

# 辐照猪肉的检测 III. 猪骨中 ESR 信号研究

戚生初 张向东 刘文俊<sup>1</sup>

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

**摘要** 研究了  $\gamma$  辐照在猪骨中诱生的自由基的 ESR 波谱, 并与紫外光辐照和未辐照处理的样品的 ESR 波谱作了比较。测得为辐照所特有的 ESR 信号。在实验使用的剂量范围内 (1.23—6.24 kGy), 信号高度随吸收剂量增加呈线性地增加。样品分别在室温和 -18℃ 以及空气存在下贮存 45 d 和 22 d 均观察到信号高度增加。

**关键词** ESR 波谱, 猪骨, 辐照食品, 猪肉

辐射化学家早已指出, 食品经 10 kGy 剂量辐照可以产生大约  $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的自由基<sup>[1]</sup>, 大多数自由基通过快速反应形成终产物积聚在食品中, 而一些自由基则有相当长的寿命, 可以在通常条件(室温, 空气存在)下测定它们的 ESR 波谱。众多的研究结果已揭示, 辐照在一些食品中诱生的长寿命自由基并不存在于原来的食品中<sup>[2-6]</sup>, 也即是说这样的自由基具有辐照专一性。这是 ESR 法检测辐照食品的依据。

早期的 ESR 实验表明, 在动物骨头中辐照产生的自由基十分稳定; 在动物脂肪中仅在辐照后的几周时间内可被检测; 在肉中辐射诱导的自由基消失非常迅速。Lea<sup>[2]</sup>和 Dodd<sup>[7]</sup>分别研究了家禽、鱼骨和龙虾壳中的 ESR 信号。Lea 等发现, 在商业性辐射加工的剂量范围内, 鸡骨中辐射诱导的自由基十分稳定, 其信号强度随剂量线性增加。辐照猪骨中的 ESR 信号亦已被研究<sup>[8]</sup>, 但报道的数据很少。本工作目的在于研究  $\gamma$  辐照猪骨样品中 ESR 信号的辐照专一性和稳定性, 为建立 ESR 方法检测辐照猪肉提供科学依据。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料和辐照

猪排骨从市场购得。将 65 mm 长的肋骨(带有薄层肉)置于具塞玻璃管中, 在空气存在下于  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  辐射场中照射, 使用的剂量率范围 1.5—2.6 Gy·s<sup>-1</sup>。剂量率用硫酸亚铁剂量计测定, 取  $G(\text{Fe}^{3+})_{\text{O}_2} = 15.5$ 。紫外光辐照使用的波长范围为 184.9—253.7 nm, 样品离源 5 cm, 照射 3.8 h。研究贮存效应的样品, 辐照后分别在 -18℃ 和空气存在条件下贮藏。

### 1.2 样品处理

在 ESR 测量前, 先剔除样品表面的肉和膜, 用无水乙醇浸泡 24 h, 然后在真空下用  $\text{P}_2\text{O}_5$  干燥 24 h, 脱去样品中的水分。然后将骨头弃去骨髓, 磨成 80 目的细粉, 保存在真空干燥器中。

### 1.3 ESR 测量

将 400 mg 样品装入直径 4.2 mm 的 ESR 测量管中, 高度控制为 35 mm, 这样样品密度约保持为  $0.8 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。ESR 信号用 Blucker ER 200 D ESR 谱仪测量, 工作条件: 功率 10 mW, 中心

<sup>1</sup> 现在上海普陀区职工业余大学

收稿日期: 初稿 1993-04-12, 修改稿 1993-09-06

磁场 345 mT，扫场宽度±50 mT，调节 0.125 mT，扫描时间 200 s，时间常数 0.2 s。

2 结果与讨论

2.1 辐照形成的长寿命自由基的特征

图 1 展示了  $\gamma$  辐照、UV 辐照和未辐照的猪骨样品中自由基的 ESR 谱。比较各样品的 ESR 谱的外观特征，可以看出  $\gamma$  辐照样品的 ESR 谱明显不同于紫外光照和未辐照样品的谱图。对于未辐照和紫外光照的样品，ESR 谱只呈现一个信号，而  $\gamma$  辐照的骨头样品，其 ESR 谱由两个信号组成。

为了进一步表征测得的 ESR 信号，表 1 给出了不同方法处理的样品的 ESR 信号的特性参数。表 1 结果清楚地表明，对于不同方法处理的样品，表征 ESR 信号的各参数间有着明显的差异。可以认为， $\gamma$  辐照猪肉时在猪骨中将会产生辐照专一性的自由基，它们的 ESR 信号可作为猪肉受  $\gamma$  辐照处理的标志。

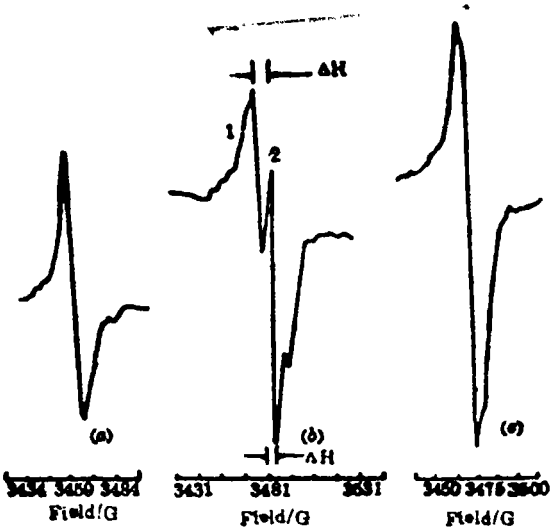


Fig 1. ESR spectra of pig bones  
(a) Unirradiated with a gain setting of  $2 \times 10^5$   
(b)  $\gamma$ -irradiated with a gain setting of  $2 \times 10^5$  (dose = 1.23 kGy)  
(c) UV-irradiated with a gain setting of  $2 \times 10^5$

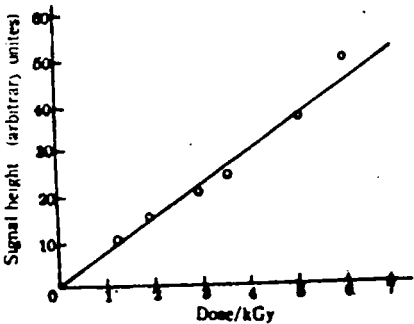


Fig 2. Dose-response curve for pig bone sample (gain setting of  $2 \times 10^5$ )

Tab 1. The parameters for ESR signals

| Sample               | g factor            | $\Delta H/10^{-4} \text{mT}$ |
|----------------------|---------------------|------------------------------|
| Unirradiated         | $2.0018 \pm 0.0002$ | $8.8 \pm 0.5$                |
| UV-irradiated        | $2.0048 \pm 0.0002$ | $13.8 \pm 0.6$               |
| $\gamma$ -irradiated | $2.0039 \pm 0.0002$ | $5.3 \pm 0.3$                |
|                      | (signal-1)          |                              |
|                      | $2.0010 \pm 0.0003$ | $3.8 \pm 0.4$                |
|                      | (signal-2)          |                              |

2.2 ESR 信号强度与吸收剂量关系

在实验使用的剂量 1.23—6.24 kGy 范围内，所有辐照过的猪骨，自由基都呈现相同特征的 ESR 信号，这表明，它们源于相同的自由基。图 2 展示了辐照猪骨的 ESR 谱中第二个信号的强度与吸收剂量的关系，其信号的强度随吸收剂量增加呈线性地增加。

2.3 贮存时间对 ESR 信号强度的影响

表 2 列出了骨粉样品在通常条件下(室温、有空气存在)贮存 45 d ESR 信号强度的变化。从表 2 可以看出，除对照样品外，所有辐照样品的 ESR 信号都有较明显的加强。在冷冻贮存条件下

(-18℃, 空气存在), 类似效应亦已被观察到(表3)。表中A表示样品辐照后立即处理作ESR测量; B为样品辐照后在-18℃, 空气存在下保存22d后处理作ESR测量。从表3可以发现, 除信号高度显著增加外, g和ΔH不变, 说明信号高度的增加是由同一自由基浓度增加引起的。

Tab 2. Effect of storage on ESR signal height for powdered pig bone(gain setting of 2×10<sup>4</sup>)

| Dose<br>/kGy | 1st reading (Mar. 31) |                           | 2nd reading (May 15) |                           |
|--------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
|              | g                     | Signal height (arb. unit) | g                    | Signal height (arb. unit) |
| 0.00         | 2.0018                | 5.08                      | 2.0016               | 4.60                      |
| 1.23         | 2.0009                | 6.74                      | 2.0009               | 9.50                      |
| 1.99         | 2.0004                | 6.93                      | 2.0009               | 15.00                     |
| 3.09         | 2.0012                | 11.26                     | 2.0013               | 20.50                     |
| 3.75         | 2.0008                | 13.83                     | 2.0014               | 27.70                     |
| 5.30         | 2.0011                | 23.15                     | 2.0011               | 41.20                     |

The signal height for irradiated samples refers to that of signal-2

Table 3. Effect of storage on ESR signal height for irradiated pig bone (same gain setting)

| Sample | Dose/kGy | Signal height<br>(arb. unit) | g      | ΔH/10 <sup>-4</sup> mT |
|--------|----------|------------------------------|--------|------------------------|
| A      | 6.24     | 24.12                        | 2.0013 | 3.7                    |
| B      | 6.24     | 51.43                        | 2.0016 | 3.7                    |

The signal height, g and ΔH refer to those of signal-2

根据上述结果, 可以认为γ辐照在猪骨中形成了辐照专一性的自由基, 它们的ESR波谱既不同于紫外光辐照产生的ESR谱, 也不同于未辐照猪骨中呈现的ESR谱, 这种专一性的ESR波谱可以作为猪肉受电离辐射处理的标志。样品贮藏过程中, 第二个ESR信号的强度增加, 这表明相关的自由基可能是次级产物。

用6 mol·L<sup>-1</sup> HCl将骨头溶解, 用原子吸收技术测量Zn、Fe、Co、Cu、Ni、Mn、Cr、Mo和Cd 9种元素, 除Zn和Fe外, 其它元素均未发现。根据测得信号的g因子值十分接近自由电子的g<sub>e</sub>值, 因此相关的自由基可能为有机自由基。

由于样品在贮藏时ESR信号强度增加, 这给用ESR法估算辐照猪肉的吸收剂量带来了困难。ESR方法用于检测辐照食品具有灵敏、准确的优点, 但设备昂贵, 限制了它作为常规手段使用, 但是如果将ESR法与其它常规检测方法(如: 氢过氧化物测定法)结合起来将是十分有意义的。

参 考 文 献

1 Elias P S, Cohen A J, 陈祖荫译. 食品主要成分的辐射化学, 原子能出版社, 1982; 9  
2 Lea J S, Dodd N J F, Swallow A J. Int. J. Food Sci. Technol., 1988, 23: 625  
3 Qi Shengchu, Wu Jilan, Zhu Yan. Radiat. Phys. Chem., 1993, 42: 371  
4 Delincee H, Ehlermann D A E, Bögl K W. in Health Impact. Identification and Dosimetry of Irradiated Foods, (eds Bögl K W, Regulla D F, Suess M J.) 1988; 58—127  
5 Swallow A J. ibid, 128—138  
6 Saint-Lébe L, Raffi J, Durance Saint Paullez. ibid, 139—154  
7 Dodd N J F, Swallow A J, Ley F J. Radiat Phys. Chem., 1985, 26: 451  
8 Dodd N J F, Lea J S, Swallow A J. Nature. 1988, 334: 387

## DETECTION OF IRRADIATED PORK Ⅲ. INVESTIGATING ESR SIGNAL IN PIG BONE

Qi Shengchu    Zhang Xiangdong    Liu Wenjun

(*Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871*)

**ABSTRACT** The ESR spectra of radicals induced by  $\gamma$ -irradiation in pig bone have been studied and compared with those of UV-irradiated and unirradiated samples. An ESR signal which is specific for irradiation has been found. The signal height increased linearly with the increase of dose within the range of 1.23 to 6.24 kGy. When the samples were stored at room temperature and  $-18^{\circ}\text{C}$  as well as in the presence of air for 45 days and 22 days respectively, the growth of signal height has been also observed.

**KEYWORDS** ESR, Pig bone, Irradiated foods, Pork