

Исследование радиационно-индуцированного сигнала электронного парамагнитного резонанса яичной скорлупы после облучения пучками электронов

Ввиду развития радиационной обработки пищевой и сельскохозяйственной продукции необходимы новые методы контроля за проведением обработки и оборотом продукции. Перспективным методом контроля является ЭПР спектрометрия, уже применяемая для контроля продуктов, содержащих кости, кристаллический сахар, целлюлозу. В данной работе представлены результаты исследования радиационно-индуцированного сигнала ЭПР в яичной скорлупе. Для облучения использовались ускорители УРТ-0.5 (0,5 МэВ) и УЭЛР-10-10С2 (10 МэВ). Показана кинетика радикалов с течением времени. Получены зависимости интенсивности ЭПР сигнала от величины поглощенной дозы и проведен сравнительный анализ облучения куриных яиц разной энергией.

Ключевые слова:

радиационная обработка, пищевая продукция, ионизирующее излучение, куриные яйца, ЭПР, радиационная поверхностная дезинфекция, скорлупа, пучок электронов.

**А.А.Чуманова¹, Р.А.Вазиров¹,
С.Ю.Соковнин^{1,2},
Е.Н.Агданцева¹, А.Н.Цмокалюк¹**

¹ Уральский Федеральный Университет,
г. Екатеринбург

² Институт электрофизики УрО РАН,
г. Екатеринбург

В настоящее время обработка продуктов питания ионизирующим излучением (ИИ) разрешена во многих странах, при этом перечень пищевых продуктов, разрешенных к радиационной обработке, включает более 80 наименований, а во всем мире функционируют более 200 центров по радиационной обработке [1], в том числе в России.

Одной из важных проблем в отрасли радиационной технологии является радиофобия, поэтому вопросы прозрачности и контроля имеют критическое значение.

Идентификация пищевых продуктов, подвергшихся радиационной обработке, и контроль за уровнем доз при ее проведении имеет важное значение для информирования покупателей, а также контроля оптовых поставщиков

продуктов питания и центров по радиационной обработке.

Наиболее надежным будет случай, когда сам продукт может использоваться для мониторинга радиационной обработки. Отметим, что использование дозиметров создает не только дополнительные методические погрешности (например, по выбору их числа и месту установки), но и достаточно дорого и трудоемко, особенно при массовом применении. Кроме того, нельзя исключать и злонамеренность, прежде всего в вопросе сокрытия факта или превышения доз при радиационной обработке.

Начало исследований по изучению применимости метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для дозиметрии относится к 1974 г. [2,3]. Метод ЭПР оказался перспективным для индикации облученной продукции и дозиметрии. При этом ЭПР дозиметрия ограничивалась сухими или относительно сухими продуктами (зерновые, специи) или их компонентами (скорлупа, семена, кости).

Отметим, что возможность применения ЭПР дозиметрического контроля скорлупы куриных яиц имеет высокую актуальность в связи применением методов радиационной обработки данной продукции [4,5]. В то же время

скорлупа не съедобна, таким образом, идеально подходит для использования в качестве дозиметра.

Проведение исследований по оценке ЭПР спектров скорлупы, обработанной гамма-излучением, показало возможность не только определения самого факта радиационной обработки, но и уровня поглощенной дозы (ПД). Так как регистрация ЭПР спектра возможна при ПД уже от 1 Гр, данный метод имеет высокую достоверность [6].

ЭПР спектры скорлупы сохраняются достаточно длительное время, превышающее срок хранения продукции, что позволяет подтвердить факт облучения в любой момент жизненного цикла яиц [7]. По литературным данным определение ПД с наибольшей достоверностью возможно в течение 8 суток после облучения куриных яиц, так как за данный промежуток времени снижение радиационно-индуцированного сигнала составляет не более 20% [8]. Стабильность данных дефектов была также отмечена при термическом воздействии после облучения [9].

В этой работе мы рассматривали возможность применения ЭПР спектрометрии для подтверждения факта облучения и дозиметрии при радиационной поверхностной

антимикробной обработке [10], а также проведение сравнительного анализа ЭПР дозиметрии при облучении пучком электронов с энергией 0,5 и 10 МэВ.

Материалы и методика эксперимента

В качестве объекта исследований использовались столовые куриные яйца класса «С», купленные в розничном магазине, не подвергавшиеся до исследования радиационной обработке. Яйца облучались и хранились в стандартных пластиковых контейнерах П-11 «Отборка», ТУ 2293-001-61276561-2012.

Облучение образцов производилось на линейном ускорителе УЭЛР-10-10С2 (10 МэВ, 10 кВт, 20 мкс [11]) в Центре радиационной стерилизации УРФУ и на ускорителе УРТ-0.5 (0,5 МэВ, 1 кВт, 60 нс [12]) в ИЭФ УрО РАН при комнатной температуре. Контейнеры с яйцами облучались ПД от 1 до 40 кГр.

На ускорителе УЭЛР-10-10С2 значения ПД при облучении задавались при помощи изменения скорости транспортера. На ускорителе УРТ-0.5 [12] ПД задавалась количеством поданных импульсов.

Для определения ПД и контроля облучения использовались пленочные детекторы

СО ПД(Ф)Р-5/50 [7865-2000]. Измерение оптической плотности пленок производилось на спектрофотометре ПЭ-5400УФ ЭКРОСХИМ [44866-10]. Погрешность измерения ПД составляла 12%.

Отбор проб для ЭПР исследования производился с помощью отделения от яйца фрагментов скорлупы диаметром приблизительно 3–4 см. Фрагменты скорлупы промывались дистиллированной водой до полного удаления остатков внутренней мембраны и протирались насухо фильтровальной бумагой. Далее скорлупа была измельчена в механической ступке до однородного порошка и высушивалась в сушильном шкафу при температуре 30–40 °С в течение 2 ч. До измерений образцы хранили при комнатной температуре от 2 часов до 30 дней, в зависимости от назначения.

Перед измерением образцы порошка взвешивались на аналитических весах DEMCOM DA-124 для дальнейшей нормировки по массе и помещались в пробирку из кварца внутренним диаметром 5 мм. Измерения спектров ЭПР проводились при комнатной температуре с помощью ЭПР спектрометра ELEXSYSE500 [27692-09] сразу после пробоподготовки в первый день и через

30 суток после облучения. Рабочая частота спектрометра была равной 9,8546 ГГц, мощность излучения 2 мВт, амплитуда модуляции 6 Гс, диапазон изменения магнитного поля 150 Гс. Предел допустимой относительной погрешности измерений индуктивности магнитного поля составлял не более 1%.

В качестве базовой линии использовался спектр, полученный при регистрации порошка контрольной партии, не подвергавшейся облучению.

Для исследования кинетики и градуировки параметров ЭПР сигнала от ПД использовали значения площади под пиками, полученные методом интегрирования первой производной сигнала.

Обработка результатов производилась в программном пакете *OriginPro*, полученные спектры интегрировались для получения значения площади под пиками и спектров поглощения ЭПР [14].

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис.1 приведен ЭПР спектр облученной скорлупы или зависимость производной поглощения излучения от индукции магнитного поля. В литературе рассматривают влияние элементарных дефектов структуры, вызванных ИИ, на вид кривой спектра. В структуре спектра выделяют линии от электронно-дырочных центров (радикалы) CO_3^{3-} (S2) и CO_3^- (S1), а также линии, связанные

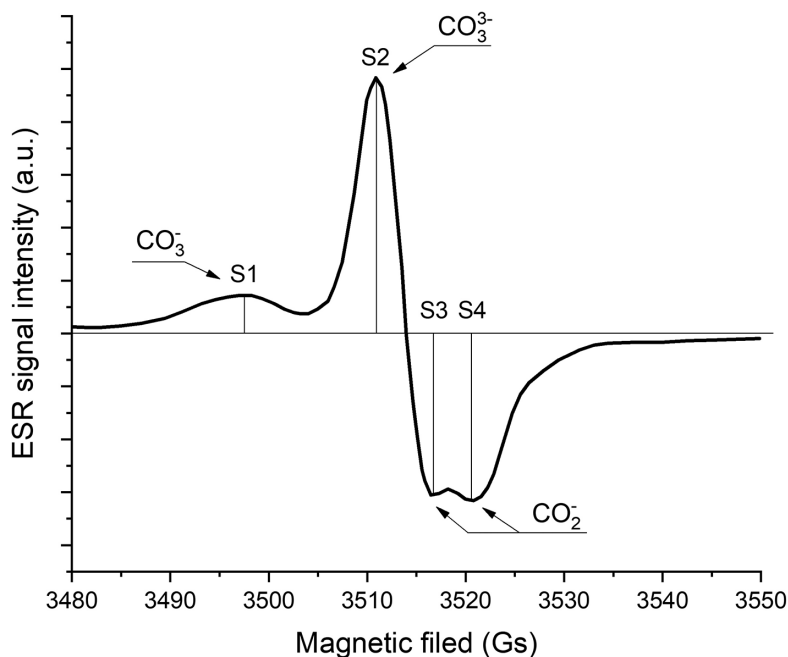


Рис.1. Первая производная спектра ЭПР сигнала облученной скорлупы.

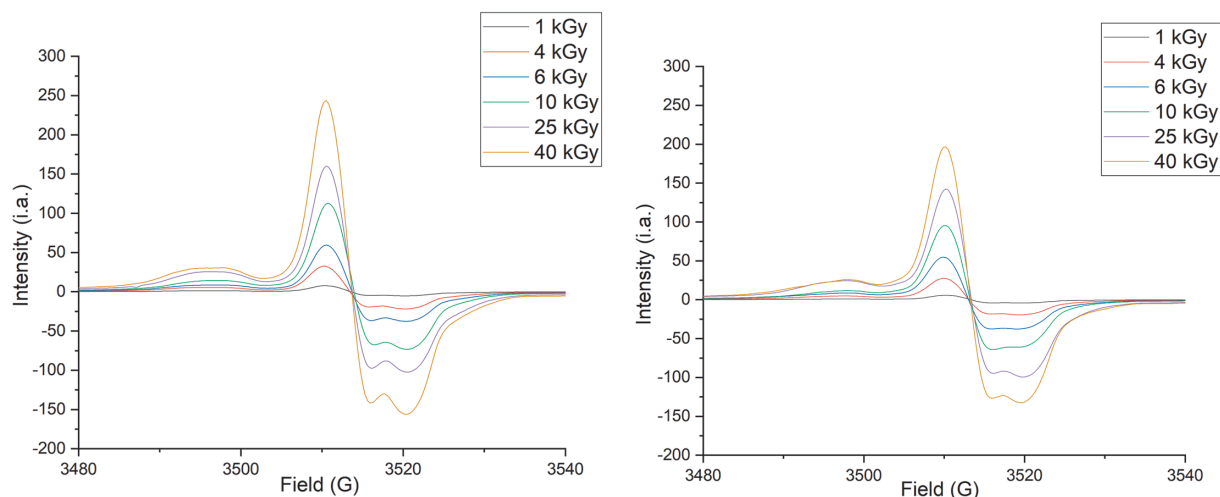


Рис.2. Первая производная ЭПР спектра порошка яичной скорлупы после радиационной обработки электронным пучком 0,5 МэВ сразу после облучения (слева) и через 30 дней (справа).

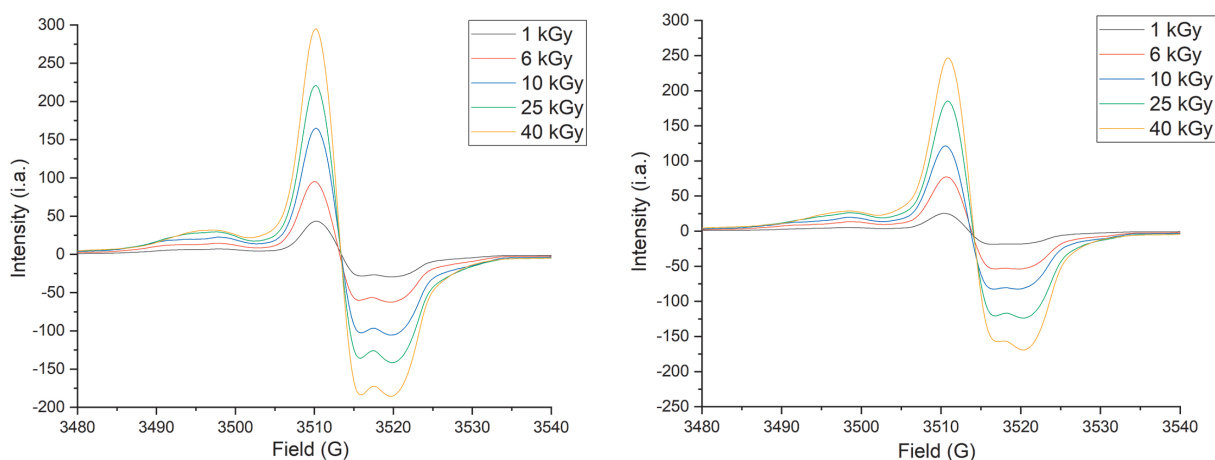


Рис.3. Первая производная ЭПР спектра порошка яичной скорлупы после радиационной обработки электронным пучком 10 МэВ сразу после облучения (слева) и через 30 дней (справа).

с кислородной вакансией с электроном CO_2^- (S3 и S4) [14,15].

Наибольший по амплитуде пик S2 определяется радикалом CO_3^{3-} . Высокая интенсивность ЭПР сигнала пика S2 позволяет его эффективно использовать для определения самого факта радиационной обработки яиц.

На рис.2 и рис.3 приведены спектры ЭПР сигнала скорлупы куриных яиц после

облучения на ускорителях УРТ-0.5 и УЭЛР-10-10С2.

На графиках при повышении значения ПД видно увеличение интенсивности пиков спектров ЭПР. Увеличение интенсивности сигнала ЭПР показывает увеличение концентрации свободных радикалов в скорлупе при использовании больших значений ПД. Однако концентрация радикалов ограничена количеством молекул оксида углерода,

поэтому при достижении максимума концентрации радикалов рост интенсивности ЭПР сигнала с увеличением ПД будет снижаться. Через 30 дней после облучения сохраняется зависимость интенсивности от ПД, однако наглядно видно снижение интенсивности спектров.

Изменения интенсивности каждого пика от ПД представлены в табл.1. При достижении ПД, равной 10 кГр

от электронного пучка 10 МэВ снижается рост интенсивности пика S1 и концентрации радикала CO_3^- соответствующей данному пику. Дальнейшее увеличение ПД не приведет к увеличению концентрации данного радикала. Однако при облучении пучком электронов 0,5 МэВ при ПД 10 кГр концентрация всех радикалов продолжает расти. Это может быть вызвано неоднородностью распределения ПД от облучения низкоэнергетическими электронами. При этом максимальной интенсивностью сигнала обладают пики S2 и S4.

Известно, что изменение интенсивности ЭПР сигналов каждого пика с течением времени характеризуется стабильностью каждого вида дефектов, полученных после радиационной обработки. На рис. 2 и 3 наглядно видно изменение формы пиков S1, S3 и S4 от электронно-дырочных центров CO_3^- и кислородная вакансия с электроном CO_2^- . Но оценивая фединг интенсивности данных пиков через 30 дней, нельзя сказать о значительном изменении концентрации данных радикалов в скорлупе. Исключением является фединг для образцов, получивших минимальную величину ПД. При этом максимальный средний фединг сигнала наблюдается у пика S2, что характеризует радикал

Табл.1. Значения интенсивности пиков на кривой первой производной сигнала ЭПР.

Ускоритель	Доза, кГр	Интенсивность на 1 день измерений, усл. ед.				Интенсивность на 30 день измерений, усл. ед.			
		S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
УЭЛР-10-10с 10 МэВ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	7	43	28	29	5	25	18	18
	6	14	95	60	62	13	77	53	53
	10	22	165	102	102	19	121	82	82
	25	29	221	135	141	26	185	120	123
	40	31	295	183	185	28	246	157	169
УРТ-0.5 0,5 МэВ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	1	7	4	5	1	5	4	4
	4	5	32	19	21	4	27	18	19
	6	8	59	36	37	8	54	36	37
	10	14	112	67	73	11	95	64	61
	25	25	160	97	102	24	142	94	99
	40	30	243	141	156	26	196	126	132

Табл.2. Значения фединга интенсивности пиков под кривой первой производной сигнала ЭПР.

Ускоритель	Доза, кГр	Фединг сигнала ЭПР			
		S1	S2	S3	S4
УЭЛР-10-10с 10 МэВ	1	29%	42%	36%	38%
	6	7%	19%	12%	15%
	10	14%	27%	20%	20%
	25	10%	16%	11%	13%
	40	10%	17%	14%	9%
УРТ-0.5 0,5 МэВ	1	0%	29%	0%	20%
	4	20%	16%	5%	10%
	6	0%	8%	0%	0%
	10	21%	15%	4%	16%
	25	4%	11%	3%	3%
	40	13%	19%	11%	15%

CO_3^{3-} как наименее устойчивый. Таким образом при проведении рутинных измерений через длительный промежуток времени после облучения наиболее корректно использовать пики S1, S3 и S4.

В дальнейшем для интерпретации полученных результатов и закономерности ЭПР

сигнала от ПД будет использоваться площадь под спектрами поглощения, построенными для всех образцов путем интегрирования исходного ЭПР спектра. Полученные спектры поглощения электромагнитного излучения представлены на рис. 4 и 5. В табл.3 представлены значения площади

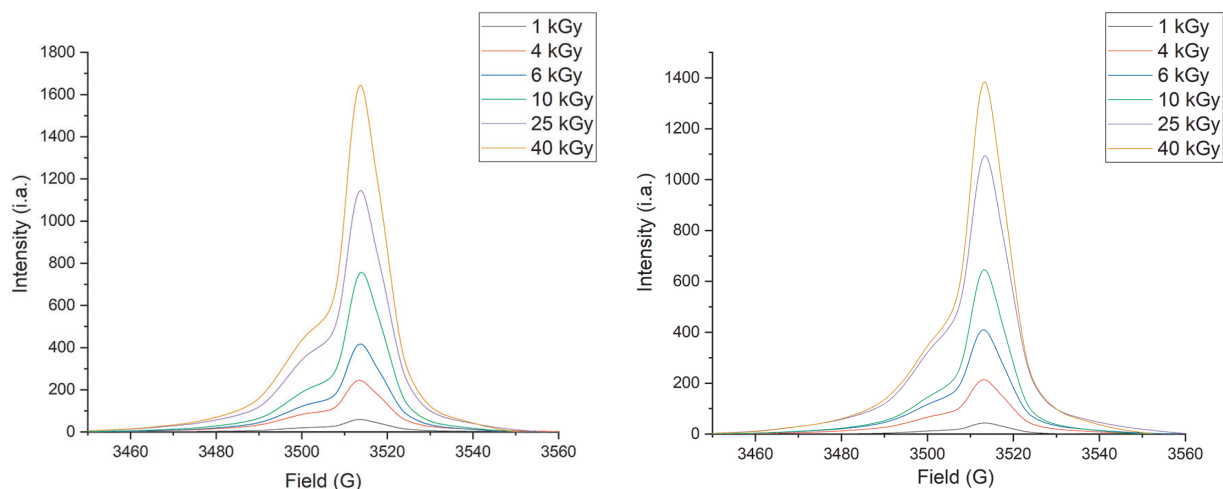


Рис.4. Кривая поглощения порошка яичной скорлупы при облучении пучком электронов 0,5 МэВ сразу после облучения (слева) и через 30 дней (справа).

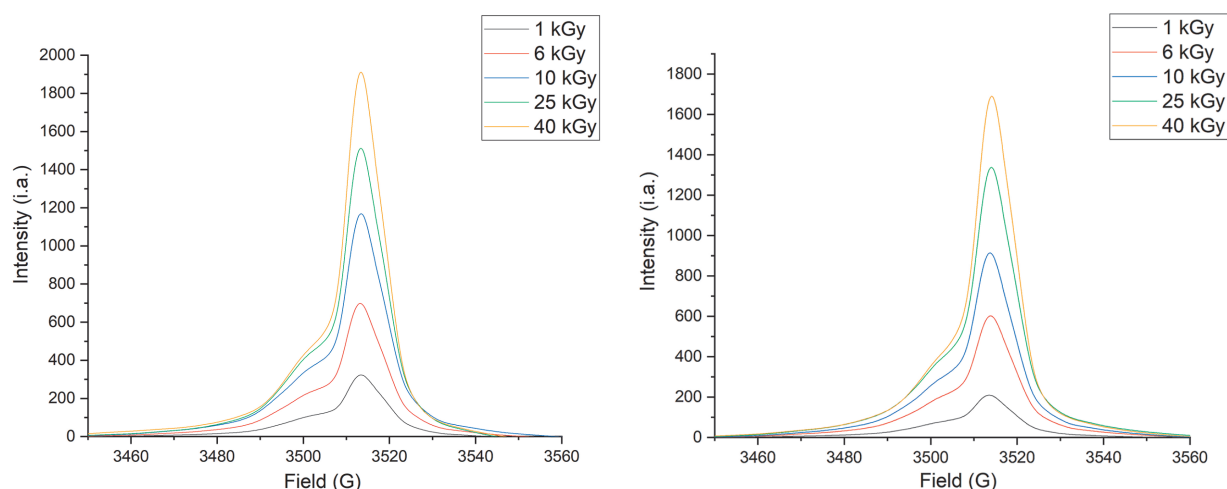


Рис.5. Кривая поглощения порошка яичной скорлупы при облучении пучком электронов 10 МэВ сразу после облучения (слева) и через 30 дней (справа).

под спектрами поглощения сразу после облучения и через 30 дней, а также произведены расчеты фединга.

Анализ данных табл.3 показывает, что интенсивность ЭПР сигнала обладает линейной зависимостью от ПД с перегибом при ПД более 10 кГр. Характер зависимости интенсивности ЭПР сигнала от ПД единообразен для электронов с энергией 0,5 и

10 МэВ. Так, максимум поглощения электромагнитного излучения наблюдается при $H = 3510$ Гс.

При анализе спектров ЭПР скорлупы после облучения куриных яиц были построены зависимости площади интенсивности спектра поглощения от ПД для энергий 0,5 (рис.6) и 10 МэВ (рис.7). В диапазоне доз от 1 до 10 кГр использовалась линей-

ная зависимость:

$$I_{ESR} = A \cdot D,$$

где I_{ESR} – интенсивность ЭПР спектра, A – коэффициент линейности, D – значения ПД в кГр.

При ПД, равной более 10 кГр, наблюдается снижение роста накопления радикалов и достижение насыщения их концентрации. Таким образом, зависимость приобретает экспоненциальный характер.

Табл.3. Значения площадей под кривой поглощения ЭПР сигнала.

Ускоритель	Доза, кГр	1 день	30 дней	Фединг, %
УЭЛР-10-10с 10 МэВ	0	0	0	-
	1	5880	4130	30
	6	13060	11580	11
	10	21550	17080	21
	25	25800	24320	6
	40	30480	27910	8
УРТ-0.5 0,5 МэВ	0	0	0	-
	1	1260	730	42
	4	5010	4080	19
	6	7560	7440	2
	10	12700	10270	19
	25	21350	20620	3
	40	28600	23580	18

Для градуировки в диапазоне доз от 1 до 40 кГр использовалось уравнение вида:

$$I_{ESR} = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot D)),$$

где I_{ESR} – интенсивность ЭПР спектра; a , b – коэффициенты аппроксимации; D – значения ПД в кГр.

Полученные градуировочные кривые представлены на рис. 6 и 7. Значения коэффициентов аппроксимации и коэффициенты детерминации представлены в табл.4.

Полученные зависимости с высокой достоверностью ($R^2 = 0,94-0,99$) описывают зависимости интенсивности ЭПР спектра от ПД независимо от энергии электронов.

Как видно из полученных экспериментальных данных, увеличение интенсивности спектров ЭПР пропорционально увеличению ПД для обоих ускорителей. Однако при одинаковой ПД интенсивность ЭПР сигнала для элек-

тронов с энергией 10 МэВ выше в 2–4 раза. Отличие линейных потерь энергии (ЛПЭ) электронов с энергией 10 и 0,5 МэВ незначительно по сравнению с разбросом однородности облучения (15%), следовательно, им можно пренебречь. Поэтому мы предполагаем, что различие интенсивности ЭПР сигнала от энергии электронов связано с величиной пробега электронов и, как результат,

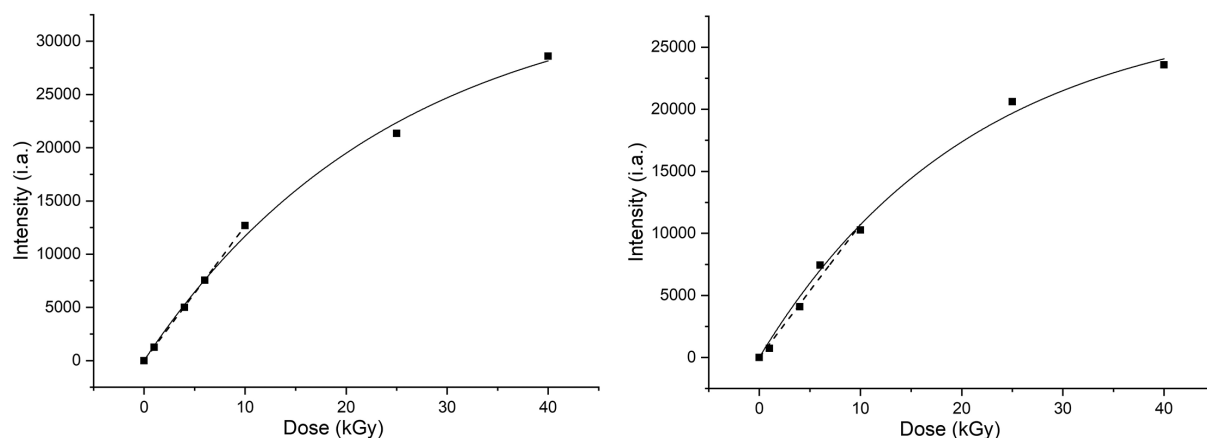


Рис.6. Зависимость интенсивности ЭПР сигнала от ПД яичной скорлупы при облучении пучком электронов 0,5 МэВ на 1 сутки (слева) и через 30 дней (справа).

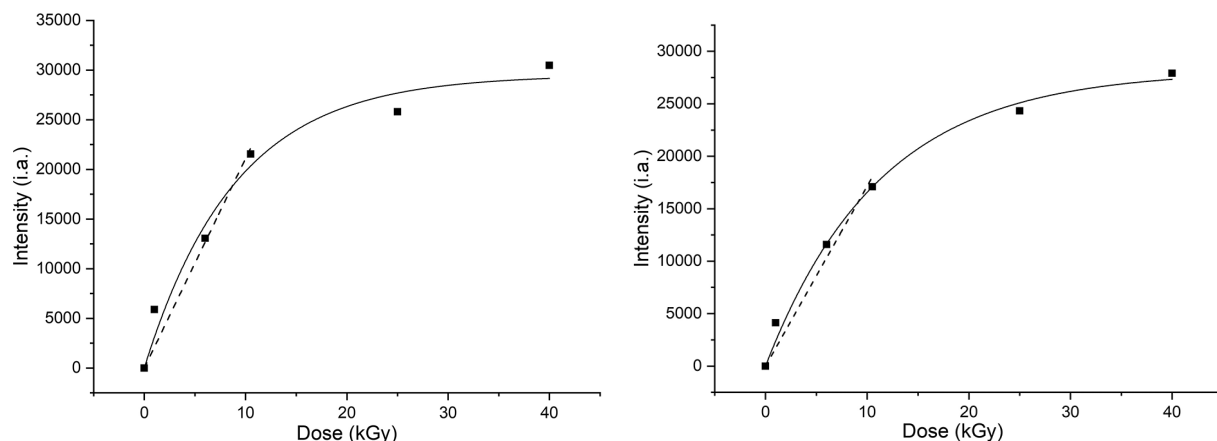


Рис. 7. Зависимость интенсивности ЭПР сигнала от ПД яичной скорлупы при облучении пучком электронов 10 МэВ на 1 сутки (слева) и через 30 дней (справа).

Табл. 4. Значения коэффициентов аппроксимации для зависимостей интенсивности ЭПР сигнала от ПД.

Ускоритель	Время измерения, дней	Линейная зависимость*		Экспоненциальная зависимость		
		<i>A</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
10 МэВ	1	2100	0,94	29500	0,11	0,98
	30	1720	0,95	28130	0,09	0,99
0,5 МэВ	1	1270	0,99	35110	0,04	0,99
	30	1070	0,98	28270	0,05	0,99

* Линейная зависимость представлена для диапазона от 1 до 10 кГр (погрешность 1%).

с неравномерностью распределения ПД по толщине скорлупы.

Выводы

Полученные результаты измерений радиационно-индуцированного сигнала ЭПР скорлупы после облучения электронами демонстрируют перспективность этого метода дозиметрии при радиационной обработке куриных яиц. В диапазоне доз до 10 кГр, используемом при радиуризации продукции, зависимость интенсивности ЭПР сигнала от ПД имеет линейный характер. Такая же зависимость была получена при ЭПР

спектрометрии скорлупы после радиационной обработки куриных яиц гамма-излучением на ⁶⁰Со [8,15].

Установлено, что, несмотря на более низкую энергию электронов ускорителя УРТ-0.5, интенсивность ЭПР спектров достаточно высокая.

Однако при радаппертизации, когда ПД > 10 кГр, зависимость ЭПР сигнала от дозы приобретает экспоненциальный характер. Полученная в настоящей работе зависимость *I*_{ESR} позволяет определять величину ПД от 1 до 40 кГр. Данный уровень доз не подходит для облучения куриных яиц традиционными

методами, так как оказывает негативный эффект на органолептические свойства и пищевую ценность продукции. Но при радиационной поверхностной обработке внутренняя составляющая куриных яиц не подвергается воздействию высоких доз [16], что позволяет использовать дозы выше 10 кГр.

Установлено, что образованные в материале скорлупы радикалы сохраняются длительное время. Это позволяет использовать метод ЭПР не только при контроле процесса радиационной обработки, но и на всех пунктах транспортировки и распространения

продукции. Стоит отметить, что наиболее выраженный пик, характеризуемый радикалом CO_3^{3-} , имеет максимальный фединг, что говорит о большой погрешности измерения ПД через длительный промежуток времени после облучения. Несмотря на фединг, осуществление

определения факта использования ИИ при обработке остается возможным в течение до 30 дней. Таким образом, при проведении рутинных измерений через длинный промежуток времени после облучения наиболее корректно использовать пики S1, S3 и S4.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Балеzinу Михаилу Евгеньевичу и Рябухину Олегу Владимировичу за проведение облучения на источниках ИИ.

Литература

1. Козьмин Г.В., Санжарова Н.И., Кибина И.И., Павлов А.Н., Тихонов В.Н. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности // *Достижения науки и техники АПК*. 2015. N 5. С. 87-92.
2. J. Beczner, J. Farkas, I. Kiss, A. Watterich and B. Buda, «Study into the identification of irradiated ground paprika», *Proc. Int. Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs*, p. 255, 1974.
3. D. Onderdelinden and L. Strackee, «ESR as a tool for the identification of irradiated material», *Proc. Int. Colloquium on the Identification of Irradiated Foodstuffs*, p. 127, 1974.
4. M.F. Desrosiers, «Current status of the EPR method to detect irradiated food», *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 47, no. 11-12, pp. 1621-1628, 1996.
5. S.Yu. Sokovnin, M.E. Balezin, R.A. Vazirov, O.R. Timoshenkova, A.S. Krivonogova, A.G. Isaeva, and I.M. Donnik, «Properties of hens' eggs after surface irradiation by nanosecond electron beam», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 165, art. 108398, 2019.
6. K. Nakagawa, «Effects of low-dose X-ray irradiation of eggshells on radical production», *Free Radical Research*, vol. 48, no. 6, pp. 679-683, 2014.
7. N.D. Yordanov and B. Mladenova, «EPR studies on gamma-irradiated food stuffs containing hard tissues», *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, vol. 19, no. 2, pp. 171-176, 2000.
8. M.F. Desrosiers, F.G. Le, P.M. Harewood, E.S. Josephson and M. Montesalvo, «Estimation of the Absorbed Dose in Radiation-Processed Food. 4. EPR Measurements on Eggshell», *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 41, no. 9, pp. 1471-1475, 1993.
9. A. Kai, T. Miki and M. Ikeya, «ESR dating of teeth, bones and eggshells excavated at a Paleolithic site of Douara Cave, Syria», *Quaternary science reviews*, vol. 7, no. 3-4s, pp. 503-507, 1988.
10. R.A. Vazirov, S.Yu. Sokovnin, M.E. Balezin, A.S. Krivonogova and I.M. Donnik, «Surface Disinfection of Chicken Eggs by Nanosecond Electron Beam», *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 9, no. 5, pp. 1846-1854, 2018.
11. Ворогушин М.Ф., Строкач А.П., Филатов О.Г. Ускорители НИИЭФА прикладного назначения // *Письма в ЭЧАЯ*. Т. 13, no. 7(205). С. 1251-1256, 2016.
12. S.Yu. Sokovnin, Yu.A. Kotov and M.E. Balezin, «Frequency nanosecond electron accelerators type URT», *Proc. XXIst International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*, pp. 537-540, 2004.
13. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс // *Успехи Физических Наук*. 1957. Т. 63, N 3. С. 533-573.

14. R.A. Vazirov, S.Yu. Sokovnin, E.N. Agdantseva, A.N. Tsmokalyuk and M.E. Balezin, «EPR Measurement of Radiation-treated Chicken Eggs», *Physics, Technologies and Innovation (PTI-2019) AIP Conference Proceedings*, no. 2174, art. 020186, 2019.
15. Z.M. DaCosta, W.M. Pontuschka, V. Ludwig, J.M. Giehl, C.R. DaCosta and E.L. Duarte, «A study based on ESR, XRD and SEM of signal induced by gamma irradiation in eggshell», *Radiation Measurements*, vol. 42, no. 6-7, pp. 1233-1236, 2007.
16. S.Yu. Sokovnin, I.M. Donnik, I.A. Shkuratova, A.S. Krivonogova, A.G. Isaeva, M.E. Balezin and R.A. Vazirov, «The use of nanosecond electron beam for the eggs surface disinfection in industrial poultry», *Journal of Physics: Conference Series*, no. 1115, art. 022034, 2018.

Investigation of the Radiation-Induced Signal of Electron Paramagnetic Resonance of Eggshell after Irradiation with Electron Beams

Vazirov Ruslan¹, Sokovnin Sergey^{1,2}, Agdantseva Ekaterina¹, Tsmokalyuk Anton¹, Chumanova Anastasia¹

¹ Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

² Institute of Electrophysics UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Because of the development of radiation processing of food and agricultural products it requires new methods of control over the processing and turnover of products. A promising method for monitoring is EPR spectrometry. This research presents the results of a study of the radiation induced EPR signal in eggshells. The URT-0.5 (0.5 MeV) and UALR-10-10 S2 (10 MeV) accelerators were used for irradiation. It shows the kinetics of radicals over time. The dependences of the EPR signal intensity on the absorbed dose were obtained, and a comparative analysis of the irradiation of chicken eggs with different energies was performed. The kinetics of radicals over time and the dependence of the intensity of the EPR signal on the absorbed dose are shown. A comparative analysis of the irradiation of chicken eggs with different energies is carried out.

Key words: radiation processing, food products, ionizing radiation, chicken eggs, ESR, radiation surface disinfection, shells, electron beam.

А.А.Чуманова¹ (студ.), Р.А.Вазиров¹ (м.н.с.), С.Ю.Соковнин^{1,2} (д.т.н., вед.н.с.),
Е.Н.Агданцева¹ (инж.), А.Н.Цмокалюк¹ (вед.инж.).

¹ Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург.

² Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург.

Контакты: тел. +7 (996) 170-02-56; chumanova.an@gmail.com.