

综 述

辐照食品鉴别方法进展

吴文元 刘炳智

(食品科学与工程系)

0 前 言

电离辐射是保藏食品的一种有效手段。根据国际原子能机构(IAEA)1990年4月统计,世界上34个国家和地区,已批准辐照食品86种。目前,全球每年辐照食品量约为50万吨。世界上160座用于医药用品辐射消毒的商业辐射设施中,约有50座(分布于25个国家)兼用于辐照食品^[1,2,4]。

由于食品辐照工艺技术的日趋成熟及辐照食品商业化的发展,辐照食品鉴别方法的研究日益受到重视,已成为食品科学的前沿研究和热门课题。首先应该认识到,开展辐照食品的检测,并不是反对辐照食品的推广,而是为了保证辐照食品的优质,防止无标志辐照食品上市和劣质食品用辐照灭菌加以掩盖后上市,同时也可以防止由于地区、国家间贸易的需要而出现对食品多次重复辐照的现象。其次还应该认识到,虽然经过适当辐照处理的食物是安全卫生的,但消费者有权自由选择辐照食品或非辐照食品,况且仍有一些国家不管什么原因对食品辐照是禁止的,因此必须提供一种有效手段来向消费者表明食品是否被辐照过。

早在1970年,由欧洲共同体委员会组织的有关辐照食品鉴别的第一次讨论会在卢森堡举行,第二次会议于1973年在前西德的卡尔斯鲁厄(Karlsruhe)召开。近10年来,各国科学家对辐照食品的鉴别进行了大量工作。IAEA/FAO组织的ADMIT(Analytical Detection Methods for Irradiation Treatment of Food)项目第一次合作研究会议于1990年6月25日在华沙召开,第二次会议于1992年6月15日在布达佩斯召开。在会议上,科学家们的报告提出了许多物理、化学与生物的测试方法^[1,3]。ADMIT制定的有关辐照食品鉴别方法的一些必要条件主要有^[2]:

- (1) 辨别力——辐射诱导的反应应是明显的可区别的。
- (2) 专一性——其他加工方法、不同的品种、不同的生长或贮存条件均不会产生相当的反应。
- (3) 固有性——检测方法对辐照参数(如剂量率、温度、环境等)、其他食品组分、再加

收稿日期:1993-10-25

工等因素不灵敏或可预测影响。

- (4) 可靠性——检测方法正确、精确、重复性好。
- (5) 稳定性——在整个贮存期内,检测结果稳定。
- (6) 可信度——不可能出错做假。
- (7) 实用性——快速简捷,化费少,无复杂仪器,样品量少,适用食品范围广泛。
- (8) 剂量依赖关系——可粗估辐照食品的吸收剂量。
- (9) 委员会证明认可等。

事实上,要完全达到上述这些条件是困难的。尽管德国的 Bogl 博士宣称已有 70% 辐照食品可检测,但迄今还未找到一种能普遍适用于所有辐照食品的令人满意的鉴别辐照食品方法,也很难测量出辐照食品实际的辐照剂量。有些方法仅仅是有限地鉴别出辐照对食品的种种影响。目前,检测方法的主要目的还是定性问题:辐照过还是未辐照过? 至于对实际辐照剂量的定量估算还是次要的。当然,在辐照工厂实际处理时,为保证食品得到合适的处理,辐照剂量仍是极其重要的。

1 辐照食品的鉴别方法

1.1 物理方法

1.1.1 电子自旋共振(ESR)光谱测定法^[5,6] 食品辐照后形成的自由基可以用 ESR 波谱仪检测,这些“稳定”的顺磁中心被作为辐照处理的标记来研究。此外,这些顺磁中心的数量可以用来估计辐照处理的吸收剂量。该方法适用于含水量较低的食品。Raffi 等用食品(如草莓)的核或种子进行 ESR 测量也是成功的。试验表明,ESR 作为定性方法,对含有骨头或钙化的角质表皮(如甲壳类)的辐照食品来说,前景是极佳的。在水果方面的应用也有前途,但取决于水果的种类。对调味品和干燥蔬菜来说,其应用仅限于某些产品。由于该检测方法在对骨头的研究中已能估计辐照的吸收剂量,似乎是物理方法中最有前途的一种,只是 ESR 设备较昂贵。

1.1.2 发光测定法 食品辐照时,高能射线在食品中进行能量传递,引起电离和激发,产生自由基等,使食品贮存了部分辐射能量。这些能量释放出来时会引起发光。用加热的方法,则称热释光(TL),用加水的方法,则光以短脉冲的形式放射出来,称化学发光(CL)。添加光敏材料(鲁米诺)可以增加化学发光的产额。Bogl 等^[7]测量了 50 多种调味品及类似产品的 CL 强度和 40 多种调味品的 TL 强度,结果表明,发光强度取决于辐照剂量(0~10kGy)和辐照后贮存时间。Chang 等^[8]用面粉、稻米、马铃薯、生姜、大蒜、洋葱、绿豆、黄豆等 10 种食品做试验,比较了未辐照与辐照 10kGy 剂量的试样的 CL 强度,发现面粉最适宜用 CL 来检测,辐照与未辐照面粉的 CL 强度差异很大。此外,洋葱的白色葱头辐照试样也能检出。但其他农产品的 CL 数据波动较大,不能用来区别辐照与未辐照的样品。德国已批准把 TL 法和 CL 法作为检测辐照干燥食品的官方常规方法。英国 Sanderson 等^[9]研究了 161 种辐照药草和调味品的 TL 响应,证实了约有 95% 的辐照样品可以用这一简单的测量方法得到正确鉴别。他们还发现这类样品的 TL 信号是由来自外部的通常含量极低的无机物质引起的。

发光测定法的主要优点是快速、简单、可以利用经验。目前在研究中遇到的问题是,得到的信号随贮存时间的增长而衰减。不同的干燥食品,甚至不同批号的同样食品得到的响应

也会不同。TL测定法似乎比CL测定法更有用,因为TL信号的衰减比CL信号慢,而且TL对干扰不敏感(如水分、褪色等)。

1.1.3 电阻抗值测定法 测量阻抗(impedance)是一种简单的常规方法。日本农林水产省食品综合研究所用50kHz和5kHz两种频率的电导仪,配置直径1mm、长10mm的不锈钢电极,通以3~5mA的交流电,测量马铃薯的阻抗,用20℃时两种频率的阻抗比值作指标鉴别马铃薯是否被辐照过。结果表明可以鉴别出贮存了6个月的辐照马铃薯。目前,阻抗比值的测量已提供了一种国际上一致同意的鉴别马铃薯是否受到辐照的方法。

1.1.4 粘度测定法 辐照会使食品聚合物(特别是淀粉)的物理状态发生变化,用旋转粘度计可以检测出食品的粘度变化。Heide等用20种不同的调味品或脱水蔬菜做了粘度研究,发现低粘度值表明这些样品很可能是被辐照过,而高粘度值表明样品未辐照过。研究表明,对于淀粉含量超过25%,辐照剂量大于4kGy,且在干燥条件下贮存超过一年的调味品来说,是可以应用这种方法的,但对在相对湿度大于75%环境下贮存超过100d的调味品来说,测试结果是不能接受的^[10]。粘度测定法在生姜、肉豆蔻、黑胡椒和白胡椒上的应用前景正在看好。

1.2 化学方法

1.2.1 挥发物测定法 食品因辐照分解而产生的许多挥发化合物来自类脂物,主要有碳氢化合物、醛、甲基和乙基酯及游离脂肪酸。如果脂肪的脂肪酸成分已知,那么含脂肪的食品经辐照形成的产物成分至少在一定程度上可以预言。例如含有3种主要的脂肪酸(油酸、软脂酸和硬脂酸)的猪肉脂肪,其辐照产物表明有6种主要的碳氢化合物(8-十七碳烯、1,8-十六碳二烯、十五烷、1-十四碳烯、十七烷和1-十七碳烯)。曾用0.25~2.00kGy的辐照剂量对鸡肉、牛肉和猪肉总共81个肉类样品做过鉴别试验,定性分析的正确率达到100%,剂量定量分析的正确率对于鸡肉、牛肉和猪肉分别达到86%、96%和70%。另外,从鸡肉中提取2-烷基环丁酮的方法也十分有效。由2-烷基环丁酮引起的一个明确的气相色谱峰仅在受辐照的样品中出现,而在未辐照的样品中则不出现。

挥发物测定法的步骤包括类脂物成分的提取、真空蒸馏分离挥发物和气相色谱分析。该方法的优点是信号稳定可靠,不受其他加工处理的影响,可用于任何含类脂物的食品,只是需要较复杂的化学分析仪器,但对训练有素的人员来说,技术相对而言是简单的。

1.2.2 O-酪氨酸测定法 苯基丙氨酸能与辐照生成的OH基反应生成O-酪氨酸,采用高效液相色谱与荧光检测法可以简单且快速地测出辐照肉类中的O-酪氨酸。应该注意的是,未辐照的肉类也含有少于0.1mg/kg的O-酪氨酸,但在20℃用5kGy剂量辐照后,O-酪氨酸的含量达到0.8~1.2mg/kg。O-酪氨酸的数量虽与辐照剂量成正比,但也取决于辐照时的温度和剂量率,因而不适宜用于辐照剂量的定量分析^[11]。

1.2.3 DNA变化测定法 DNA是食品中的一般成分,DNA分子也是电离辐射的靶之一,会引起三种主要类型的损伤作用:双链断裂、单链断裂及碱基损伤。这些损伤可以用不同的技术进行观察和定量。在水溶液中,辐解产生的羟基自由基中70%与DNA的碱基反应,一个结果就是生成胸腺激素二元醇,分析出这个化合物就是鉴别辐照食品的一种方法。另一个方法是碱洗提技术,广泛用于研究辐射引起的DNA损伤。在碱性pH下,DNA被变性,两个链断开,DNA碎片能被分离出来。首批试验就是对留存在聚碳酸酯过滤膜上的DNA进行定量分析,结果表明,辐照与未辐照之间的差异很大。

1.2.4 其他化学方法 北京大学吴季兰教授等用气相色谱测出薯干白酒中有 D-2,3-丁二醇形成,这一辐解产物在未辐照酒中是不存在的,因此可以用来鉴别酒是否被辐照过;2,3,5-三苯基四氮杂茂氯化物会使未辐照的蘑菇显示红色,而以 1.0~2.5kGy 剂量辐照的蘑菇则无这种颜色反应。只要分析用的蘑菇是在采下后不超过 5d 的,就可以用这种方法鉴别;用测定脂肪过氧化物与测定自由基相结合的方法可检测肉、家禽类的辐照食品。

1.3 生物方法

1.3.1 微生物方法 已知药草和调味品这类食品会受到细菌、霉菌和酵母的污染,污染范围是 $10^3 \sim 10^8$ 个/g。利用直接类荧光过滤技术(DEFT)和需氧培养皿计数(APC)测量辐照前后存在的微生物,如果 DEFT 计数比 APC 计数大得多,表明样品可能已受到辐照。另外还可以通过观察辐照前后食品中微生物种群的变化来鉴别辐照食品。

1.3.2 组织形态变化 动植物的组织是由细胞组成的,而细胞对电离辐射是极其敏感的。例如,辐照可以抑制马铃薯发芽。虽然化学抑制剂也有这样的作用,但一旦除去化学抑制剂,马铃薯仍会发芽,而电离辐射的影响却是不可逆转的。有人用透射电子显微镜研究芽眼的组织时发现,辐照过的马铃薯中核膜和线粒膜产生破裂,而未辐照的马铃薯中则无破裂。他们还检测到,经辐照且贮存 8 个月的山铃薯,当切面受到紫外光(336nm)照射时会产生蓝色荧光,而未辐照马铃薯则无这种现象^[14]。

1.3.3 胚胎检测法 辐照会抑制单个种子的胚胎发芽能力。以柑桔水果为例,在 35℃ 下培育 3~4d 后,如果胚胎发芽率低于 50%,则可以认为这些水果受到了辐照。检测灵敏度至少是 0.15kGy 辐照剂量。该技术只能应用于含有活的种子的食物。苏州医学院朱圣陶等^[15]用 5d 发芽试验法检测辐照小麦,结果表明辐照超过 0.5kGy 是容易检出的,同时结合发芽率和麦芽长度可以粗略判断辐照剂量。仅麦芽长度减少,发芽率不受影响时,可能剂量在 0.5~1.0kGy,麦芽长度和发芽率均受影响时,可能剂量在 3.3~6.6kGy。完全不发芽的,可能剂量为 10kGy 或者更高。

2 结 语

虽然有关辐照食品的鉴别方法很多,但仍未有一种令人满意的可作常规使用的方法,一般只能鉴别是否辐照过或者给出很粗的剂量估算。有些方法虽然可靠实用,但只局限于某类食品。至于要鉴别出组合食品中哪些成分被辐照过,则就更困难了。在某些情况下,为了克服单种方法不够可靠的缺点,有人提出结合二种以上检测方法。例如,鉴别辐照调味品,可采用 CL 或 TL 检测法与粘度检测法相结合的方法。

妨碍辐照食品鉴别的主要问题:如湿度、温度、氧的存在、紫外光、pH 等会对检测结果产生影响;很多检测指标量值随辐照后贮存时间迅速下降;对于有些检测方法,不同的食品,甚至不同批号的同样食品得到的响应也会不同。

看来,有关辐照食品鉴别方法的研究还有很多工作要做。相信在不久的将来会出现更好的辐照食品鉴别方法,甚至会有一种适用于常规控制的精确可靠的通用鉴别方法。

参 考 文 献

- 1 Anon. Co-ordinate Research Programme on Analytical Detection Method for Irradiation Treatment of Foods (ADMIT). First Research Co-ordination Meeting, Warsaw (Jach ranka), Poland, 1990
- 2 Delincee H. Radiat Phys Chem, 1993, 42: 351
- 3 Bögl K W. Radiat Phys Chem, 1990, 35: 301
- 4 Swallow A J. Radiat Phys Chem, 1990, 35: 311.
- 5 Dodd N J F, Lee J S and Swallow A J. Nature, 1988, 334: 387
- 6 Raffi J J, Agnel J -P L, Buscarlet L A and Martin C C J. Chem Soc Faraday Trans, 1988, 84: 3359
- 7 Bögl K W and Heide L. Radiat. Phys Chem, 1985, 25: 173
- 8 Chang Ma M S, Chen L H, Tsai Z T and Fu Y K. Radiat Phys Chem, 1992, 39: 449
- 9 Sanderson D C W, Slater C and Cairns K J. Radiat Phys Chem, 1989, 34: 915
- 10 Farkas J, Koncz A and Sharif M M. Radiat Phys Chem, 1990, 35: 324
- 11 Meier W, Burgin R and Fröhlich D. Radiat Phys Chem, 1990, 35: 332
- 12 Qi S C, Wu J L and Yuan R Y. Radiat Phys Chem, 1990, 35: 329
- 13 Wu J L, Ha H F and Yuan R Y. Radiat Phys Chem, 1985, 25: 195
- 14 Delincee H and Ehlermann D A E. Radiat Phys Chem, 1989, 34: 877
- 15 朱圣陶, 久米民和. 辐射研究与辐射工艺学报, 1993, 11(1): 36