

电子自旋共振技术鉴别辐照茶叶

费晨¹ 叶馨今¹ 张海伟¹ 梁进¹ 郑文佳²

¹ (安徽农业大学茶与食品科技学院 合肥 230036)

² (贵州省茶叶科学研究所 贵阳 550000)

摘要 研究黄山毛峰和祁门红茶经 Co-60 γ 射线辐照诱导的电子自旋共振(Electron spin resonance, ESR)波谱特征, 以及吸收剂量、贮藏时间与茶叶中自由基 ESR 信号强度的关系, 考察利用 ESR 技术鉴别辐照茶叶的可行性。结果显示, 低吸收剂量能显著增加茶叶中 ESR 信号强度($p<0.01$); 茶叶中自由基的信号强度随吸收剂量呈多项式关系增长, 与贮藏时间呈乘幂函数关系下降; 在常温贮藏 70 d 后, 信号强度逐渐稳定, 但依然显著高于未辐照样品的信号强度($p<0.01$), 据此表明, 使用 ESR 法可以鉴别辐照与非辐照的茶叶。

关键词 电子自旋共振, 辐照, 自由基, 茶叶, 检测

中图分类号 TS205, TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2016.rj.34.030401

Identification of irradiated tea by ESR spectroscopy

FEI Chen¹ YE Xinjin¹ ZHANG Haiwei¹ LIANG Jin¹ ZHENG Wenjia²

¹(School of Tea & Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Heifei 230036, China)

²(Guizhou Tea Science Research Laboratory, Guiyang 550000, China)

ABSTRACT In order to explore the possibility to identify the irradiated tea by electron spin resonance (ESR), green tea (Huangshan Maofeng Tea) and black tea (Keemun Black Tea) were detected by ESR after irradiation with Co-60 γ -rays. The relations between ESR intensity of the tea samples and absorbed doses as well as storage time were analyzed. It turned out that there was a significant increase of free radicals intensity in all tea samples at low absorbed doses ($p<0.01$). The relations between the tea ESR intensity and absorbed doses fitted the multinomial growth while the relations between the tea ESR intensity and storage time fitted the power correlation decrease. After storage at room temperature for 70 d, the ESR intensity in irradiated tea decreased to the steady state which was still significantly higher than that in unirradiated tea samples ($p<0.01$). Therefore, it is possible to use ESR to identify whether the green or black tea was irradiated or not.

KEYWORDS Electron spin resonance (ESR), Irradiation, Free radicals, Tea, Detection

CLC TS205, TL99

基金资助: 安徽省教育厅科研项目[高校省级优秀青年人才基金重点项目(2013SQRL017ZD)和贵州省茶叶加工科技创新人才团队项目(黔科合人才团队[2014]4025号)资助]

第一作者: 费晨, 女, 1989年9月出生, 2012年毕业于安徽农业大学, 目前为该校在读硕士研究生, 农产品辐照加工贮藏方向, E-mail: vyvanni@163.com

通讯作者: 张海伟, 博士, 讲师, E-mail: zhanghaiwei@ahau.edu.cn

收稿日期: 2015-11-24; 修回 2015-12-17

Supported by Scientific Research Project of Anhui Province Department of Education (the Provincial Level of Key Projects Fund with the Outstanding Young Talents in Universities and Colleges, 2013SQRL017ZD) and Project of Guizhou Province Tea Processing Technology Innovation Talents Team (Guizhou Branch Talent Team No. [2014]4025)

First author: FEI Chen (female) was born in September 1989 and graduated from Anhui Agricultural University with bachelor degree in 2012. Now she is a master candidate in agricultural product processing and storage of irradiation. E-mail: vyvanni@163.com

Corresponding author: Ph.D. ZHANG Haiwei, lecturer, E-mail: zhanghaiwei@ahau.edu.cn

Received 24 November 2015; accepted 17 December 2015

茶叶作为一种传统的健康饮品,是世界范围内最受欢迎的饮料之一^[1]。但是茶叶在生产加工、运输及贮藏过程中易被微生物污染或陈化变质,影响茶叶的营养成分和感官品质,使茶叶失去应有的商品价值,造成巨大的经济损失^[2]。

食品辐照技术作为安全高效的物理加工方法在茶叶中已经达到商业化应用要求,能杀灭茶叶在生产加工过程中遭受的微生物污染,延长货架期,降低茶叶的质量安全风险^[3-4]。另有研究报道,辐照技术应用于茶叶能够提高茶叶内含物含量,改善茶叶品质;还能够显著降解茶叶中的拟除虫菊酯等农药残留^[5]。

随着国内外茶叶贸易的日益繁盛,以及辐照茶叶商业化的不断发展,为保证辐照茶叶的质量,打破“技术性”贸易壁垒及满足消费者的知情权,鉴别辐照茶叶的方法研究与相关法规的制定变得至关重要。

我国仅制定了茶叶辐照杀菌工艺的行业标准(NY/T1206-2006),鉴别辐照茶叶尚无标准可依^[6]。欧盟已经批准 10 项辐照食品的鉴定方法标准,包括热释光(Thermoluminescence, TL)法、电子自旋共振(Electron spin resonance, ESR)法、气相色谱(Gas chromatography, GC)分析法等,这些检测方法已在国际贸易中普遍使用^[7-9]。其中 ESR 法作为快速有效检测辐照食品的方法已越来越多地被世界各国广泛使用^[10]。

ESR 检测方法的原理是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,当用 ESR 谱仪检测时自由基将会产生电子自旋共振现象^[11]。一般 ESR 信号强度与吸收剂量呈正相关,因此,可以通过对吸收图谱的定量分析获得自由基浓度的相关信息,从而推断可能的吸收剂量^[12]。此方法现已被广泛应用于检测蔬菜、水果、菌菇以及肉类等辐照食品^[13-15],但在辐照茶叶的鉴别分析研究较少。

茶叶是一种富含黄酮类化合物的天然饮品,具有一定清除自由基的能力,但在接受辐照后,依然能产生长寿自由基^[16-17]。本研究以绿茶(黄山毛峰)和红茶(祁门红茶)为原料,分析吸收剂量、贮藏时间与茶叶中 ESR 信号强度的相关性,以期建立辐照茶叶 ESR 检测方法提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

绿茶(黄山毛峰)与红茶(祁门红茶)茶叶样品由安徽农业大学茶叶系提供,未经辐照处理。

1.2 仪器与设备

Co-60 γ 射线辐照源(活度 1.0×10^{16} Bq),安徽省农科院辐照中心;JES-FA200 型 ESR 波谱仪,日本电子株式会社;BZF50 型电热真空干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;SQ2119C 型多功能食品加工机,上海帅佳电子科技有限公司;80 目标标准检验筛,浙江上虞市公路仪器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 辐照处理

将绿茶与红茶分别用聚乙烯自封袋包装,每个剂量设 3 个重复。根据茶叶辐照杀菌工艺农业行业标准(NY/T 1206-2006),设定绿茶与红茶的吸收剂量分别为 0、0.5、1、3、5 kGy 和 0、1、3、5、9 kGy,剂量率均为 0.5 kGy/h^[6]。

1.3.2 样品处理

受照后的茶叶样品用多功能食品加工机粉碎,过 80 目筛,分别收集到自封袋中。于电热干燥箱中 40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥处理 4 h。室温下过夜后,样品分别装入内径为 3.5 mm 的 ESR 管中,紧密堆积至 20 mm 高度(约 0.1 g),待 ESR 波谱测定。每样品每剂量重复测定 3 次。

1.3.3 ESR 检测

ESR 波谱仪测定参数:中心磁场为 323.5 mT;扫场宽度为 20 mT;微波辐射频率为 9.054 GHz;微波功率为 0.998 mW;信号通道调制频率 100 kHz;微波调制幅度(Modulation amplitude, MA) 0.1 mT;扫描时间为 60 s;温度为室温。

2 结果与分析

2.1 辐照前后茶叶的 ESR 波谱特征

食品中的自由基信号可能来源于纤维素自由基,糖基自由基以及 Mn^{2+} 等金属离子。茶叶含有丰富的化学物质,自由基的种类丰富,ESR 所测的自由基为茶叶中各种自由基总和的信号强度。辐照处理后,植物样品中的纤维素和多糖等物质在射线作用下能诱产生长寿自由基。这些自由基中含有未

成对电子，具有净电子自旋角动量，在外加磁场作用下会产生自旋共振吸收现象^[18]，因此，可用 ESR 波谱技术测定。ESR 信号强度反映的是共振条件下样品所吸收的总能量^[19]，样品中自由基含量越大，信号强度越大。从图 1 可知，未辐照的绿茶与红茶样品在中心磁场区域（ $g=2.005\pm0.001$ ，其中 g 因子表征磁场共振的位置）均出现了弱的共振吸收峰，说明未辐照的茶叶样品中含有一定量的自由基。较

低剂量辐照处理，如照射绿茶与红茶至吸收剂量分别为 0.5 kGy 和 1 kGy 后，在相同的中心磁场区域共振吸收峰的振幅显著增大，说明高能 γ 射线诱导茶叶机体产生了相对长寿命的自由基。ESR 波谱图中的 g 值反映的是不成对电子所在分子的特征量，即所测样品中自由基的特征值。辐照前后检测到绿茶与红茶中自由基的 g 值都没有发生变化，表明茶叶中自由基的主要类型并未发生变化。

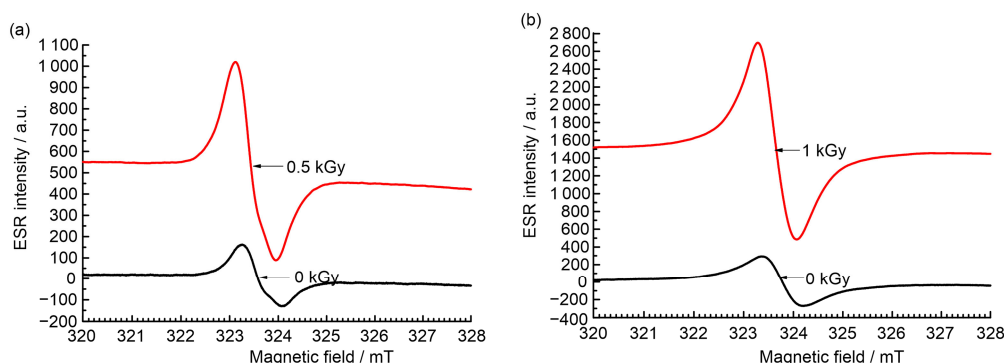


图 1 ESR 波谱图：(a)未辐照和吸收剂量 0.5 kGy 的绿茶，(b)未辐照和吸收剂量为 1 kGy 的红茶
Fig.1 Relative ESR signal intensities of green tea before and after irradiation at 0.5 kGy (a) and black tea before and after irradiation at 1.0 kGy (b)

使用 ESR 波谱技术检测花椒、孜然和核桃等富含纤维素的辐照样品时，在中心信号附近会出现 2 个磁场宽度约为 0.006 T 相对微弱的对称峰^[19-20]。这 2 个小峰是辐照诱导产生的纤维素自由基在磁场作用下产生的共振吸收峰。根据 EN 1787-2000 和 NY/T 2211-2012，纤维素自由基特征峰是权威机构使用 ESR 方法鉴定某些农产品是否经过辐照的重要依据之一^[21]。如图 2 所示，利用 ESR 光谱检测辐

照绿茶叶和红茶叶，在中心特征峰的附近未出现 2 个对称小峰，即未检测到纤维素自由基信号。这与 Jae 等^[7]和 Semra 等^[22]的研究结果相似，辐照处理仅使非特异性中心特征峰信号强度显著增加，但未发现不同于非受照样品的特征峰。这对利用纤维素自由基峰信号鉴定辐照茶叶带来了困难，因为在贮藏期间，中心特征峰信号强度通常以非常快的速度进行衰变。

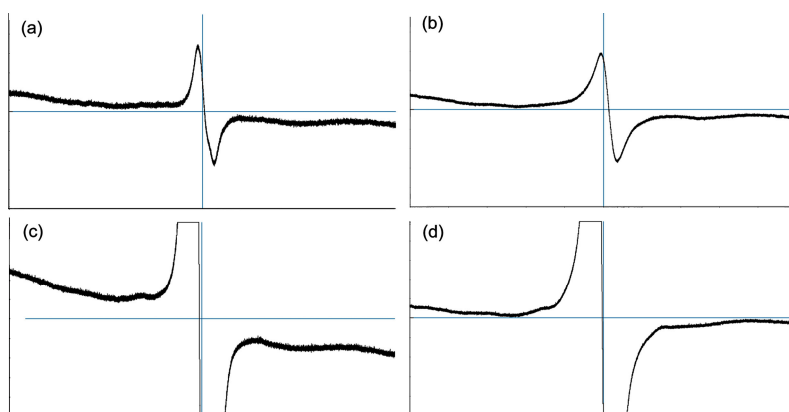


图 2 典型 ESR 谱图：(a)未辐照绿茶放大 8 倍，(b)吸收剂量为 5 kGy 绿茶放大 8 倍，(c)未辐照红茶放大 4 倍，(d)吸收剂量为 5 kGy 绿茶放大 4 倍

Fig.2 Typical ESR spectra recorded for green tea unirradiated ($\times 8$) (a), green tea irradiated at 5 kGy ($\times 8$) (b), black tea unirradiated ($\times 4$) (c), and black tea irradiated at 5 kGy ($\times 4$) (d)

2.2 茶叶 ESR 信号强度与吸收剂量相关性

当物质受到电离激发时处于上下两能级的电子发生受激跃迁,有一部分低能级的电子吸收电磁波能量跃迁到高能级,故辐射诱发的顺磁性物质产额与吸收剂量是直接相关的^[23]。为进一步研究茶叶的

ESR 信号强度与吸收剂量之间的关系,在同一剂量率条件下对样品分别进行梯度剂量的辐照处理,实验结果如图 3 所示。不同吸收剂量的茶叶样品在同一磁场位置均出现了特征吸收峰,随着吸收剂量的增加,样品的自由基信号强度也呈显著性增加($p<0.05$)。

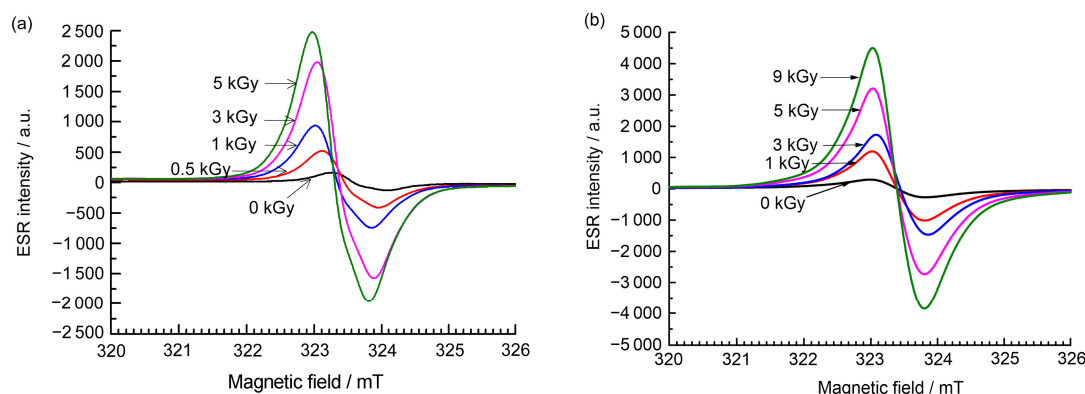


图 3 不同吸收剂量绿茶(a)与红茶(b)的 ESR 谱图
Fig.3 ESR spectra of green tea (a) and black tea (b) irradiated at different doses

吸收剂量分别为 0.5、1、3、5 kGy 和 1、3、5、9 kGy 的绿茶和红茶样品用来构建剂量-ESR 信号响应曲线。茶叶样品的 ESR 信号强度随着吸收剂量的变化趋势见图 4。由图 4 可见,茶叶中自由基含量与吸收剂量之间呈显著正相关关系。一般辐照样品中自由基信号强度 y 与吸收剂量 x 之间呈线性或多项式关系^[24],本研究拟合受照绿茶与受照红茶的剂量-信号响应方程见表 1。曲线拟合所得的线性方程与多项式方程的相关系数均在 0.95 以上。多项式方程的相关系数高于线性方程的相关系数,说明茶叶 ESR 信号强度与吸收剂量之间的关系更符合多项式曲线的变化趋势。

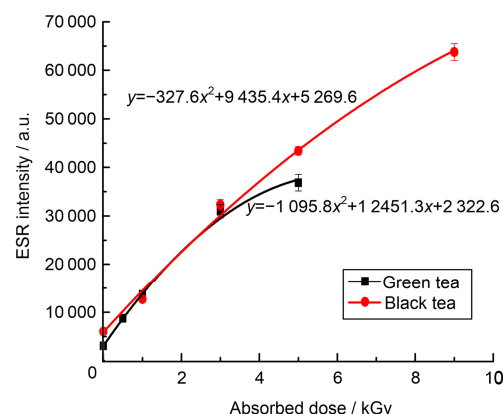


图 4 茶叶 ESR 信号强度与吸收剂量的拟合曲线
Fig.4 Curves of ESR signal intensity vs. absorbed doses

表 1 ESR 信号强度与吸收剂量拟合曲线的方程参数与相关系数
Table 1 Equation parameters and correlation coefficients of ESR signal intensity and absorbed doses fitting curves

拟合形式 Fitted curve	品种 Species	参数 Parameters			
		a	b	c	R^2
$y=ax+b$	红茶 Black tea	6 463.8	8 366.6	0	0.979 0
	绿茶 Green tea	6 962.7	5 025.5	0	0.955 9
$y=ax^2+bx+c$	红茶 Black tea	-327.6	9 435.4	5 269.6	0.996 9
	绿茶 Green tea	-1 095.8	12 451.3	2 322.6	0.993 1

由图4还可见,吸收剂量在较小范围内,剂量与ESR信号强度有良好的线性关系,随着吸收剂量的增大,信号强度的增大趋势逐渐变缓,偏离线性范围。这可能是因为高剂量的辐照诱导产生的短寿命自由基比例相对较高,这个结果与Semra等^[22]、Polat等^[24]和Ukai等^[25]的研究结果一致。因此,在一定吸收剂量范围内,可以通过ESR信号强度初步估算出吸收剂量,但在实际应用中ESR的信号强度会随着贮藏时间而逐渐下降,而且还会受到诸如环境湿度、温度等影响。因此,为得到更准确的剂量-ESR信号效应关系,还需要对ESR信号强度随贮藏时间的变化规律进行进一步研究。

2.3 茶叶ESR信号强度与贮藏时间相关性

食品辐照处理后产生的部分自由基会通过相互反应(耦合)而消失,因此,贮藏时间是影响ESR信号强度变化的重要因素,需要研究辐照产生的自由基随时间衰减的变化规律^[26]。根据胡芳芳等^[27]对奶粉、面粉、干辣椒和大米等辐照食品的自由基研究可知, γ 射线辐照产生的自由基在受照后随时间的衰变规律符合乘幂公式。本研究对辐照茶叶自由基信号强度与贮藏时间之间的关系进行了乘幂曲线拟合,得到吸收剂量3 kGy绿茶ESR信号与贮藏时间的拟合方程为 $y=31\,135x^{-0.296}$,相关系数 R^2 为

0.969;吸收剂量为5 kGy绿茶的拟合方程为 $y=38\,501x^{-0.297}$,相关系数 $R^2=0.993$;吸收剂量3 kGy红茶的拟合方程为 $y=33\,894x^{-0.333}$,相关系数 R^2 为0.978;吸收剂量5 kGy红茶的拟合方程为 $y=45\,263x^{-0.360}$,相关系数 R^2 为0.995。以上拟合曲线的相关系数均在0.96以上,说明辐照茶叶的ESR信号强度随贮藏时间的变化趋势与乘幂函数的曲线类似。

图5是以茶叶样品的ESR检测谱图的信号强度为纵坐标,贮藏时间为横坐标,根据乘幂函数方程拟合得到的曲线。在贮存时间的前20 d,两种吸收剂量的红茶和绿茶的自由基含量都急剧下降,吸收剂量3 kGy的绿茶与红茶中的自由基含量分别降低了44.3%和46.1%;吸收剂量5 kGy的绿茶与红茶中的自由基含量分别降低了46.8%和54.5%。70 d后,吸收剂量3 kGy和5 kGy的绿茶与红茶中的自由基含量减少均超过了70%,但所有辐照茶叶的自由基信号强度均显著高于未辐照茶叶的信号强度($p<0.01$)。这与Polat等^[24]利用ESR技术对红茶和Rooibos茶的研究以及Ukai等^[25]对辐照胡椒粉中自由基含量的衰减变化是类似的。通过研究辐照茶叶信号强度与贮藏时间的关系,可以对已建立起的信号强度与吸收剂量的拟合曲线进行修正,从而对吸收剂量的追溯鉴定有着重要的意义。

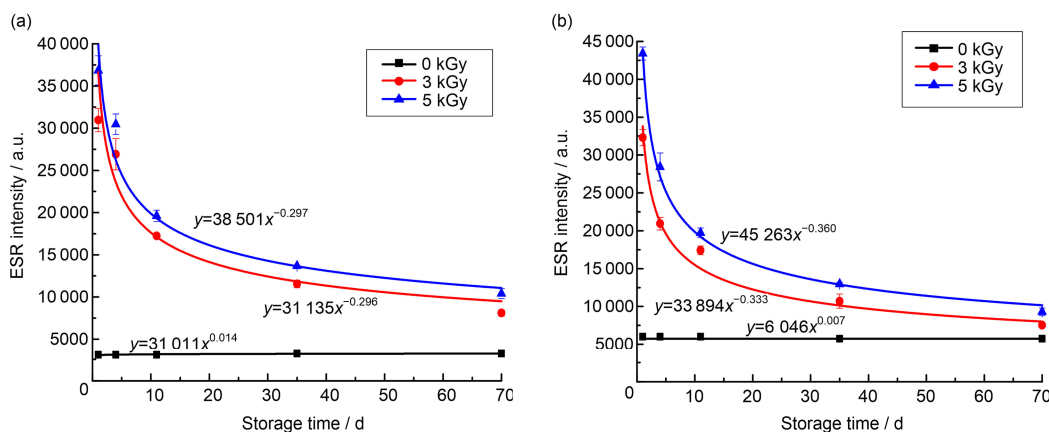


图5 吸收剂量0、3、5 kGy茶叶ESR信号强度与贮藏时间的拟合曲线:(a)绿茶,(b)红茶
Fig.5 Experimental and calculated ESR signal intensity decay curves for green tea (a) and black tea (b) samples irradiated at 0, 3, 5 kGy

3 结论

通过ESR检测可知辐照前后的茶叶自由基信号有显著差异($p<0.01$);辐照茶叶中自由基的信号强

度随吸收剂量成多项式关系增长;辐照茶叶的自由基信号与贮藏时间成乘幂函数关系,随着贮藏时间延长而降低至信号稳定,但依然显著高于未受照样品的自由基信号强度($p<0.01$)。本研究表明,可以使

用 ESR 法鉴别茶叶是否经过辐照处理。ESR 法辐照茶叶的初始吸收剂量的推断、辐照茶叶中是否存在纤维素自由基以及是否可以通过纤维素自由基的特征峰定性定量的鉴别检测辐照茶叶则需要进一步的实验研究。

参考文献

- 1 Li X, Zhang Z W, Li P W, *et al.* Determination for major chemical contaminants in tea (*Camellia sinensis*) matrices: a review[J]. Food Research International, 2013, **53**(2): 649-658. DOI: 10.1016/j.foodres.2012.12.048.
- 2 朱佳廷, 哈益明, 刘春泉. 茶叶辐照杀菌工艺标准的研究[J]. 江苏农业科学, 2006(5): 141-144. DOI: 10.15889/j.issn.1002-1302.2006.05.056.
ZHU Jiating, HA Yiming, LIU Chunquan. Study on technical standard for irradiation sterilization of tea[J]. Journal of Jiangsu Agricultural Sciences, 2006(5): 141-144. DOI: 10.15889/j.issn.1002-1302.2006.05.056.
- 3 张海伟, 郑文佳, 候如燕, 等. 辐照技术应用于茶叶上的研究进展[J]. 激光生物学报, 2012, **21**(3): 198-203. DOI: 10.3969/j.issn.1007-7146.2012.03.002.
ZHANG Haiwei, ZHENG Wenjia, HOU Ruyan, *et al.* Recent advances on the application of irradiation technique on tea[J]. Acta Laser Biology Sinica, 2012, **21**(3): 198-203. DOI: 10.3969/j.issn.1007-7146.2012.03.002.
- 4 Hossain M S, Fakhruddin A N, Chowdhury M, *et al.* Degradation of chlorpyrifos, an organophosphorus insecticide in aqueous solution with gamma irradiation and natural sunlight[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, **1**(3): 270-274. DOI: 10.1016/j.jece.2013.05.006.
- 5 哈益明, 姜倩, 王峰, 等. 我国食品辐照标准体系基本框架的研究[J]. 核农学报, 2008, **22**(4): 478-482.
HA Yiming, JIANG Qian, WANG Feng, *et al.* Establishment of the standard system for food irradiation in China[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2008, **22**(4): 478-482.
- 6 江苏省农业科学院原子能农业利用研究所, 江苏瑞迪生科技有限公司, 农业部辐照产品质量监督检验测试中心. NY/T1206-2006, 茶叶辐照杀菌工艺[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 12.
Institute for Application of Atomic Energy of Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Jiangsu Rui-di-sheng Scientific and Technological Ltd., Quality Inspection and Test Center of Irradiated Products. NY/T 1206-2006, Irradiation practice for the control of microflora in teas[M]. Beijing: Standards Press of China, 2006: 12.
- 7 Jae J A, Kashif A, Joong H K. Electron spin resonance analyses of grinding- and radiation-induced signals in raw and refined sugars[J]. Food Analysis Methods, 2012, **5**: 1196-1204. DOI: 10.1007/s12161-012-9364-z.
- 8 Tamikazu K, Masakazu F, Setsuko T, *et al.* Status of food irradiation in the world[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, **78**(3): 222-226. DOI: 10.106/j.radphyschem.2008.09.009.
- 9 哈益明, 周洪杰. 辐照食品分析检测技术的研究进展[J]. 食品科学, 2005, **26**(6): 260-265. DOI: 10.10321/j.issn:1002-6630.2005.06.062.
HA Yiming, ZHOU Hongjie. The review on analytical detection methods for irradiated foods[J]. Food Science, 2005, **26**(6): 260-265. DOI: 10.10321/j.issn:1002-6630.2005.06.062.
- 10 Korkmaz M, Polat M. Radical kinetics and characterization of the free radicals in gamma irradiated red pepper[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, **62**: 411-421. DOI: 10.1016/s0969-806x(0100215-8).
- 11 徐广智. 电子自旋共振波普基本原理[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 1-4.
XU Guangzhi. The basic principle of electron spin resonance[M]. Beijing: Science press, 1978: 1-4.
- 12 Shimoyama Y, Ukai M, Nakamura H. ESR detection of wheat flour before and after irradiation[J]. Spectro Chimica Acta Part A, 2006, **63**(4): 888-890. DOI: 10.106/j.saa.2005.10.002.
- 13 Mitsuko U, Hiromi K, Hideo N, *et al.* An electron spin resonance study of dry vegetables before and after irradiation[J]. Spectro Chimica Acta Part A, 2008, **69**: 1417-1422. DOI: 10.106/j.saa.2007.09.043.
- 14 Kashif A, Jae J A, Gui R K, *et al.* Applicability of different analytical methods for the identification of γ -irradiated fresh mushrooms during storages[J]. Food Science Biotechnology, 2012, **21**(2): 573-579. DOI: 10.1007/s10068-012-0073-6.
- 15 Park Y D, Kim Y D, Jin C H, *et al.* Development of a method based on ESR spectroscopy for the identification of irradiated beef, pork, and chicken meats[J]. Food Science Biotechnology, 2011, **20**(2): 367-370. DOI: 10.1007/s10068-011-0051-4.
- 16 Zhe P A, Xu Z W, Wen W S, *et al.* Tea polyphenols protect against irradiation-induced injury in

- submandibular glands cells: A preliminary study[J]. Archives of Oral Biology, 2011, **56**(8): 738-743. DOI: 10.1016/j.archoralbio.2010.12.009.
- 17 Luczaj W, Skrzydle W. Antioxidative properties of black tea[J]. Preventive Medicine, 2005, **40**(6): 910-918. DOI: 10.1016/j.ypmed.2004.10.014.
 - 18 Birol E, Aydas C, Polat M. Detection of gamma irradiated fig seeds by analysing electron spin resonance[J]. Food Chemistry, 2011, **126**(4): 1877-1882. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.12.012.
 - 19 李伟明, 哈益明, 王锋, 等. 辐照孜然的 ESR 法鉴定及原初吸收剂量的估算[J]. 中国农业科学, 2011, **44**(8): 1688-1693. DOI: 10.3864/j.issn.0578-1752.2011.08.018.
LEE Weiming, HA Yiming, WANG Feng, *et al.* Identification and estimation of the initial absorbed dose in irradiated cumin by ESR spectrometry[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2011, **44**(8): 1688-1693. DOI: 10.3864/j.issn.0578-1752.2011.08.018.
 - 20 李伟明, 哈益明, 赵永富, 等. ESR 法定量检测干果类辐照食品[J]. 核农学报, 2011, **25**(2): 281-285.
LEE Weiming, HA Yiming, ZHAO Yongfu, *et al.* Quantitative detection of absorbed dose of irradiated dried fruit by ESR spectroscopy method[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2011, **25**(2): 281-285.
 - 21 Anonymous. EN 1787-2000, Detection of irradiated food containing cellulose by ESR spectroscopy[S]. London, British Standards Institution, 2000.
 - 22 Semra T C, Birol E. Identification of irradiated sage tea(*Salvia officinalis* L.) by ESR spectroscopy[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, **79**: 540-544. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.09.004.
 - 23 谭媛媛, 阚登蕾, 赵小俊, 等. ESR 波谱法及其他物理法检测淀粉类辐照食品[J]. 核农学报, 2009, **23**(2): 294-296.
TAN Yuanyuan, KAN Denglei, ZHAO Xiaojun, *et al.* Detection of irradiated starch foods by ESR spectroscopy associated with other physical methods[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2009, **23**(2): 294-296.
 - 24 Polat M, Korkmaz M. Detection of irradiated black tea (*Camellia sinensis*) and rooibos tea (*Aspalathus linearis*) by ESR spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2008, **107**(2): 956-961. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.08.059.
 - 25 Ukai M, Shimoyama Y. Free radicals in irradiated pepper: an electron spin resonance study[J]. Applied Magnetic Resonance, 2003, **24**: 1-11. DOI: 10.1007/BF03166674.
 - 26 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]. 辐射研究与工艺学报, 2010, **28**(3): 129-133.
LEE Weiming, HA Yiming, ZHANG Yanli. Progress of ESR technique to identify irradiated food containing cellulose[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2010, **28**(3): 129-133.
 - 27 胡芳芳, 俞平, 高士根, 等. 辐照食品的 ESR 谱与辐照剂量关系的研究[J]. 中华放射医学与防护, 2005, **25**(4): 379-380.
HU Fangfang, YU Ping, GAO Shigen, *et al.* Relationship between the ESR spectroscopy and the radiation doses in radiated food[J]. Chinese Journal of Radiological Medicine and Protection, 2005, **25**(4): 379-380. DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-5098.2005.04.032.