水分含量、温度等影响 ESR 信号强度的因素要求更高。因此,若想在 0~10kGy 范围内根据测定的 ESR 信号估算出吸收剂量,就需要进行外界条件影响效应试验,进一步对此关系式进行修正。

2.3 辐照开心果 ESR 信号强度分析

图 6 为经过 0、1、3、5、10kGy 剂量辐照的开心果 ESR 谱图。可以看出开心果 ESR 信号强度随辐照剂

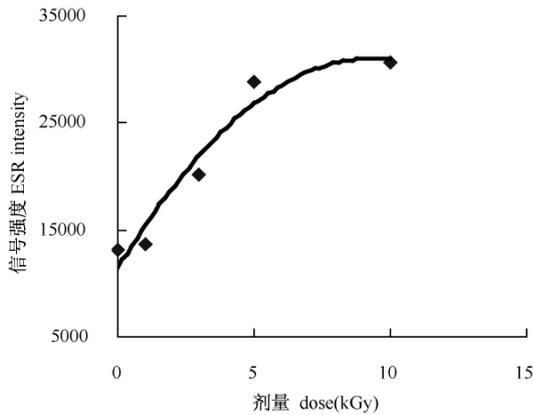


图5 核桃辐照剂量与信号强度关系

Fig. 5 Relationship between ESR intensity and irradiation dose in walnut

量增加而增大,两者明显呈现正相关,10kGy 辐照样品(曲线 A) ESR 信号明显强于 CK,并且在样品中心信号两侧也出现 2 个微弱的小峰,两峰磁场宽度约为 0.006T,说明辐照产生了纤维素自由基。未辐照开心果信号很弱,1kGy 辐照样品的 ESR 信号强度显著大于未辐照样品,因此开心果的最低检出剂量可达 1kGy,甚至更低。

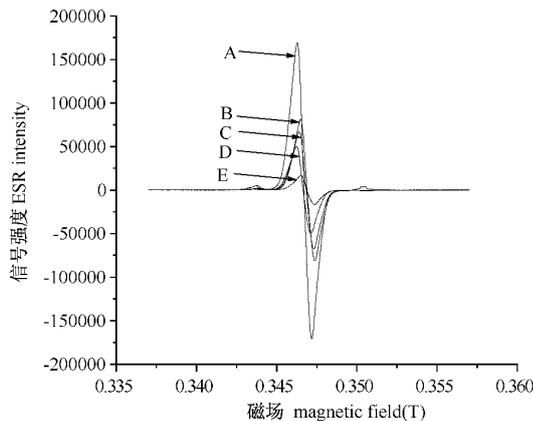


图6 辐照后开心果 ESR 谱图

Fig. 6 ESR intensity versus magnetic field of irradiated pistachio nuts

图 7 为开心果辐照剂量与 ESR 信号强度关系图。由图可以看出开心果的吸收剂量与信号强度呈线性关系,根据试验数据拟合得出开心果辐照剂量与 ESR 强度的关系式为 $Y = 14146X + 23204$ ($R^2 = 0.97$),其中 X 为剂量(kGy), Y 为 ESR 信号强度。拟合曲线表明,辐照开心果的 ESR 信号强度与吸收剂量呈现了良好的线性关系,在 0~10kGy 范围内可以通过 ESR 信号强度初步估算出辐照剂量,更为准确的剂量效应关系还

需要对影响 ESR 信号强度的因素如样品水分含量,贮藏时间等进行试验后,对该关系式进行修正。

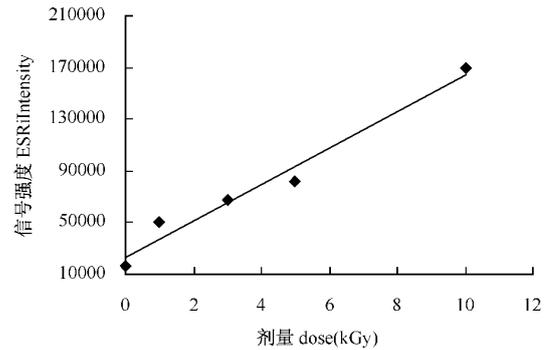


图7 开心果辐照剂量与信号强度关系

Fig. 7 Relationship between ESR intensity and irradiation dose in pistachio nuts

2.4 辐照榛子 ESR 信号强度分析

图 8 为经 0、1、3、5、10kGy 辐照榛子的 ESR 谱图。由图 8 可知榛子的 ESR 信号强度随辐照剂量增加而增大,10kGy 辐照样品(曲线 A)明显强于 CK。CK 也产生了 ESR 信号,说明亦产生了自由基,1kGy 辐照样品(曲线 D)信号明显强于 CK,因此榛子的最低检出剂量也应不大于 1kGy。

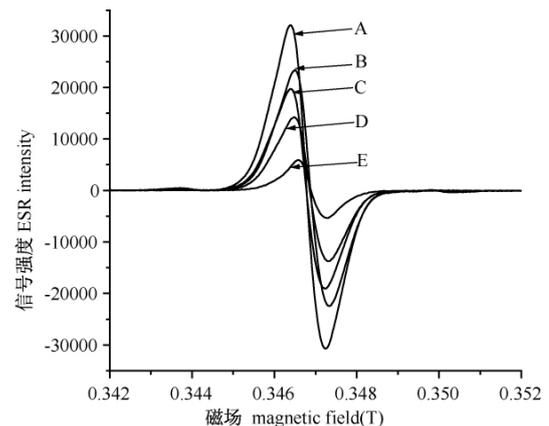


图8 经不同剂量辐照的榛子的 ESR 谱图

Fig. 8 ESR intensity versus magnetic field of irradiated hazelnut

图 9 为榛子辐照剂量与 ESR 信号强度关系图。由图 9 试验数据拟合得出榛子辐照剂量与 ESR 强度的关系式为 $Y = -196.94X^2 + 4381.4X + 7738.3$ ($R^2 = 0.9713$)。由关系式与相关系数可知榛子辐照剂量与 ESR 信号强度呈二次曲线关系式,拟合关系良好,在 0~10kGy 范围内通过测定 ESR 信号强度可以估算出榛子的辐照剂量,这对干果类辐照食品剂量的反推验

证具有一定的实际意义。

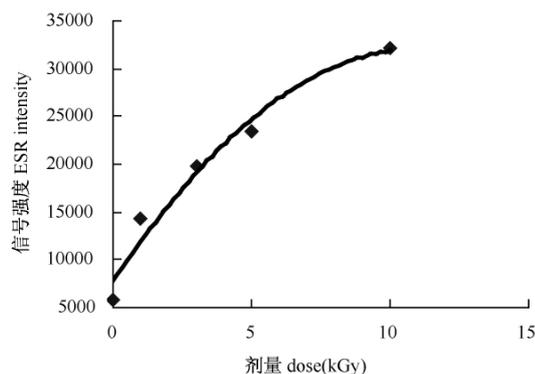


图9 榛子辐照剂量与信号强度关系

Fig.9 Relationship between ESR intensity associates and irradiation dose in hazelnut

3 讨论

要揭示样品辐照剂量和 ESR 信号强度之间准确的数学关系,还需要针对辐照食品之间存在的差异,如贮藏时间、食品成分、食品产地、前处理等等,要进行大量样品试验和 ESR 波谱统计分析,对辐照剂量和 ESR 信号强度之间的数学关系进行修正。本文将辐照最低剂量设为 1kGy,而据报道澳大利亚和新西兰对栗子等带壳食品允许辐照剂量定为 150Gy~1kGy,因此对这 4 种干果食品更低剂量辐照后 ESR 信号的特征变化还有待于进一步的研究。由于 ESR 谱仪灵敏度很高,所以样品的微小变化都会影响到 ESR 信号强度的变化,如 ESR 谱仪谐振腔内每次取样的重量是否一致,样品的颗粒度大小是否合适,每次样品管放置到谐振腔内的位置是否保持一样,这些都会不同程度地影响到检测结果,因此更加准确的剂量效应关系还需进一步研究明确。

4 结论

4 种剂量辐照干果的 ESR 波谱和对照均有明显的区别,ESR 信号强度均随辐照剂量增加而增大,且辐照前后样品的 ESR 强度和谱形都发生变化,应用 ESR 法能够鉴定 4 种食品是否经过辐照。核桃和开心果的 ESR 谱线中心信号左右两侧出现的 2 个对称小峰证明了纤维素自由基的存在。本研究得出核桃的最低检出剂量最接近 1kGy;葵花籽、开心果、榛子的最低检出剂量均明显低于 1kGy。根据 4 种样品辐照剂量与 ESR 强度的关系式可从理论上推算出葵花籽、核桃、开心果和榛子的辐照剂量参考值。

参考文献:

- [1] Yuhei Shimoyama, Mitsuko Ukai, Hideo Nakamura. ESR detection of wheat flour before and after irradiation [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2006, 63:888-890
- [2] 哈益明. 辐照食品及其安全性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 4:1-2
- [3] 徐宏青. 食品辐照的现状与展望 [N]. 农技服务, 2007, 24(6): 113-114
- [4] Canan Aydas, Birol Engin, Mustafa Polat, Talat Aydin. Electron spin resonance study of γ -irradiated Anatolian chickpea [J]. Radiation Effects & Defects in Solids, 2008, 1(163):7-17
- [5] 陈德平, 许立宪, 巫德辉, 林雄, 倪淳. 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, 17:98-101
- [6] Sulaxana Kumari Chauhan, R Kumar, S Nadasabapathy and A S Bawa. Detection methods for irradiated foods [J]. Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety, 2009, 8:1-16
- [7] EN 1786-1996, ESR spectroscopy of bones [S]
- [8] EN 1787-2000, ESR spectroscopy of cellulose [S]
- [9] EN 13708-2003, ESR spectroscopy of crystalline sugars [S]
- [10] 徐广智. 电子自旋共振波谱基本原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1978, 8:1-4
- [11] Raffi J, Boisseau P, L. Buscarlet, J - P Agnel. Electron spin resonance identification of irradiated strawberries [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1988, 84:3359-3362

(责任编辑 高美须 裴颖)