

重铬酸盐剂量计在食品辐照加工中的应用

吴翔, 徐宏青 (安徽省农业科学院农产品加工研究所, 安徽合肥 230031)

摘要 重铬酸盐剂量计是国内食品辐照加工行业普遍使用的一种液体化学剂量计。介绍了其工作原理、组成、校准过程等, 并简要阐述了重铬酸盐剂量计在食品辐照加工确认和加工控制中的应用, 为其今后在国内食品辐照加工中的广泛应用提供参考。

关键词 食品辐照; 剂量测量; 重铬酸盐剂量计; 操作鉴定; 性能鉴定

中图分类号 TS205 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)34-0081-03

Application of Dichromate Dosimeter in Food Irradiation

WU Xiang, XU Hong-qing (Institute of Agro-product Processing, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei, Anhui 230031)

Abstract Dichromate dosimeter is a kind of liquid chemical dosimeter which is widely used in food irradiation processing industry in China. The working principle, components, calibration process were briefly described. Application of dichromate dosimeter in food irradiation identify and process control to provide reference for the future wide application in domestic food irradiation processing.

Key words Food irradiation; Dosimetry; Dichromate dosimeter; Operational qualification; Performance qualification

食品辐照是利用电离辐射(^{60}Co 或 ^{137}Cs 放射性核素产生的 γ 射线、加速器产生的不高于 10 MeV 的电子束或不高于 5 MeV 的 X 射线)处理食品达到杀菌、保鲜、提高微生物安全性及延长货架期等目的的一种食品加工技术。食品辐照约有 100 年的历史, 现在全球超过 57 个国家批准了食品辐照的具体应用^[1], 每年加工辐照食品数量近 100 万 t。

辐照加工过程本身就是给予被加工的产品一定的辐射能量, 即吸收剂量。通常, 吸收剂量与辐射效应有对应关系, 因而准确测量吸收剂量, 控制辐照加工过程中产品的吸收剂量, 产品中就会出现所需的辐射效应。因此, 剂量测量计就成为一种独立的、廉价的、可靠的控制食品辐照加工的工具^[2]。

重铬酸盐剂量计是一种液体化学剂量计, 几乎不受环境光照、剂量率等因素影响, 具有很好的可重复性, 在国内食品辐照加工中有着广泛应用^[3]。

1 重铬酸盐剂量计工作原理和特性

重铬酸盐剂量计是含有一定浓度重铬酸银或重铬酸钾(银)的稀高氯酸溶液。在酸性水溶液中, 电离辐射与水相互作用产生的辐解产物可将剂量计溶液 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中的 Cr^{6+} 离子定量地还原为 Cr^{3+} 离子。该溶液吸收辐射能量后将引起特定波长下吸光度的改变, 经过校准后, 即可由辐照前后吸光度的变化值确定剂量计溶液的吸收剂量。根据测量剂量的大小可分为低量程重铬酸银剂量计和高量程重铬酸钾(银)剂量计, 分别选择 350 和 440 nm 波长用分光光度计测定高量程与低量程剂量计的吸收剂量^[4]。

重铬酸盐剂量计具有性能稳定、制备简单、易测量、无需稀释、吸收辐射能量特性与水等效、剂量响应线性良好等特点, 剂量计测量吸收剂量的重复性 $< 1\%$, 扩展不确定度为 4% ($k=2$), 不仅可作为传递标准使用, 也能方便地用于常规剂量监测^[5]。

2 吸收剂量的计算

重铬酸盐剂量计的吸收剂量可由下式计算:

$$D = \Delta A [1 + 0.0015(T - 20)] / (G \times \varepsilon \times \rho \times l) \\ = K \times \Delta A$$

式中, ΔA 为辐照前后剂量计溶液吸光度之差值, $\Delta A = A_0 - A_t$; T 为辐照温度($^{\circ}\text{C}$); G 为 20°C 下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子还原的辐射化学产额(mol/J); ε 为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的摩尔吸光系数(m^2/mol); l 为液杯中溶液的光程长度(m); ρ 为剂量计溶液的密度, $\rho = 1.005 \text{ kg}/\text{m}^3$; K 为辐射响应转换因子, 其物理意义是辐射响应即吸光度变化值为 1 时所对应的剂量值。

多年来前人对重铬酸盐剂量计做了大量的校准工作, 故其辐射化学产额 G 值已经比较成熟, 可以作为剂量计的参数使用。摩尔吸光系数 ε 可以通过配制标准溶液在分光光度计上测定, 但在高量程重铬酸盐剂量计计算吸收剂的剂量时必须考虑波长 440 nm 下 Cr^{3+} 对吸光度测定的影响, 上式中 ε 应改:

$$D = \Delta A [1 + 0.0015(T - 20)] / (G \times \Delta \varepsilon \times \rho \times l) \\ = K \times \Delta A$$

式中, $\Delta \varepsilon = \varepsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 2\varepsilon(\text{Cr}^{3+})$, $\varepsilon(\text{Cr}^{3+})$ 可采用推荐值 ($1.04 \text{ m}^2/\text{mol}$)。这种直接利用 G 、 ε 计算吸收剂量的方法称为绝对测量法, 这种方法既可作标准剂量测量, 也可进行常规剂量检测, 简单易行, 准确度与精密度均能满足要求。

3 重铬酸盐剂量计校准

重铬酸盐剂量计摩尔吸光系数 ε 不仅与标准溶液的制备方法有关, 而且受测定用仪器光学性能的影响。在使用重铬酸盐剂量计之前, 为了得到准确可靠的摩尔吸光系数, 应当制备 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子标准溶液, 然后在所用的分光光度计上进行测定。

3.1 主要仪器与试剂 756MC 紫外可见分光光度计, 梅特勒 1/10 000 电子天平, 茂福炉。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 容量基准; HClO_4 , 优级纯; KMnO_4 , 分析纯; NaOH , 分析纯; 3 次蒸馏高纯水。

3.2 重铬酸盐剂量计摩尔吸光系数 ε 的测定 取适量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 置于茂福炉中, 在 105°C 下烘 2 h, 使用 1/10 000 电

子天平称取 0.230 1 g, 准确到 0.1 mg, 并用 0.1 mol/L HClO₄ 溶解, 然后定量转移到 250 mL 容量瓶内, 最后用 0.1 mol/L HClO₄ 稀释到刻度。配制时实验室与溶液的温度控制在 20 ℃。分别准确移取上述 K₂Cr₂O₇ 标准溶液 4、6、8、9、10、11、12 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶内, 用 0.1 mol/L HClO₄ 稀释到刻度。在波长 350 nm, 25 ℃ 下测定系列标准溶液的吸光度, 测定结果详见表 1。

表 1 低量程重铬酸银剂量计摩尔吸光系数 ϵ 的测定

Table 1 Determination of molar absorption coefficient of low-range silver chromate dosimeter

| 序号 Serial number | 移取母液量 The amount of mother liquor removed//mL | 标准液摩尔浓度 Standard liquid molar concentration//mol/m ³ | 吸光度 Absorbance |
|---------------------|--|--|-------------------|
| 1 | 4 | 1.251 5E-01 | 0.391 |
| 2 | 6 | 1.877 2E-01 | 0.585 |
| 3 | 8 | 2.503 0E-01 | 0.780 |
| 4 | 9 | 2.815 8E-01 | 0.879 |
| 5 | 10 | 3.128 7E-01 | 0.971 |
| 6 | 11 | 3.441 6E-01 | 1.076 |
| 7 | 12 | 3.754 4E-01 | 1.167 |

以标准溶液摩尔浓度与相应的吸光度值进行线性回归拟合处理, 其斜率即 Cr₂O₇²⁻ 离子的摩尔吸光系数 ϵ 。根据 $\epsilon = A/(C \times l)$, $A = (\epsilon \times l) \times C$, 利用 C ~ A 作线性回归, 得 $B = 3.108 7$, $r = 0.999 96$, 由 $\epsilon \times l = B$, 得到 $\epsilon = 310.1 \text{ m}^2/\text{mol}$, G, ρ 使用标准推荐值, $l = 0.01 \text{ m}$, 代入 $K = 1/(G \times \epsilon \times l \times \rho) = 8 485.7$, 吸收剂量值可由 $D = K \times \Delta A$ 计算得出。项目组制作的低量程重铬酸银剂量计参加了中国计量科学研究院“国家剂量保证服务”(NDS) 校准, 剂量计数据在 3% 以内与量院的评定值一致, 取得了较好的结果。

3.3 高量程重铬酸钾(银)剂量计摩尔吸光系数 ϵ 的测定 置适量 K₂Cr₂O₇ 于烘箱中, 在 105 ℃ 下烘 2 h, 使用 1/10 000 电子天平称取 1.589 9 g, 准确到 0.1 mg, 并用 0.1 mol/L HClO₄ 溶解, 然后定量转移到 250 mL 容量瓶内, 最后用 0.1 mol/L HClO₄ 稀释到刻度。配制时实验室与溶液的温度控制在 20 ℃。准确地分别移取上述 K₂Cr₂O₇ 标准溶液 4、6、8、9、10、11、12 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶内, 用 0.1 mol/L HClO₄ 稀释到刻度。在波长 440 nm, 25 ℃ 下测定

系列标准溶液的吸光度, 测定结果详见表 2。

以标准溶液摩尔浓度与相应的吸光度值进行线性回归拟合处理其斜率即 Cr₂O₇²⁻ 离子的摩尔吸光系数 ϵ 。根据 $\epsilon = A/(C \times l)$, $A = (\epsilon \times l) \times C$, 利用 C ~ A 作线性回归, 得 $B = 0.465 9$, $r = 0.999 91$, 由 $\epsilon \times l = B$, 得到 $\epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 46.59 \text{ m}^2/\text{mol}$, $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 2\epsilon(\text{Cr}^{3+}) = 44.51 \text{ m}^2/\text{mol}$, G, ρ 使用标准推荐值, $l = 0.01 \text{ m}$, 代入 $K = 1/(G \times \Delta\epsilon \times l \times \rho) = 567 39$, 吸收剂量值可由 $D = K \times \Delta A$ 计算得出^[5]。

表 2 高量程重铬酸钾(银)剂量计摩尔吸光系数 ϵ 测定

Table 2 Determination of molar absorption coefficient of high-range dichromate (silver) dosimeter

| 序号 Serial number | 移取母液量 The amount of mother liquor removed//mL | 标准液摩尔浓度 Standard liquid molar concentration//mol/m ³ | 吸光度 Absorbance |
|---------------------|--|--|-------------------|
| 1 | 4 | 8.647 2E-01 | 0.396 |
| 2 | 6 | 1.297 1E+00 | 0.597 |
| 3 | 8 | 1.729 4E+00 | 0.796 |
| 4 | 9 | 1.945 6E+00 | 0.907 |
| 5 | 10 | 2.161 8E+00 | 0.996 |
| 6 | 11 | 2.378 0E+00 | 1.102 |
| 7 | 12 | 2.594 2E+00 | 1.201 |

4 重铬酸盐剂量计组成及特性

重铬酸盐剂量计使用有效剂量范围为 0.4 ~ 40.0 kGy, 低量程与高量程剂量计范围是不同的, 但 2 个范围之间是衔接的, 在食品辐照加工实际应用中需要预估可能的剂量范围并选用合适的剂量计。重铬酸盐剂量计组成及参数如表 3 所示。

5 重铬酸盐剂量计在食品辐照加工中的应用

在各种有关食品辐照的指南和标准中, 主要关心的活动是加工确认和加工控制^[6]。参照 ISO14470:2011 标准要求, 食品辐照加工确认分为 3 个阶段, 即安装鉴定(IQ)、运行鉴定阶段(OQ)和性能鉴定(PQ), 加工控制则是对日常加工的监控。上述所有过程都与剂量测量有着密切关系^[7]。在食品辐照加工中, 重铬酸银剂量计既可以作为标准传递剂量计使用, 也可作为常规剂量计使用, 在运行鉴定阶段(OQ)用于表征辐照装置, 在性能鉴定(PQ)阶段用于测定辐照食品产品中的剂量分布, 在产品加工时用于监测辐照加工生产。

表 3 重铬酸盐剂量计主要参数

Table 3 Main parameters of dichromate dosimeter

| 剂量计名称 Dosimeter name | 适用标准 Applicable standard | 组成 Form | 适用的辐射类型 Applicable radiation types | 适用的剂量范围 Applicable dose range//kGy |
|--|-----------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 低量程重铬酸银剂量计 Low range silver dichromate dosimeter | JJG1028—91 | 0.35 mmol/dm ³ Ag ₂ Cr ₂ O ₇ , 0.1 mol/dm ³ HClO ₄ | γ 射线, 0.1 ~ 5.0 MeV | 0.4 ~ 5.0 |
| 高量程重铬酸钾(银)剂量计 High range potassium dichromate (silver) dosimeter | JJG1018—90 | 2.0 mmol/dm ³ K ₂ Cr ₂ O ₇ , 0.5 mmol/dm ³ Ag ₂ Cr ₂ O ₇ , 0.1 mol/dm ³ HClO ₄ | 电磁辐射 0.1 ~ 10.0 MeV | 5.0 ~ 40.0 |

5.1 安装鉴定阶段(IQ) 安装鉴定的目的是证明辐照装置及其加工用仪器设备符合安装要求和既定参数要求, IQ 阶段并不涉及剂量测量, 但建立可靠的剂量测量系统是必做

的工作之一。在选用重铬酸银剂量计作为食品辐照装置剂量测量系统时, 需要考虑其适用的剂量范围、辐射类型等问题, 并将工作剂量计直接或间接通过标准剂量计溯源至国家

基准剂量值。食品辐照所适用的电离辐射有⁶⁰Co、¹³⁷Cs等放射性核素产生的 γ 射线、加速器产生的10 MeV或10 MeV以下的电子束和加速器产生的5 MeV或5 MeV以下的X射线^[8],参照重铬酸盐剂量计测量标准,低量程重铬酸盐剂量计仅适用于 γ 食品辐照,而高量程重铬酸钾(银)剂量计则对 γ 、X射线和电子束辐照都是适用的。

5.2 运行鉴定阶段(OQ) 运行鉴定的目的是在不同运行条件下,为每一套辐照装置参数和加工参数建立基准数据用以评估装置的有效性、可预测性和可重复性。食品辐照的运行鉴定是使用剂量计测定密度均一的测试材料中剂量分布,将常用的剂量计三维布置在装有测试材料的辐照容器内辐照,在选择布置模式时要在可能最大及最小剂量点放置较多剂量计,而中等剂量点可以少布置一些,以便确定辐照容器内最大及最小剂量点位置。

剂量分布记录应包括辐照容器描述、辐照运行条件、使用的材料、剂量测量和所得出的结论。对 γ 辐照装置来说,通过测定剂量分布建立计时器设定值、传输速度和吸收剂量之间的关系。在电子束和X射线装置中,对每一种用于加工的产品配置应建立起束流性能、传输速度和剂量之间的关系。

5.3 性能鉴定阶段(PQ) 性能鉴定的目的是证明辐照装置是始终按照预期运行,并能满足加工工艺的要求,其主要工具是测定剂量分布。在进行食品辐照性能鉴定时,辐照工厂使用日常辐照加工的食品产品,按照一定的装载模式装载到辐照容器内,测定剂量分布。辐照工厂运行人员根据剂量分布中所得到的信息,可以确定食品辐照日常生产时产品最大、最小剂量点大小、位置及它们与参考剂量点之间的数量关系,同时能确定加工参数值,这些参数值包括 γ 辐照加工中计时器设定值、电子束辐照加工中传输速度等^[9]。

5.4 产品加工阶段 在食品辐照日常生产中,运行人员通常在辐照容器内的产品上放置工作剂量计用以监测辐照加工。工作剂量计放置的位置可以选择最大、最小剂量点或合

格的参考剂量点。当最大、最小剂量点位于产品箱内部时,运行人员则无法布置剂量计进行监测,这时通常的做法是使用参考剂量计。参考剂量计的位置选在产品箱或辐照容器的表面,这个位置应方便运行人员布置并可重复操作。在装载模式、传输通路等确定后,通过剂量分布测定最大、最小剂量点和参考剂量点之间的数量关系,这样在读取参考剂量计的数值后即可计算出最大、最小剂量点量值,从而评估剂量监测值是否符合食品辐照工艺剂量要求^[10]。

6 结语

重铬酸盐剂量计已有40多年的应用历史,具有性能稳定、制备简单、成本低廉、剂量响应特性良好等优点,在食品辐照加工中按照相关剂量测量标准建立重铬酸盐剂量测量系统,包括测量程序文件、经过校准的测量器具、经过培训的合格的测量人员等,并进行校准,建立量值溯源性。剂量测量系统要始终贯穿于食品辐照的加工确认和日常控制过程,确保辐照加工的质量。

参考文献

- [1] 徐宏青,殷俊峰,董军,等. 欧盟食品辐照的现状与发展趋势[J]. 安徽农业科学,2015,43(2):289-291.
- [2] 张彦立,李承华. 辐射加工剂量测量的标准化[C]//中国食品辐照技术研讨会论文集. 北京:中国同位素与辐射行业协会,2002:31-38.
- [3] IAEA. Guidelines for the development, validation and routine control of industrial radiation processes[M]. Vienna:IAEA,2013:12.
- [4] 中国计量科学研究院. 使用重铬酸盐剂量计测量 γ 射线水吸收剂量标准方法:JJG 1028—91[S]. 北京:中国计量出版社,1991.
- [5] 中国计量科学研究院. 辐射加工剂量学与质量控制[M]. 北京:中国计量科学研究院,1997:16-17.
- [6] IAEA. Manual of good practice in food irradiation[M]. Vienna:IAEA,2015:19-30.
- [7] 中国计量科学研究院. 使用重铬酸钾(银)剂量计测量 γ 射线水吸收剂量标准方法:JJG 1018—90[S]. 北京:中国计量出版社,1990.
- [8] 中国农业科学院原子能利用研究所. 食品辐照通用技术要求:GB/T 18524—2001[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [9] International Organization for Standardization. Food irradiation-Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food; ISO 14470:2011[S]. Geneva:ISO,2011.
- [10] IAEA. Dosimetry for food irradiation[M]. Vienna:IAEA,2002:7-8.

(上接第52页)

两者测定结果之间相互依存的程度特别密切,给予校正系数0.798 0,可用于对沼液中的氨氮浓度进行快速定量。

(2)TFC在测定成本上具有一定优势,且在农业生产中常见性高于SD90715,尽管测定氨氮结果准确性差,但也可作为一定参考。

参考文献

- [1] 牛希成,董泰丽,刘静. 畜禽粪污沼液的综合利用及处理方式研究综述[J]. 安徽农业科学,2016,44(29):26-29.
- [2] 邓良伟. 沼气工程[M]. 北京:科学出版社,2015:199.

- [3] 胡启春,孙家宾,汤晓玉,等. 四川沼液流转新模式调查分析[J]. 中国沼气,2016,34(3):85-89.
- [4] 韩鲁佳,胡峥峥,阎巧娟,等. 畜禽粪便成分快速测定方法的比较研究[J]. 中国农业大学学报,2002,7(4):104-112.
- [5] 祝琳琳. 便携式分光光度计快速测定水中氨氮方法研究[J]. 农业与技术,2012,32(7):15,18.
- [6] 罗澍,严少红,黄远峰,等. 四种氨氮自动监测仪与实验室国标方法测定氨氮的比较分析[J]. 中国环境监测,2010(3):32-36.
- [7] 苏伟波,杨张青,张玉民. 2种检测方法对土壤中氮、磷、钾测定结果的相关性对比研究[J]. 中国农学通报,2016,32(7):135-139.
- [8] 曹美苑,任露陆,兰青,等. 应用快速测定仪测定废水样中的氨氮含量[J]. 广东化工,2014,41(9):209-210.

本刊提示 来稿请用国家统一的法定计量单位的名称和符号,不要使用国家已废除了的单位。如面积用 hm^2 (公顷)、 m^2 (平方米),不用亩、尺²等;质量用t(吨)、kg(千克)、mg(毫克),不再用担等;表示浓度的ppm一律改用mg/kg、mg/L或 $\mu\text{L/L}$ 。