



中华人民共和国国家标准

GB 31642—2016

食品安全国家标准

辐照食品鉴定 电子自旋共振波谱法

2016-12-23 发布

2017-06-23 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
国家食品药品监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 NY/T 1573—2007《辐照含骨类动物源性食品的鉴定-ESR 法》、NY/T 2211—2012《含纤维素辐照食品鉴定 电子自旋共振法》和 SN/T 2910.1—2011《出口辐照食品检测方法 第 1 部分：电子自旋共振波谱法》。

本标准与 NY/T 1573—2007、NY/T 2211—2012 和 SN/T 2910.1—2011 相比，主要变化如下：

- 增加了“电子自旋共振”和“电子自旋共振波谱”的科学定义；
- 优化了“电子自旋共振波谱仪”的使用条件。

食品安全国家标准

辐照食品鉴定 电子自旋共振波谱法

1 范围

本标准规定了含骨食品和含纤维素食品是否接受过辐照的检测鉴定方法。

本标准适用于辐照含纤维素食品和含骨食品的鉴定,涉及产品包括干果、香辛料、新鲜水果蔬菜、谷物和含骨动物产品等。

2 原理

当食品经电离辐射照射后,会产生一定数量自由基。对自由基施加一定外加磁场,激发电子自旋共振。电子自旋共振波谱仪检测电子自旋共振现象,并记录电子自旋共振波谱线。食品辐照后产生的大多数自由基寿命很短,通过自由基相互反应会迅速消失。电子自旋共振法依赖对长寿命自由基的电子自旋共振谱线进行分析。含纤维素和含骨食品中的自由基扩散困难,通常具有较长的寿命,适用于电子自旋共振法检测。当 ESR 图谱上出现典型的不对称信号(分裂峰),可作为食品接受辐照的判定依据。

3 仪器和设备

3.1 电子自旋共振波谱仪(ESR 波谱仪):包括磁体系统、微波系统(微波频率 8 750 MHz ~ 9 650 MHz)、场调制和信号检测系统、谐振腔。

3.2 电子自旋共振样品管(ESR 样品管):内径为 4 mm 的石英管。

3.3 涡旋振荡器。

3.4 真空干燥箱。

3.5 冷冻干燥机。

3.6 电动粉碎机。

3.7 电子天平:感量为 1 mg。

4 分析步骤

4.1 试样制备

4.1.1 含骨类动物食品

完全剔除骨头样品表面的肉和筋膜,把骨敲成碎块,去除骨髓,必要时可用水或甲醇-乙醚溶液(4+1,体积比)清洗,使骨头干净清洁。清洗后,将骨头置于真空干燥箱中干燥(真空度:180 Pa,冷冻温度:—45 ℃,干燥时间:12 h)。干燥的骨样品粉碎成平均粒径约为 1 mm 的颗粒,称量 100 mg,置于 ESR 样品管中,待测。

4.1.2 含纤维素食品

4.1.2.1 干果类食品

用适宜工具从果壳中取出 50 mg~100 mg 样品,装入 ESR 样品管,待测。

4.1.2.2 香辛料类食品

取样品 150 mg~200 mg,干燥后置于 ESR 样品管,待测。

4.1.2.3 浆果类水果

取适量浆果置于 50 mL 塑料管中,涡旋振荡混匀。将混匀后的样品转入大烧杯中,加入 500 mL 去离子水,玻璃棒搅拌混匀。待籽粒自然沉淀后,除去果浆和多余水分。重复上述步骤以充分去除残留果浆。将籽粒铺展到滤纸上,吸收掉多余水分,然后置于冷冻干燥机或真空干燥箱(40 °C)干燥 4 h。称取 150 mg~200 mg 完整籽粒装于 ESR 样品管中,待测。

注:浆果籽粒应保存完整,研磨等操作会减弱电磁信号并可能改变 ESR 波谱形状。

4.2 波谱仪参考条件

4.2.1 含骨类动物食品

微波频率:9.5 GHz,功率为 5 mW~12.5 mW。

磁场:中心磁场 348 mT,扫场宽度 5 mT~20 mT。

信号通道:调制频率 50 kHz~100 kHz,调制振幅 0.2 mT~0.4 mT,时间常数 50 ms~200 ms,扫描频率 2.5 mT/min~10 mT/min。

增益: $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ 。

4.2.2 含纤维素食品

微波频率:9.78 GHz,功率为 0.4 mW~0.8 mW。

磁场:中心磁场 348 mT,扫场宽度 20 mT。

信号通道:调制频率 50 kHz~100 kHz,调制振幅 0.4 mT~1.0 mT,时间常数 100 ms~200 ms,扫描频率 5 mT/min~10 mT/min。

增益: $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ 。

4.3 样品测量

将 4.1 制备的样品放入 ESR 波谱仪的谐振腔中,扫描测量。

5 分析结果的表述

5.1 结果分析

5.1.1 含骨类动物食品

当样品的 ESR 图谱是各向同性时,不会出现不对称信号(分裂峰),则样品无法判定是否被辐照过(见图 A.1);当样品的 ESR 图谱上出现不对称信号(分裂峰)时(见图 A.2),则计算 ESR 图谱的分裂因子 g 值。

分裂因子 g 值按式(1)计算:

$$g = 71.448\nu/B \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- g ——光谱分裂因子;
- 71.448 ——折算系数;
- ν ——微波频率,单位为吉赫兹(GHz);
- B ——磁感应强度,单位为毫特斯拉(mT)。

计算结果保留至小数点后三位。

计算 g 值需要测量图 A.2 箭头所示位置的频率和场强。

5.1.2 含纤维素食品

在未辐照样品的 ESR 图谱中仅出现中心信号 C(见图 A.3);在辐照样品的 ESR 图谱中,中心信号 C 的强度增大,并且在信号 C 的左右两侧出现分裂峰 C_1 和 C_2 ,两峰之间的距离为 $6.05 \text{ mT} \pm 0.05 \text{ mT}$ (见图 A.4)。

5.2 结果判定

5.2.1 含骨类动物食品

当 $g_1 = 2.002 \pm 0.001$, $g_2 = 1.998 \pm 0.001$ 时,可判定样品经过辐照处理(如图 A.2 所示, g_1 和 g_2 分别指示 ESR 图谱上出现的不对称信号)。

当 $g = 2.005 \pm 0.001$ 时,无法判定样品是否经过辐照处理。

5.2.2 含纤维素食品

当中心信号 C 左右两侧有距离为 $6.05 \text{ mT} \pm 0.05 \text{ mT}$ 的分裂峰出现时,可判定样品经过辐照处理;当中心信号 C 左右两侧无分裂峰出现时,则无法判定样品是否经过辐照处理。

附录 A
未辐照与辐照样品的 ESR 波谱图

A.1 未辐照猪排的 ESR 波谱图

未辐照猪排的 ESR 波谱图见图 A.1。

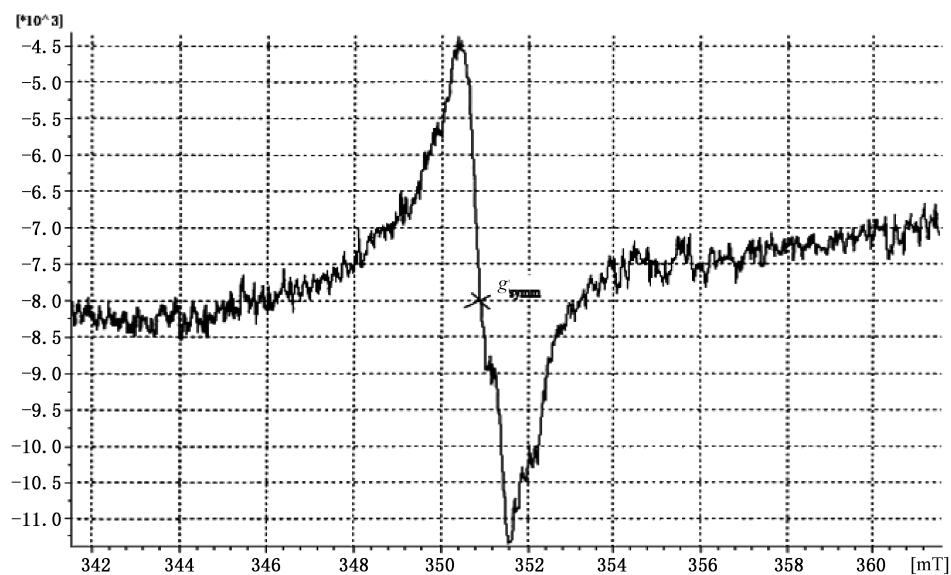


图 A.1 未辐照猪排的 ESR 波谱图

A.2 辐照 1.0 kGy 猪排的 ESR 波谱图

辐照 1.0 kGy 猪排的 ESR 波谱图见图 A.2。

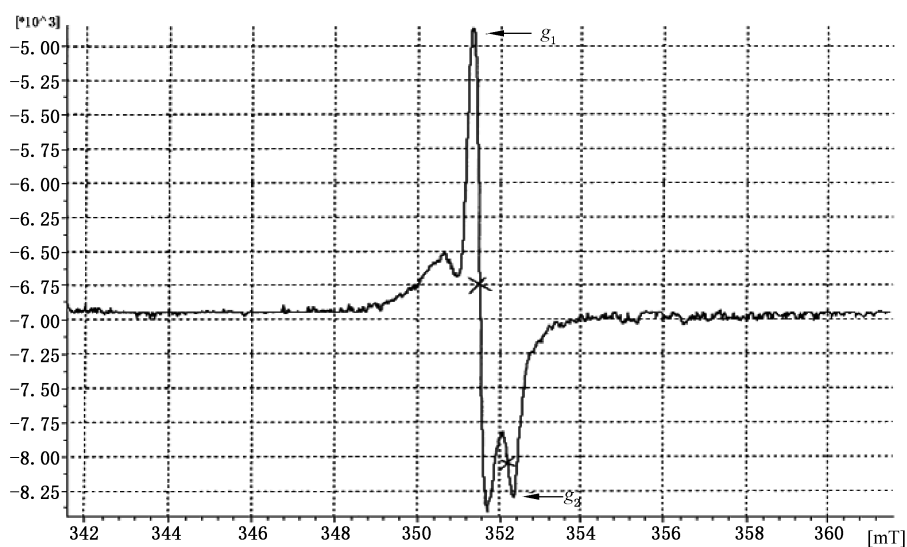


图 A.2 辐照 1.0 kGy 猪排的 ESR 波谱图

A.3 未辐照开心果壳的 ESR 波谱图

未辐照开心果壳的 ESR 波谱图见图 A.3。

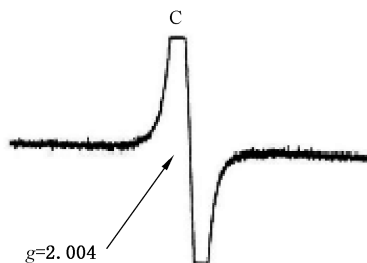
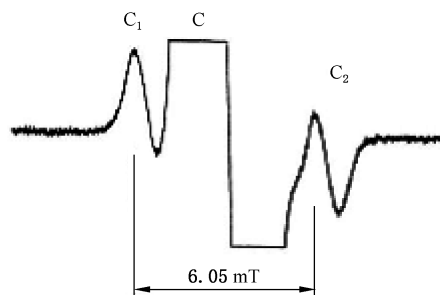


图 A.3 未辐照开心果壳的 ESR 波谱图

A.4 辐照 4.0 kGy 的开心果壳 ESR 波谱图

辐照 4.0 kGy 的开心果壳 ESR 波谱图见图 A.4。



说明：

C₁——左峰；

C——中心信号；

C₂——右峰。

图 A.4 辐照 4.0 kGy 的开心果壳 ESR 波谱图