

# 热释光法在辐照食品检测中出现 假阳性问题的探讨

马思政, 尚迪\*, 杜瑶芳, 陆地

(烟台出入境检验检疫局, 烟台 264000)

**摘要:** **目的** 探讨热释光法在辐照食品检测中出现假阳性的问题。**方法** 按照标准 EN1788-2001《食品与硅酸盐矿物隔绝的食品的辐射检验 热致发光法》, 采用热释光法对深海鱼加工产品进行辐照食品检测。**结果** 与花椒粉等典型辐照样品不同, 深海鱼加工产品虽然检测结果为阳性, 但其谱图与典型辐照样品谱图存在一定差异。主要表现为一次发光曲线中, 典型辐照样品谱图的发光峰下降舒缓, 峰型符合正态分布; 而深海鱼加工产品的发光峰下降陡峭, 并不符合正态分布。据此, 怀疑热释光法对深海鱼加工产品的检测分析结果实为假阳性。**结论** 建议在对深海鱼产品进行辐照检测时, 谨慎选用热释光法或采用其他检测方法如气相色谱分析碳氢化合物法进行复验。

**关键词:** 辐照食品; 热释光法; 假阳性; 局限性

## Discussion on the problem of false positive in the detection of irradiated food by thermoluminescence method

MA Si-Zheng, SHANG Di\*, DU Yao-Fang, LU Di

(Yantai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yantai 264000, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore the false positive problem in the detection of irradiated food by thermoluminescence method. **Methods** According to EN1788-2001 *Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated*, deep-sea fish processing products were analyzed for detection of irradiated food by thermoluminescence method. **Results** Deep-sea fish processing products were different from typical irradiated samples such as Chinese red pepper powder, although the results were positive, the spectrum existed some differences with typical irradiated samples mainly in thermoluminescence(TL) curves of glow 1. TL peaks of typical irradiated samples decreased slowly, and the peak patterns were in accord with the normal distribution; but TL peaks of deep-sea fish processing products were steep, and did not meet the normal distribution. Accordingly, the results of the thermoluminescence detection of irradiated food were supposed as false positive. **Conclusion** Thermoluminescence method should be selected carefully for the detection of deep-sea fish products, or other methods such as gas chromatographic analysis of hydrocarbons method can be used for the reinspection.

**KEY WORDS:** irradiated food; thermoluminescence method; false positive; limitation

基金项目: 山东检验检疫局科技计划项目(SK201601)

**Fund:** Supported by the Scientific and Technological Project of Shandong Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau (SK201601)

\*通讯作者: 尚迪, 工程师, 主要研究方向为放射性检测。E-mail:ciqshangdi@163.com

\*Corresponding author: SHANG Di, Engineer, Yantai Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, No.59 Xinhaiyang Road, Zhifu Zone, Yantai 264000, China. E-mail: ciqshangdi@163.com

## 1 引言

食品辐照技术是利用辐射源产生的 $\gamma$ 射线,以及加速器产生的高能电子束辐照农产品和食品,从而达到抑制发芽、推迟成熟、杀虫灭菌和改进品质等目的,可用于食品的储藏保鲜加工<sup>[1]</sup>。食品辐照是一种“冷处理”的物理方法,辐照加工过程中所需能耗低,可以大大节约能源,并且不污染食品,无残留、无感生放射性<sup>[2]</sup>。

尽管食品辐照技术卫生安全,但人们仍然对该技术心存担忧。欧盟和日本对辐照处理的食品一直持严格和谨慎的态度<sup>[3,4]</sup>,辐照食品的进出口贸易受到不同程度的限制。各国对多类食品的辐照剂量都有明确的规定,辐照食品检测技术也随之发展<sup>[5,6]</sup>。目前辐照食品检测技术主要有热释光(TL)法<sup>[7-10]</sup>、光致发光法、电子自旋共振(ESR)法、气相色谱法以及气质联用法等<sup>[11]</sup>。热释光(TL)法检测辐照食品主要通过提取样品中的硅酸盐等矿物质,通过热释光分析仪测得样品的发光曲线,从而得到信号强度G1。将提取的矿物质在1 kGy剂量下进行辐照,辐照后的样品上机检测,得到信号强度G2。若发光比G1/G2

0.1,可判定样品经过辐照,反之,则判定样品未经过辐照。

本研究依据EN1788-2001标准<sup>[12]</sup>,使用热释光分析仪对香辛料、果蔬等农产品样品进行检测,均取得了较好的检测结果。近年来,我们依据该标准采用热释光法对水产品样品也进行了辐照食品检测<sup>[13-15]</sup>,但检测过程中发现部分疑似假阳性样品,其谱图与典型辐照样品谱图相似而又有一定区别,依据检测标准判定这部分样品为经过辐照,但在后期调查过程中发现,该部分样品并未经过辐照处理。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料

花椒粉、金枪鱼、调味扇贝片、蟹肉及鲭鱼片等多种市售的生鲜样品,购于青岛各超市。

### 2.2 仪器与试剂

HARSHAW3500热释光分析仪(美国Thermo Electron公司);TDZ5-WS多管架自动离心平衡机(湘仪离心机有限公司);KQ5200型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

多钨酸钠(ABCR GmbH & Co. KG);盐酸(分析纯,烟台市双双化工有限公司);丙酮(四川西陇化工有限公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 矿物质提取

取100 g样品放入烧杯中,加入部分蒸馏水浸泡样品,放入超声波清洗器中,样品处理10~20 min。过滤,保留含

有矿物质残渣的滤液,弃去原样品。将烧杯中液体静置一定时间后多次离心,弃去上清液。向10 mL离心管中加入2 mL多钨酸钠溶液,溶液分层,留离心管底部矿物质。依次加入2 mL盐酸溶液,5 mL去离子水,清洗矿物质残渣。离心后,得矿物质残渣。

#### 2.3.2 热释光测定

向离心管中加入2 mL丙酮,用移液枪将矿物质提取到样品盘中。待丙酮挥发完,将样品盘放到热释光分析仪中,样品上机检测,得到样品的一次发光曲线及G1值。将盛有矿物质的样品盘送到辐照中心,进行1 kGy剂量的辐照处理。再次上机检测,得到样品的二次发光曲线及G2值。

## 3 结果与分析

### 3.1 典型辐照样品谱图

通过热释光分析仪,得到样品的热释光发光曲线。花椒粉和金枪鱼4种典型的经过辐照与未经过辐照样品的热释光发光曲线见图1~4。图1~2为花椒粉的2次发光曲线,从谱图中可以看出,特征峰位置皆在50~100道之间。经过计算,发光比G1/G2远大于0.1,从而可以判定该样品经过辐照。图3~4为金枪鱼的2次发光曲线,同理,亦可判定样品经过辐照。

图5~6为调味扇贝片的2次发光曲线图。其中图5中特征峰位置在150~200道之间,图6中特征峰位置在50~100道之间,且发光比G1/G2小于0.1。因此,该样品判定为未经过辐照样品。图7~8为蟹肉的2次发光曲线,同理可判定样品未经过辐照。

### 3.2 非典型辐照样品谱图

庸鲈鱼和鲭鱼片热释光发光曲线见图9~12。从图9~12中可以看出,2例样品的一次与二次特征峰均在50~100道之间,且发光比G1/G2大于0.1,依照标准,判定以上2种样品经过辐照。但在谱图分析中发现,相较于二次发光曲线特征峰,一次发光曲线特征峰右半部分峰形陡峭,光探测器电流随着道数增加迅速下降,与正常辐照样品峰形有较大差异,而正常辐照样品峰形表现较为平缓。

经过统计,检测的部分疑似假阳性样品均为深海鱼制品,推测原因可能与此类海鱼生存的深海环境有关。深海海底泥或胶体中的矿物质可能储有一定的热释光信号。深海环境中温度低且长年不见光,矿物质中的热释光信号无法得到释放。深海鱼类在生命活动中可能会通过某种途径沾染此种矿物质。该矿物质测得的一次发光曲线与典型辐照样品的一次发光曲线相似,特征峰均在50~100道之间,但该特征峰的峰形又与典型辐照样品有一定差异,形成有别于典型辐照样品的特异性发光曲线,从而出现样品假阳性情况。

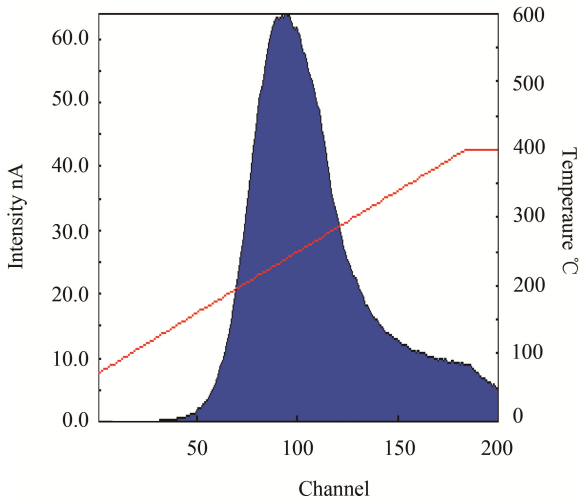


图 1 花椒粉的一次发光曲线

Fig.1 TL curve glow 1 of Chinese red pepper powder

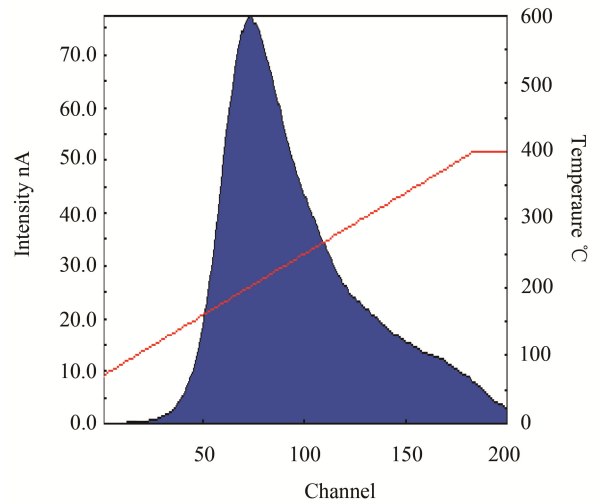


图 2 花椒粉的二次发光曲线

Fig. 2 TL curve glow 2 of Chinese red pepper powder

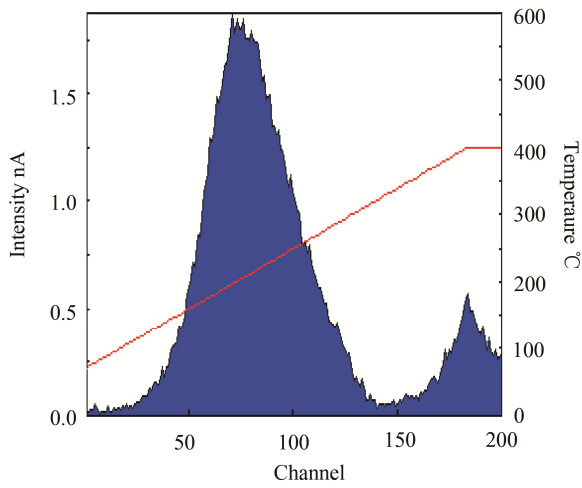


图 3 金枪鱼的一次发光曲线

Fig. 3 TL curve glow 1 of tuna

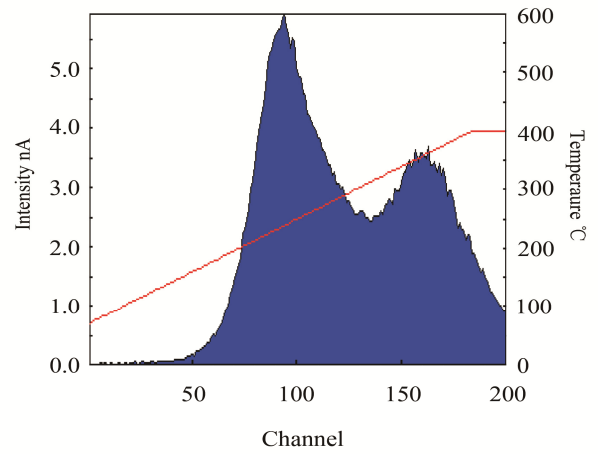


图 4 金枪鱼的二次发光曲线

Fig. 4 TL curve glow 2 of tuna

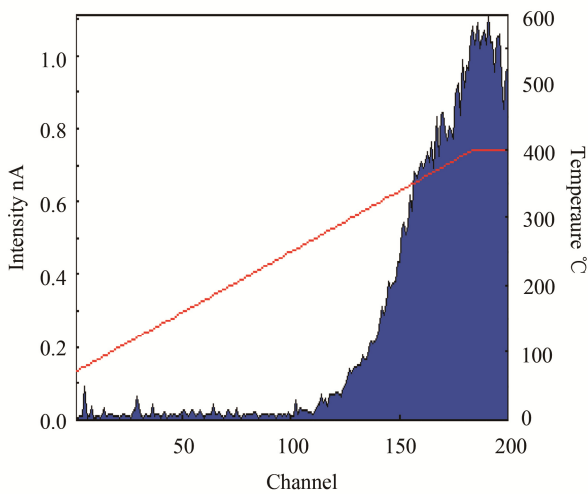


图 5 调味扇贝片的一次发光曲线

Fig. 5 TL curve glow 1 of flavoured scallop

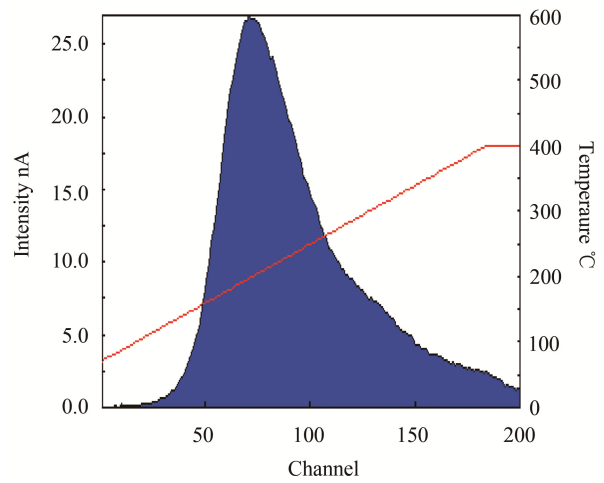


图 6 调味扇贝片的二次发光曲线

Fig. 6 TL curve glow 2 of flavoured scallop

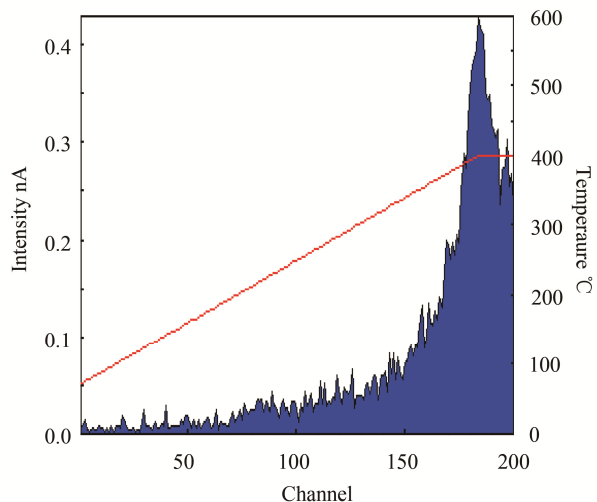


图 7 蟹肉的一次发光曲线  
Fig. 7 TL curve glow 1 of crab

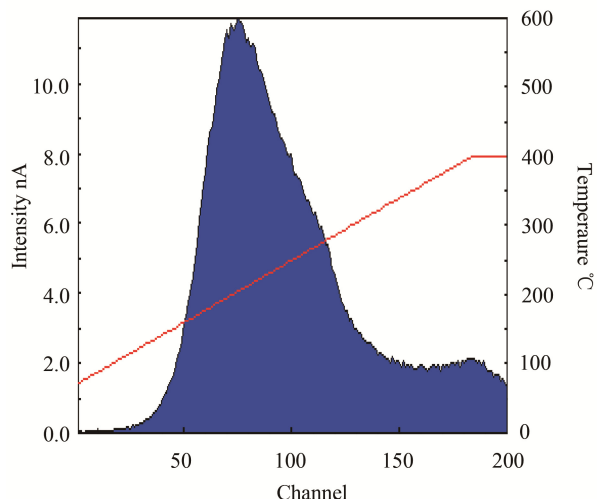


图 8 蟹肉的二次发光曲线  
Fig. 8 TL curve glow 2 of crab

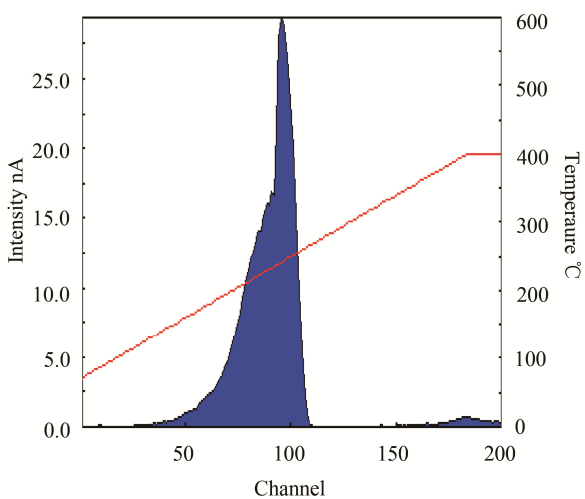


图 9 庸鲽鱼的一次发光曲线  
Fig. 9 TL curve glow1 of hippoglossoides

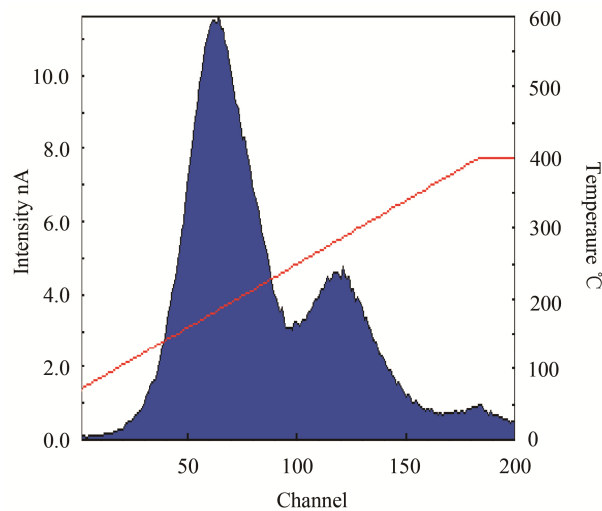


图 10 庸鲽鱼的二次发光曲线  
Fig. 10 TL curve glow2 of hippoglossoides

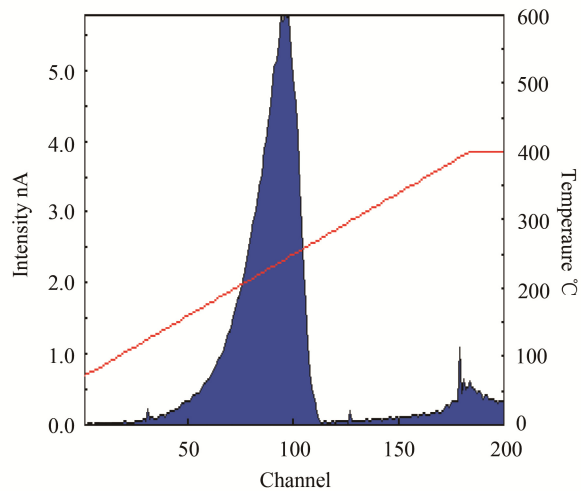


图 11 鲭鱼片的一次发光曲线  
Fig. 11 TL curve glow 1 of mackerel

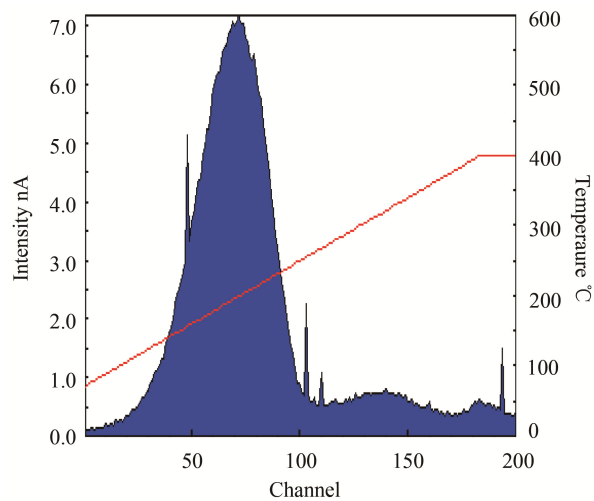


图 12 鲭鱼片的二次发光曲线  
Fig. 12 TL curve glow 2 of mackerel

## 4 结 论

热释光(TL)法辐照食品检测理论上适用于所有可以提取到硅酸盐等矿物质的样品, 与其种类无关。但本研究通过大量的检测数据证实, 热释光(TL)法对绝大多数辐照食品的检测都有良好的适用性, 但对类似的深海鱼类样品需持谨慎态度, 建议采用其他检测方法如气相色谱分析碳氢化合物法进行复验。

### 参考文献

- [1] WILLS ED. Studies of lipid peroxide formation in irradiated synthetic diets and the effects of storage after irradiation [J]. *Int J Radiat Biol*, 1980, 37: 383-401.
- [2] 汪勋清, 哈益明, 高美须. 食品辐照加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
Wang XQ, Ha YM, Gao MX. Food irradiation processing technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] 陆地, 杜世振, 曲志勇. 热释光法(TL)检测辐照食品研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(14): 243-247  
Lu D, Du SZ, Qu ZY. Thermoluminescence detection of irradiated food [J]. *Food Sci*, 2009, 30(14): 243-247.
- [4] Grolichova M, Dvorak P, Musilova H, *et al*. Employing ionizing radiation to enhance food safety: a review [J]. *Acta Vet Bmo*, 2004, 73: 143-149.
- [5] 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(06): 260-266.  
Ha YM, Zhou HJ. The Review on analytical detection methods for irradiated foods[J]. *Food Sci*, 2005(06): 260-266.
- [6] Crawford, Lester Muff Eric H. A review of the safety of cold pasteurization through irradiation [J]. *Food Control*, 1996, 7(2): 87-97.
- [7] Sanderson DCW, Slater C, Cairns KJ. Thermoluminescence of foods: origins and implications for detecting irradiation [J]. *Radiat Phys Chem*, 1989, 34(6): 915-924.
- [8] Calderon T, Correcher V, Millan A, *et al*. New data on thermoluminescence of inorganic dust from herbs and spices [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1995, 28(2): 415-423.
- [9] Villavicencio ALCH, Mancini-Filho J, Delincee H. Application of

different techniques to identify the effects of irradiation on Brazilian beans after six months storage [J]. *Radiat Phys Chem*, 1998, 52(1-6): 161-166.

- [10] Beneitez P, Correcher V, Millan A, *et al*. Thermoluminescence analysis for testing the irradiation of spices [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1994, 185(2): 401-410.
- [11] 赵良娟, 张海滨, 曲鹏, 等. 辐照食品检测标准及检测方法研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(9): 208-213.  
Zhao LJ, Zhang HB, Qu P, *et al*. The Review on analytical standards and detection method for irradiated food [J]. *Food Res Dev*, 2012, 33(9): 208-213.
- [12] CEN. EN1788: 2001 Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated [S].
- [13] Khan HM, Bhatti IA, Delincee H. Thermoluminescence of contaminating minerals for the detection of radiation treatment of dried fruits [J]. *Radiat Phys Chem*, 2002, 63: 403-406.
- [14] Kwon JH, Jeong JY, Chung HW. Thermoluminescence characteristics of minerals from irradiated potatoes of different origins and production [J]. *Radiat Phys Chem*, 2002, 63: 415-418.
- [15] 王萍亚, 黄朱梁, 赵凯, 等. 辐照水产品的热释光检测方法研究[J]. *食品工业*, 2015, 5: 195-198.  
Wang YP, Huang ZL, Zhao K, Sun Y, Zhou Y. A study on assay methods for irradiated aquatic products with thermo luminescence analysis [J]. *Food Ind*, 2015, 5: 195-198.

(责任编辑: 姚菲)

### 作者简介



马思政, 助理工程师, 主要研究方向为辐照食品鉴定、放射性检测。  
E-mail: masz122@163com



尚迪, 工程师, 主要研究方向为放射性检测。  
E-mail: ciqshangdi@163.com