

蜂花粉类辐照食品的热释光鉴定探究

孙其众¹ 燕瑾² 张悦¹ 沈以凌¹ 刘宏跃¹

¹ (北京市射线应用研究中心 北京 100015)

² (北京鸿仪四方辐射技术股份有限公司 北京 101113)

摘要 基于热释光检测技术,研究蜂花粉食品辐照的具体鉴定方法。提取样品中的矿物质,测量其硅酸盐的第一次热释光发光曲线的发光峰面积积分值 G_1 ,然后将测量后的硅酸盐物质进行 1 kGy 辐照处理,继续测量第二次热释光发光峰面积积分值 G_2 ,对 G_1/G_2 进行比较,若 $G_1/G_2 \geq 0.10$,判定样品经过辐照处理; $G_1/G_2 < 0.10$ 时,判定被测样品未经过辐照处理。此技术可定性地鉴定被测样品是否经过辐照处理。

关键词 蜂花粉,辐照,热释光,鉴定

中图分类号 R155.5, TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.040403

随着辐照技术应用的愈加成熟与广泛,辐照食品产业的发展也愈加迅猛,生产和消费的需求逐年攀升,国际贸易量不断增加,越来越多的国家和组织对食品是否经过辐照处理进行高度关注。政府需要对经过辐照处理的食品进行监管,消费者也需要知道食品是否经过辐照处理,辐照食品是否安全,发达国家在辐照食品的国际贸易中设置技术壁垒,种种问题都对辐照食品的检测方法提出了需求。针对食品在辐照过程中所出现的物理、化学和微生物方面的细微变化,各国专家进行了大量的研究测试,并提出了一些行之有效的检测方法^[1-3]。

热释光方法检测辐照食品兴起于 80 年代,是一种值得信赖、有效的、快速的用于检测食品是否经过辐照的方法之一。热释光检测法检测辐照食品的原理是基于大多数食物表面粘附的硅酸盐矿物质,当食品中的硅酸盐矿物质经过电离辐射,接受能量产生电离和激发,电子获得足够的能量后游离出来,被晶格中的陷阱俘获,这些被俘获的电子在常温状态下可以稳定的停留在陷阱中。当硅酸盐矿物质被再次加热时,停留在陷阱中的电子获得能量,就会从陷阱中逸出,这些逸出的电子返回稳态时就会有释光现象的发生,此过程所释放出的光子数与电子数成正比。通过仪器测量记录的发光曲线即 TL (热释光) 发光曲线 G_1 ;再将统一的样品经过确定剂量的辐照处理,得到其热释光发光曲线 G_2 ;以 G_1/G_2

的比值和两次发光曲线的形状为判断是否经过辐照以及吸收剂量大小的依据^[4-9]。

在热释光法用于辐照食品的检测上,国内的研究人员进行了部分研究工作,陆地等^[10]对辣椒面、黑胡椒、桂皮、脱水小葱、干香菇和茶叶等样品进行了研究,研究结果表明,硅酸盐矿物质分离方法和热释光检测方法应用于辐照食品方面具有很高的可靠性。周洪杰等^[5]对 6 大类,85 个品种的食品样品进行研究后认为,0.1 (G_1/G_2)可作为判断食品是否经过辐照的阈值。舒昆峰等^[11]对热释光法检测香辛料的影响因素进行研究。

本研究基于蜂花粉产品在收集和制作过程中,硅酸盐矿物质很容易粘附或沉积在蜂花粉表面,基本能够满足热释光检测的条件^[12-14]。目前,尚未见利用热释光检测蜂花粉的详细报道,为此,我们对蜂花粉进行了热释光检测的试验研究,为同领域的研究提供一些试验数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玫瑰花粉样品从市场上购买,未经过辐照处理。将样品均分为 3 个平行样,称取一定的重量后装于 PE 自封袋或 100 mL 聚乙烯塑料瓶,于室温下保存,待测。

第一作者:孙其众,男,1986年10月出生,主要从事医疗用品、食品的 γ -辐照灭菌及相关检测工作,初级研究员, E-mail: sunqizhong001@163.com

通讯作者:刘宏跃,副研究员, E-mail: hh618@sohu.com

收稿日期:初稿 2015-04-24;修回 2014-05-19

1.2 试验设备

TLD3500 热释光检测仪(北京中检维康技术有限公司)、超声波发生器 KQ3200-DE(昆山超声仪器有限公司)、离心机 LEGEND RT+(THERMO)、天平(METTLER TOLEDO)。所有试剂均为分析纯(AR)。

1.3 试验方法

1.3.1 辐照处理

玫瑰花粉样品辐照在北京鸿仪四方辐射技术股份有限公司的 ^{60}Co γ -射线源进行,试验设计辐照至吸收剂量为 1.0 kGy,采用重铬酸银剂量计跟踪样品吸收剂量,测量误差 $\leq \pm 3\%$ 。

1.3.2 样品制备

玫瑰花粉中的矿物质残渣分离程序参照欧盟标准(EN1788-2001)进行:(1)样品矿物质粗提。将 3 组样品分别置于 3 个 1000 mL 烧杯中,各加入 500 mL 蒸馏水,超声波处理 15 min,静置几分钟后,用不锈钢筛网过滤掉漂浮物及大块不溶物。滤液静置 15 min,收集沉淀物,再加入 500 mL 水清洗沉淀物 3 次,倒入 50 mL 离心管中,以 1000 g 的转速离心 2 min,收集沉淀物。(2)样品提纯。将沉淀物转移至 15 mL 离心管中,加入蒸馏水至 15 mL,充分震荡,静置 5 s 后吸出水和悬浮物,重复 3 次后加入 2-3 mL 盐酸溶液,静置 10 min,再加入 5-6 mL 双氧水溶液,于遮光处静置 24 h。然后吸出上清液,用蒸馏水反复清洗沉淀物,再加入 2-3 mL 密度为 2 g/mL 的多聚钨酸钠溶液,1000 g 离心 2 min。多次试验发现,在用重液分离法的时候,很多有机物组份会溶于多聚钨酸钠溶液中,导致矿物质分离不完全,影响检测结果,而且多聚钨酸钠溶液也无法回收再利用,所以先用浮选法以及酸化氧化法除去大部分有机物,再配合重液分离法进行矿物质提取。收集沉淀物,再次用蒸馏水反复清洗,吸出清液,加入 5-8 mL 丙酮,以去除剩余的水。(3)样品转移。首先称量空的清洁的不锈钢圆盘重量,然后用丙酮

将沉淀物转移到圆盘中,于遮光、无尘、温度低于 50 $^{\circ}\text{C}$ 环境中放置一晚,再次称量计算样品的重量。用 TL 分析时,硅酸盐矿物质至少应有 0.1 mg^[2];为了避免光电倍增管的饱和,矿物质最多不得超过 3 mg。

1.4 发光曲线测量

将待测样品小心的放入热释光分析仪的测量托盘中,开启热释光分析仪。仪器测量参数选取为: $S.A=4.56$, $D=2$, $F=2$;升温速度每秒 15 $^{\circ}\text{C}$;温度范围 50-400 $^{\circ}\text{C}$ 。测量得到的发光曲线为第一发光曲线,用 G1 表示发光峰峰面积积分值。将测量过的样品全部收集到样品管中进行辐照,辐照至吸收剂量为 1 kGy。然后在同样条件下进行再次测量,得到的发光曲线为第二发光曲线,用 G2 表示该发光峰峰面积积分值。

2 结果与分析

2.1 样品的热释光检测数据分析

根据行业标准 NY/T 1390-2007 中所述,凡是吸收剂量在 0.10 kGy 以上(包括 0.10 kGy)的食品认定为是经过辐照的食品;如果食品本身或者其中有某种辅料所接受的吸收剂量小于 0.10 kGy,则认定该食品没有接受辐照处理。当从样品中所提取的硅酸盐矿物质在接受了吸收剂量为 1 kGy 的辐照后,得到其发光曲线的峰面积积分值之比 $G1/G2$,若此比值小于 0.10,则判定此食品样品未经过辐照处理,且比值越小,其接受辐照的可能性越小;若此比值大于等于 0.10,则判定此食品样品经过辐照处理,且比值越大,其接受辐照的剂量越大。本试验对玫瑰花粉 3 个平行样品进行热释光检测,结果见表 1。从表 1 的数据可明显看出,辐照样品与未辐照样品相比较,发光曲线的发光峰峰面积积分值($G1$ 、 $G2$)的数据差异非常明显,使得样品的 $G1/G2$ 的比值远小于 0.10 这个阈值。所以,此玫瑰花粉可判定为未经过辐照处理,为非辐照食品,与实际情况一致。

表 1 玫瑰花粉的热释光测量结果
Table 1 TL detection results for rose pollen samples

样品 Samples	矿物质质量/mg Mineral quality	G1 / nC	G2 / nC	f	G1 曲线峰值温度 / $^{\circ}\text{C}$ Peak temperature of curve G1	G2 曲线峰值温度 / $^{\circ}\text{C}$ Peak temperature of curve G2
Group 1	1.9	28.756	7482.659	0.004	323.7	141.3
Group 2	2.1	41.997	6767.222	0.006	187.7	144.6
Group 3	2.1	35.619	5227.727	0.007	307.1	161.2

2.2 玫瑰花粉样品的热释光曲线分析

图 1-3 是玫瑰花粉样品中的热释光第一、二发光曲线。根据试验操作条件, G2 发光曲线峰值温度在 140 °C 至 170 °C 区间内, 符合经辐照的硅酸盐矿物质的热释光发光特性。G1 曲线峰值温度分布不均匀也说明受电离辐射所激发的热释光信号非常微弱, 与地质学残留热释光信号强度相近^[4,15]。所以可判断样品未曾接受过辐照处理, 与实际情况一致。

由图 1-3 可知, 矿物质从加热到 50 °C 开始释放出光子, 随着持续加热, 未辐照样品与辐照样品的发光曲线有非常明显的差异, 辐照样品的释光强度远高于未辐照样品, 且曲线平滑, 出现的峰的数量远少于未辐照样品。所以通过观察样品的第一发光曲线(G1)可初步判断样品是否经过辐照处理。

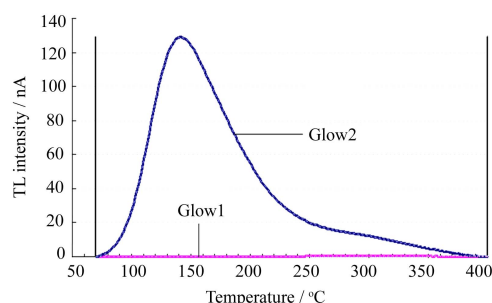


图 1 第 1 组样品的热释光检测结果

Fig.1 TL detection results for Group 1 samples

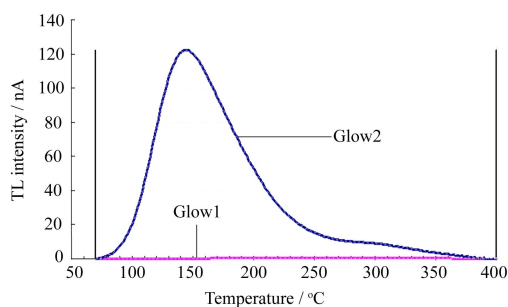


图 2 第 2 组样品的热释光检测结果

Fig.2 TL detection results for Group 2 samples

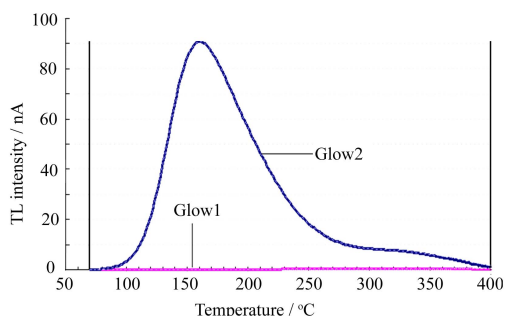


图 3 第 3 组样品的热释光检测结果

Fig.3 TL detection results for Group 3 samples

3 讨论

在鉴定辐照食品的众多检测方法中, 热释光检测法具有检测范围广泛、灵敏度高、专一性强及无需参照物等优点。在现实生活中, 几乎所有农产品都可能暴露于空气中, 都可能会有矿物质粘附于表面。所以, 几乎所有的农产品都可以用热释光分析方法检测是否经过了辐照处理。本试验运用浮选法、酸化氧化法和重液分离法, 从玫瑰花粉的 3 个平行样本中都提取到较为纯净的可用于定性检测的硅酸盐矿物质, 利用热释光法得出的检测结果准确率非常高。而且, 在辐照食品的实际工作中所存在的诸多因素, 如辐射源的强度、剂量的准确性和矿物质组成的差异性等, 对定性检测结果影响很小, 所以用热释光法鉴定蜂花粉类辐照食品是非常可行的。但是, 因为热释光检测法应用于辐照食品的检测时间较短, 上述所列的影响因素, 使得热释光法在辐照食品吸收剂量的定量检测方面尚无法准确判断, 还有待进一步的研究和完善。

参考文献

- 1 陈志军, 陈庆隆, 黄燕萍. 辐照保藏食品技术及其应用现状与发展前景 [J]. 江西农业学报, 2000(1): 58-64.
CHEN Zhijun, CHEN Qinglong, HUANG Yanping. Irradiation technology in food preservation and its application status and developmental future [J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2000(1): 58-64.
- 2 Technical Committee CEN/TC 275 "Food analysis-horizontal methods". EN1788-2001 Foodstuffs-detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated-Method by thermo luminescence [S]. Brussels: European Committee for Standardization, 2001.
- 3 农业部辐照产品质量监督检验测试中心. NY/T 1207-2006. 辐照香辛料及脱水蔬菜热释光鉴定方法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
Department of Agriculture Irradiation Product Quality Supervision and Inspection Center. NY/T 1207-2006. The thermoluminescence detection of irradiated spices and dehydrated vegetables [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2006.
- 4 冯敏, 刘春泉, 朱佳廷. 辐照食品鉴定方法研究进展及展望 [J]. 江苏农业科学, 2007(6): 271-274.
FENG Min, LIU Chunquan, ZHU Jiating. Research progress and prospective of irradiative food detection method [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2007(6):

- 271-274.
- 5 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.
ZHOU Hongjie, WANG Feng, SHU Kunfeng, *et al.* Study on assay methods for irradiated food with thermoluminescence analysis [J]. Food Science, 2006, **27**(6): 164-167.
 - 6 汪海燕, 徐晓洁, 叶庆富. 辐照食品检测技术的研究进展 [J]. 核农学报, 2004, **18**(2): 137-141.
WANG Haiyan, XU Xiaojie, YE Qingfu. A review on detection methods for irradiated food [J]. Acta Agriculturae Nucleatae Sinica, 2004, **18**(2): 137-141.
 - 7 程瑜, 杨菲, 魏亚东, 等. 辐照食品热释光检测法 [J]. 食品研究与开发, 2013, **34**(8): 134-136.
CHENG Yu, YANG Fei, WEI Yadong, *et al.* Review of thermoluminescence detection method of irradiated food [J]. Food Research and Development, 2013, **34**(8): 134-136.
 - 8 李伟明, 哈益明, 周洪杰. 辐照孜然的热释光法鉴定及原初吸收剂量的估算 [J]. 核农学报, 2013, **27**(8): 1143-1149.
LI Weiming, HA Yiming, ZHOU Hongjie. Identification and estimation of the initial absorbed dose in irradiated cumin by thermoluminescence [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2013, **27**(8): 1143-1149.
 - 9 哈益明. 辐照食品鉴定检测原理与方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
HA Yiming. Detection principle and method of irradiative food identification [M]. Beijing: Science Press, 2013.
 - 10 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.
LU Di, DU Shizhen, QU Zhiyong. Thermoluminescence detection of irradiated food [J]. Food Science, 2009, **30**(14): 243-247.
 - 11 舒昆峰, 哈益明, 周洪杰, 等. 热释光检测辐照香辛料影响因素的研究 [J]. 食品科技, 2006(9): 256-258.
SHU Kunfeng, HA Yiming, ZHOU Hongjie, *et al.* Study on effects of detection methods for irradiated spices by thermoluminescence analysis [J]. Food Science and Technology, 2006(9): 256-258.
 - 12 俞基业. 中医食疗——巧用花粉 [C]. 第九届花粉资源与开发利用研讨会论文集, 2006: 121-124.
YU Jiye. Traditional chinese dietary therapy-smart usage of pollen[C]. The 9th international symposium of pollen resources and developmental utilization, 2006: 121-124.
 - 13 王开发. 花粉的功能与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
WANG Kaifa. The function and application of pollen [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
 - 14 卢媛媛, 张翠平, 胡福良. 食品辐照技术及其在蜂产品中的应用 [J]. 蜜蜂杂志, 2012(3): 3-7.
LU Yuanyuan, ZHANG Cuiping, HU Fuliang. Application on the technology of food irradiation in bee products [J]. Journal of Bee, 2012(3): 3-7.
 - 15 Birol E. Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers [J]. Food Control, 2007, **18**: 243-250.

Research on the identification of irradiated bee pollen food using thermoluminescence assay

SUN Qizhong¹ YAN Jin² ZHANG Yue¹ SHEN Yiling¹ LIU Hongyue¹

¹(Beijing Research Center for Radiation Application, Beijing 100015, China)

²(Beijing Hongyisifang Radiation Technology Co., Ltd., Beijing 101113, China)

ABSTRACT Based on the thermoluminescence (TL) assay, our study mainly investigated the specific method for identifying irradiated bee pollen samples. After extracting silicate minerals from samples, integrated intensity of the first TL curve was obtained (G1). Then, the extracted minerals were irradiated with γ -rays at dose of 1 kGy, followed by the calculation of the integrated intensity out of the second TL curve (G2). The cutoff ratio of G1/G2 could be used to identify the irradiated samples: i.e. $G1/G2 \geq 0.10$ meant samples were irradiated, and $G1/G2 < 0.10$ meant the samples were unirradiated. Therefore, this novel assay could be an effective method for identifying irradiated samples.

KEYWORDS Bee pollen, Irradiation, Thermo luminescence, Appraisal

CLC R155.5, TL99