

提高辐照食品热释光检测方法效率的技术分析

刘运宏, 邵宪章, 曹磊, 吉艳琴, 郭文

(中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所, 辐射防护与核应急中国疾病预防控制中心重点实验室, 北京 100088)

摘要: 提出一种提高辐照食品热释光检测效率的改进技术方法, 先采用第1发光曲线筛分样品, 再利用发光强度比值对筛分后的6种待测样品进行鉴定。结果表明: 改进热释光方法具有100%检测准确率, 而需进行参比剂量辐照及后续热释光测量的样品仅为BS EN 1788—2001方法的33.3%, 优选筛分阈值后, 这一比例还能进一步降低。改进后的辐射食品热释光检测方法明显提高了检测效率, 降低了检测费用, 是一种可行方法。

关键词: 辐照食品; 热释光; 检测; 改进; 效率

Improved Thermoluminescence Method for the Detection of Irradiated Food

LIU Yun-hong, SHAO Xian-zhang, CAO Lei, JI Yan-qin, GUO Wen

(Key Laboratory of Radiological Protection and Nuclear Emergency, National Institute for Radiological Protection, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100088, China)

Abstract: An improved thermoluminescence method to detect irradiated food was proposed. Food samples were screened using the first glow curve, and six screened samples were further identified using thermoluminescence glow ratio. Results showed that the improved thermoluminescence method could achieve 100% detection accuracy, and the samples to be irradiated with reference dose and measured subsequently accounted for only 33.3% of those to be screened with BS EN 1788 method. Furthermore, this proportion can be further reduced if the high and low thresholds (HT and LT) of screening were optimized. The improved thermoluminescence method can significantly enhance the efficiency of detection and reduce the cost and thus is reasonable and feasible.

Key words: irradiated food; thermoluminescence; detection; improvement; efficiency

中图分类号: TS205; R155.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)04-0186-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201404038

食品辐照是一种新型的食品加工和保藏技术, 具有节能、高效、无化学残留和保持食品良好风味等优点, 应用日益广泛。随着辐照食品商业化的迅猛发展, 人们对食品是否经过辐照处理日益关注, 进出口贸易纷争也日益突出^[1-3]。因此, 建立健全辐照食品检测体系, 对保障消费者知情权、消除国际贸易技术壁垒和推动辐照食品商业化有重要意义。

目前, 辐照食品检测方法主要有: 热释光(thermoluminescence, TL)检测法、光致发光检测法、电子自旋共振法、高效液相色谱法、DNA裂解产物检测法等10种方法^[4-6]。其中, 热释光检测法适用于可分离出硅酸盐矿物质的食品, 如新鲜蔬菜、水果、香辛料、干果、谷物、水产品等, 是检测样品种类最多、应用范围最为广泛的检测方法。

热释光检测方法通常需要进行两次热释光测量和一

次参比剂量辐照, 单样检测时间为3~5 d, 检测时间长、效率较低^[7]。周洪杰等^[8]研究发现, 可以不用参比剂量辐照和第2次热释光测量, 仅结合第1次热释光测量得到的峰值温度、峰值以及发光强度等因素, 就可直接判定茶叶是否经过辐照, 但周洪杰等^[8]在文献中没有提出系统的筛分、确证方法, 也未能将之推广到除茶叶以外的其他辐照食品。大量实验结果表明^[7-24], 不仅茶叶, 其他辐照食品的热释光曲线也具有两个明显特性: 1) 辐照食品的峰值温度(曲线最高峰所对应的温度)一般小于250℃, 未辐照食品的通常大于300℃; 2) 辐照食品的热释光发光强度远远大于未辐照食品的。本研究根据这两个特性, 提出了先采用峰值温度和发光强度对待测样品进行筛分, 再利用发光强度比值对筛分后待测样品进行判别的改进技术方法, 并对其检测准确率和效率进行了初步验证。

收稿日期: 2013-04-10

基金项目: 中国疾控中心辐射安全所青年科学研究所所长基金项目

作者简介: 刘运宏(1982—), 男, 助理研究员, 博士, 主要从事辐射剂量学研究。E-mail: yhliu82@126.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

土豆、干香菇、苹果、花椒、辣椒粉和山楂干6种食材,于北京某农贸市场购买。其中干香菇、花椒、辣椒粉在购买后分别采用1.0、3.0、7.0 kGy剂量辐照。辐照后,所有样品在室温环境下避光放置1星期,然后进行热释光检测。

62.5%多钨酸钠溶液(将250 g多钨酸钠溶于150 mL水中) 德国Alfa Aesar公司; 1 mol/L盐酸、1 mol/L氨水、30% H₂O₂(分析纯)、丙酮(分析纯) 北京化工厂。

1.2 仪器与设备

TLO/SL-DA-20型全自动热释光/光致发光测量仪 丹麦RISØ国家实验室; LD4-2型离心机 北京医用离心机厂; AS3120B型超声波清洗器 天津奥特赛恩斯仪器有限公司; DHG-9075A恒温炉 上海一恒科技有限公司; AB204-S型天平 美国Mettler Toledo公司。

1.3 方法

1.3.1 矿物质收集

取适量待检样品置于1 000 mL塑料烧杯中,加入去离子水至没过样品表面,用超声波清洗器处理10 min,然后经100目尼龙筛过滤。反复用去离子水强力冲洗滤渣,将滤液收集于1 000 mL塑料烧杯中,滤液静置5~10 min,除去烧杯中上层的水和有机物。

1.3.2 矿物质的重液分离

将烧杯中的沉淀物转移到15 mL离心管中,加入5 mL多钨酸钠溶液,使用超声波处理5~10 min,然后在离心机中以3 000 r/min离心2 min,之后用巴斯德移液枪将上清液小心地吸出。如果沉淀物中不仅含有矿物质还有残留的食品样品(如花椒细末、絮状香菇细末),可重复该离心过程。离心结束后,小心将多钨酸钠层吸出到废液缸。

1.3.3 矿物质纯化

向离心管中加入1 mL盐酸除去矿物质中的碳酸盐成分,超声波处理3~5 min后,加入氨水中和至pH 7,然后倾出上清液。向离心管中加入1 mL氨水和2 mL H₂O₂,氧化沉淀物中的残留有机物并去除矿物质上所附着颜色(辣椒粉中的矿物质附着红色),静置24 h后移除上清液。加入10 mL去离子水洗涤沉淀物2~3次,移除去离子水,用丙酮除去矿物质表面的水2~3次。在丙酮环境下用巴斯德移液枪将矿物质转移至样品盘,样品盘在使用前已用丙酮清洗,并称量空盘质量 m_0 。将待测样品盘在50 °C恒温箱中放置12 h。

1.3.4 热释光测量

1.3.4.1 第1发光曲线的测量

将样品盘放入热释光测量仪中,在通入氮气(速率

为1 L/min)的条件下温度由70 °C升高到500 °C,升温速率6 °C/s,测量样品的热释光发光曲线。记录发光曲线峰值温度 T_m 。对温度区间为150~250 °C的发光曲线进行积分,得到相应的发光量 G_1 。热释光测量结束后,称量样品盘和矿物质总质量 m_{T_1} ,按式(1)、(2)计算得到矿物质质量 m_1 和单位质量发光量 G_{m_1} 。

$$m_1 = m_{T_1} - m_0 \quad (1)$$

$$G_{m_1} = G_1 / m_1 \quad (2)$$

1.3.4.2 参比剂量辐照

将测量过的样品放置到定制有机玻璃盒中进行辐照,盒子前表面为5 mm厚的有机玻璃板,可满足电子平衡条件。辐照装置采用北京师范大学的⁶⁰Co γ辐照源,实验设计辐照剂量为1.0 kGy,为保证辐照的准确度和均匀性,样品放置在剂量率为1 Gy/min处照射,照射耗时16.67 h。

1.3.4.3 第2发光曲线的测量

将辐照后的样品在50 °C恒温箱中放置12 h,然后按照第1发光曲线的测量条件,测量参比剂量辐照后样品的热释光发光曲线。对温度区间为150~250 °C的发光曲线进行积分,得到相应的发光量 G_2 。热释光测量结束后,称量样品盘和矿物质的总质量 m_{T_2} ,按式(3)、(4)计算出矿物质质量 m_2 以及单位质量发光量 G_{m_2} 。

$$m_2 = m_{T_2} - m_0 \quad (3)$$

$$G_{m_2} = G_2 / m_2 \quad (4)$$

1.3.4.4 热释光发光量比的计算

热释光的发光量比 f 和单位质量发光量比 f_m 按式(5)、(6)计算。

$$f = G_1 / G_2 \quad (5)$$

$$f_m = G_{m_1} / G_{m_2} \quad (6)$$

1.3.5 辐照食品判定方法

1.3.5.1 BS EN 1788—2001^[7]

参照国际通用的辐照食品热释光检测标准BS EN 1788—2001《Foodstuffs - Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated》^[7]判定方法为:若 $f \geq 0.1$,则判定样品经过辐照;若 $f < 0.1$,则判定样品未经辐照。

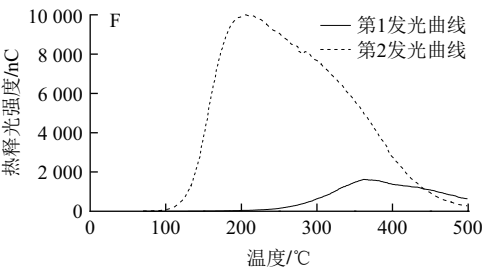
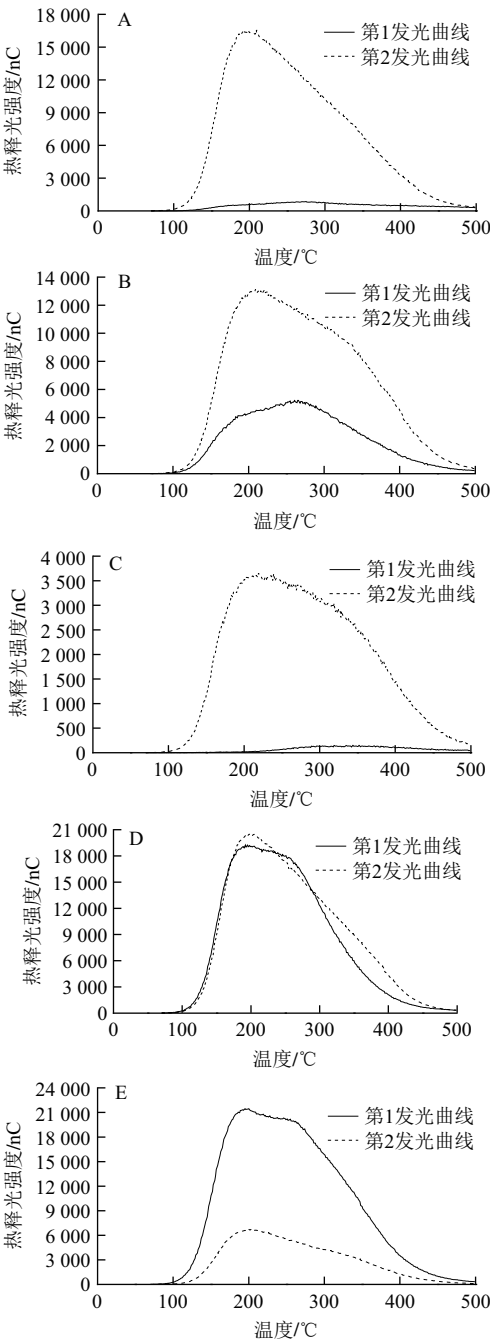
1.3.5.2 改进后的热释光检测方法

改进后的热释光检测方法为:若 $t_m \leq 250$ °C且 $G_{m_1} \geq$ 较高的筛分阈值(higher threshold, HT),样品可筛分为辐照食品;若 $t_m \geq 300$ °C且 $G_{m_1} \leq$ 较低的筛分阈值(lower threshold, LT),样品可筛分为未辐照食品;其他情况筛分为待定样品。对待定样品,必须通过参比剂量辐照后测算得到的 f_m 来判定,若 $f_m \geq 0.1$,则判定样品经过辐照;若 $f_m < 0.1$,则判定样品未经辐照。

2 结果与分析

2.1 BS EN 1788—2001判定

6种食品样品的热释光发光曲线如图1所示。对上述各图中温度区间为150~250℃的发光曲线进行积分,可以得到相应的发光量 G_1 和 G_2 ,并计算得到发光量比 f ,结果如表1所示。由表1可以看出,干香菇、花椒、辣椒粉的发光比 f 均大于0.1,根据BS EN 1788—2001可判别为辐照食品,而土豆、苹果、山楂干的发光量比 f 明显小于0.1,可判别为未辐照食品,这和实际情况完全一致,检测准确率为100%。



A.土豆; B.干香菇; C.苹果; D.花椒; E.辣椒粉; F.山楂干。

图1 6种食品的热释光发光曲线

Fig.1 TL glow curves of potato, dehydrated mushroom, apple, pepper, capsicum powder and dehydrated hawthorn

表1 BS EN 1788—2001方法的检测结果

Table 1 Results obtained by BS EN 1788—2001 method for the detection of irradiated food

样品	G_1/nC	G_2/nC	f	检测结果
土豆	72 190	1 713 549	0.04	未辐照
干香菇	453 231	1 107 414	0.41	已辐照
苹果	3 827	432 673	0.01	未辐照
花椒	3 575 281	3 268 882	1.09	已辐照
辣椒粉	5 161 934	1 085 947	4.75	已辐照
山楂干	9 044	1 343 122	0.01	未辐照

2.2 利用改进的热释光检测方法判定

辐照样品的发光曲线和未辐照样品的存在着明显区别:辐照样品的峰值温度一般小于250℃,未辐照样品的峰值温度则通常大于300℃,而且辐照样品的热释光发光强度远远大于未辐照样品的。根据这两个热释光特性,提出了如1.3.5.2节所示的改进热释光检测方法。

因为有的未辐照样品的峰值温度低于250℃^[24],如果仅靠峰值温度进行筛分可能会造成误判,为了保证筛分的准确率,采用峰值温度和热释光发光强度相结合的方法来进行筛分。考虑到热释光发光强度和矿物质质量成正比,为了消除不同矿物质质量带来的影响,采用单位质量发光量来表征热释光发光强度。参照辐照食品的光致发光检测法^[25],对单位质量发光量设置了两个筛分阈值,即HT和LT,阈值初步设定为HT=100 000 nC/mg, LT=10 000 nC/mg,两者相差10倍。改进热释光检测方法的筛分结果见表2。

表2 改进热释光方法的检测结果

Table 2 Results obtained by the improved thermoluminescence method for the detection of irradiated food

样品	第1发光曲线			第2发光曲线			检测结果
	峰值温度/℃	m_1/mg	$G_{m1}/(\text{nC}/\text{mg})$	筛分结果	m_2/mg	$G_{m2}/(\text{nC}/\text{mg})$	
土豆	275	1.8	40 106	待定	1.7	1 007 970	0.04 未辐照
干香菇	264	1.6	283 269	待定	1.4	791 010	0.36 已辐照
苹果	342	2.2	1 740	未辐照			
花椒	194	2.9	1 232 856	已辐照			
辣椒粉	196	3.8	1 358 404	已辐照			
山楂干	360	2.6	3 478	未辐照			

由表2可知, 花椒和辣椒粉第1发光曲线的峰值温度均明显小于250℃, 单位质量发光量 G_{m_1} 大于高阈值100 000 nC/mg, 可以筛分为辐照食品; 苹果和山楂干的峰值温度均大于300℃, G_{m_1} 小于低阈值10 000 nC/mg, 可以筛分为未辐照食品; 土豆和干香菇的峰值温度分别为275、264℃, 不具备明显的辐照食品或未辐照食品的峰值温度特征, 被筛分为待定样品。对待定样品进行参比剂量辐照, 测量其第2发光曲线并计算相应的 f_m , 见表2。由表2可知, 土豆的 f_m 为0.04, 小于0.1, 被判别为未辐照食品; 而干香菇的 f_m 为0.36, 大于0.1, 因此干香菇是辐照食品。检测结果和实际情况完全一致, 检测准确率也为100%。

综上可知, 利用第1发光曲线, 从6种样品中筛分出了4种样品, 筛分结果和实际情况完全一致; 2种样品被筛分为待定样品, 需要进行参比剂量辐照及后续热释光测量。和BS EN 1788—2001检测方法相比, 改进热释光检测方法不仅能达到100%的检测准确率, 其需要进行参比剂量辐照及后续热释光测量的样品仅有2种, 是BS EN 1788—2001方法的33.3%, 检测效率明显提高, 检测费用也相应降低。

2.3 不同阈值对筛分结果的影响

利用第1发光曲线对食品样品进行筛分时, 所采用的筛分阈值HT和LT对筛分结果有较大影响, 如表3所示。表3中的筛分比例指的是已筛分样品占总样品的百分比。

表3 不同筛分阈值对筛分结果的影响

Table 3 Influence of different screening thresholds on screening results

筛分阈值/(nC/mg)		筛分结果	筛分比例/%
LT	HT		
10 000	100 000	花椒、辣椒粉已辐照, 苹果、山楂干未辐照, 土豆、干香菇待定	66.7
10 000	300 000	花椒、辣椒粉已辐照, 苹果、山楂干未辐照, 土豆、干香菇待定	66.7
50 000	500 000	花椒、辣椒粉已辐照, 土豆、苹果、山楂干未辐照, 干香菇待定	83.3
2 000	100 000	花椒、辣椒粉已辐照, 苹果未辐照, 土豆、干香菇、山楂干待定	50.0
1 000	100 000	花椒、辣椒粉已辐照, 土豆、干香菇、苹果、山楂干待定	33.3

表3表明, 采用不同阈值时, 筛分比例可从33.3%变到83.3%, 可见阈值对筛分比例的影响很大。对于本实验的6种食品样品, 当LT取50 000 nC/mg, HT取500 000 nC/mg时, 可以达到最大的筛分比例83.3%, 此时需要进行参比剂量辐照及后续热释光测量的样品仅占BS EN 1788—2001方法的16.7%。由此可知, 优选筛分阈值对提高检测效率是非常重要的, 这可以通过更多的实验来实现。

虽然筛分比例受阈值的影响较大, 但筛分结果都能和实际情况完全一致, 这说明采用峰值温度和单位质量发光量相结合的筛分方法是非常合理的, 也表明改进后的热释光检测方法是可行的。

3 结论

实验结果表明, 先利用第1发光曲线的峰值温度和单位质量发光量对样品进行筛分, 再利用单位质量发光量

比对筛分后待定样品进行判别, 这种改进后的热释光检测方法是合理、可行的。改进后的检测方法具有100%的检测准确率, 需进行参比剂量辐照及后续热释光测量的样品仅是原方法的33.3%, 优选筛分阈值后, 这一比例还能进一步降低, 明显提高了检测效率, 并相应降低检测费用, 其优点显而易见。

参考文献:

- [1] GROLICHOVA M, DVORAK P, MUSILOVA H. Employing ionizing radiation to enhance food safety: a review[J]. Acta Vet Brno, 2004, 73: 143-149.
- [2] World Health Organization. Safety and nutritional adequacy of irradiated food[R]. Geneva: WHO, 1999.
- [3] 哈益明. 辐照食品及其安全性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 109-153.
- [4] RAFFI J, KENT M. Method of identification of irradiated foodstuffs[M]//NOLLET L. Handbook of food analysis. New York: Marcel Dekker Incorporated, 1996: 1889-1906.
- [5] General Codex Methods for The Detection of Irradiated Foods. CODEX STAN 231, Rev.1[S]. Codex Alimentarius Commission, 2003.
- [6] Foodstuffs-Microbiological screening for irradiated food using LAL/GNB procedures. BS EN 14569[S]. Brussels: European Committee for Standardization, 2004.
- [7] Foodstuffs-Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. BS EN 1788[S]. Brussels: European Committee for Standardization, 2010.
- [8] 周洪杰, 王锋, 哈益明, 等. 茶叶辐照的热释光分析研究[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 386-388.
- [9] KHAN H M, BHATTI I A. Identification of irradiation treatment of spices by thermoluminescence of contaminating minerals[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 242(3): 739-744.
- [10] YAZICI A N, BEDIR M, BOZKURT H, et al. Thermoluminescence properties of irradiated chickpea and corn[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2008, 266: 613-620.
- [11] 周洪杰, 王锋, 舒昆峰, 等. 辐照食品的热释光分析鉴定方法研究[J]. 食品科学, 2006, 27(6): 164-167.
- [12] 陆地, 杜世振, 曲志勇. 热释光(TL)法检测辐照食品研究[J]. 食品科学, 2009, 30(14): 243-247.
- [13] AHN J J, KIM G R, AKRAM K, et al. Luminescence characteristics of minerals separated from irradiated onions during storage under different light conditions[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(8): 1215-1219.
- [14] CRUZ-ZARAGOZA E, MARCAZZO J, CHERNOV V. Photo- and thermally stimulated luminescence of polyminerals extracted from herbs and spices[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(8): 1227-1231.
- [15] D'OCA M C, BARTOLOTTA A, CAMMILLERI M C, et al. Qualitative and quantitative thermoluminescence analysis on irradiated oregano[J]. Food Control, 2007, 18: 996-1001.
- [16] D'OCA M C, BARTOLOTTA A. The identification of irradiated crustaceans and evaluation of the dose by thermoluminescence: Intercomparison between two methods for extracting minerals[J]. Food Research International, 2010, 43: 1255-1259.
- [17] D'OCA M C, BARTOLOTTA A, CAMMILLERI M C, et al. A practical and transferable methodology for dose estimation in irradiated spices, based on thermoluminescence dosimetry[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2010, 68: 639-642.
- [18] KHAN H M, BHATTI I A. Thermoluminescence method for detection of irradiated black pepper[J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2008, 30(4): 512-516.
- [19] 步营, 于玲, 位正鹏, 等. 贝类辐照食品热释光法检测研究初探[J]. 水产科技情报, 2010, 37(4): 208-210.
- [20] 关于辐照食品检测方法的通知. 食安发第0529004号[S]. 日本厚生劳动省, 2008: 5.
- [21] KHAN H M, BHATTI I A. Identification of radiation treatment of wheat (*Triticum aestivum*. L) and rice (*Oryza sativa*. L) samples using thermoluminescence of contaminating minerals[J]. Nuclear Science and Techniques, 2007, 18(1): 26-29.
- [22] BHATTI I A, LEE J, JANG Y D. Analysis of shellfish by thermoluminescence and X-ray diffraction methods: knowledge of gamma-ray treatment and mineral characterization[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, 77: 663-668.
- [23] SOIKA C, DELINCÉE H. Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food - luminescence characteristics of minerals for different types of radiation and radiation doses[J]. LWT-Food Science and Technology, 2000, 33(6): 431-439.
- [24] BIROL E. Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers[J]. Food Control, 2007, 18: 243-250.
- [25] Foodstuffs - Detection of irradiated food using photostimulated luminescence. BS EN 13751[S]. Brussels: European Committee for Standardization, 2009.