

Исследование радиационно-индуцированного сигнала электронного парамагнитного резонанса зерен пшеницы, облученных низкоэнергетическим пучком электронов

Применение радиационной обработки продукции пищевой промышленности и сельского хозяйства влечет за собой необходимость контроля величин, применяемых при облучении доз. В работе показана возможность использования ЭПР-спектрометрии для дозиметрического контроля при облучении образцов пшеницы низкоэнергетическим пучком электронов (0,5 МэВ) на ускорителе УРТ-0.5. Представлен общий вид спектров радиационно-индуцированного сигнала ЭПР, изучена его временная кинетика. Получены зависимости интенсивности ЭПР сигнала от значения поглощенной дозы.

Ключевые слова:

радиационная обработка, пищевая продукция, ионизирующее излучение, зерновая продукция, пшеница, ЭПР, пучок электронов.

**А.А.Нархова¹, Р.А.Вазиров¹,
С.Ю.Соковнин^{1,2}**

¹ Уральский Федеральный Университет,
г. Екатеринбург

² Институт электрофизики УрО РАН,
г. Екатеринбург

В последние три десятилетия радиационная обработка (РО) продукции пищевой промышленности и сельского хозяйства находит применение для увеличения сроков хранения, снижения контаминации патогенными микроорганизмами и дезинсекции. Радиационная обработка используется в качестве альтернативы химической обработки и принимается такими международными организациями как ВОЗ, ФАО и МАГАТЭ в качестве стандартной и безопасной процедуры [1].

Однако превышение рекомендуемых доз при РО может приводить к изменению внешнего вида, органолептических свойств и пищевой ценности продукции, поэтому дозиметри-

ческий контроль играет важную роль в данной технологии.

Известно, что ионизирующее излучение (ИИ) вызывает появление в облучаемом веществе свободных радикалов, которые являются парамагнитными частицами. Количество образовавшихся радикалов пропорционально поглощенной дозе. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) имеет высокую чувствительность к парамагнитным частицам и может быть использован для их обнаружения и измерения количества [2]. Примечательно, что в этом случае в качестве дозиметра используется сам облучаемый образец, что обуславливает отсутствие нескольких составляющих погрешности (размещение детектора, разброс калибровки по разным партиям, эквивалентность по атомному номеру и т. п.). Как результат, такой подход имеет более высокую точность и достоверность, например, за счет невозможности утери или подделки детектора. При массовых измерениях имеет значение снижение стоимости и доступности дозиметрии из-за ненужности специальных дозиметров. Теоретически при необходимости становится возможной сплошная проверка облученной продукции, например, для изучения режимов радиационной обработки.

Исследования эффективности применения ЭПР спектрометрии для идентификации облучения различной пищевой продукции проводятся более 40 лет [3], в том числе, для мяса [4], рыбы [5], сухофруктов [6], специй [6,7] и яичной скорлупы [8]. Обычно ЭПР спектрометрия позволяет определить только факт облучения ИИ. Для измерения же поглощенной дозы путем ЭПР спектрометрии необходимо построение зависимостей доза–эффект для различных типов пищевой продукции.

В литературе известны различные попытки описания дозовых зависимостей ЭПР спектрометрии при использовании для радиационной обработки гамма-излучением изотопа ^{60}Co .

Так, в [9] зависимость доза–эффект для кукурузы описывается четырьмя типами функций: линейной, экспоненциальной, квадратичной и степенной с коэффициентами корреляции R^2 от 0,9817 до 0,9966. В работе [10] наилучшим образом кривую доза–эффект для нута описывает степенная функция, с погрешностью до 10% в диапазоне 0,1–4,5 кГр. Аналогичные зависимости встречаются в литературе и для других зерновых (пшеница, овес, ячмень, рис) [2,12,20] и бобовых (чечевица) [21].

Применение ЭПР для дозиметрии при облучении низкоэнергетическим пучком электронов пшеницы актуально в связи с развитием предпосевной РО зерновой продукции. Отмечается высокая чувствительность ЭПР к дозам от 0,3 кГр, рекомендованным для дезинсекции зерна. [2]

Возможность применения ЭПР спектрометрии ограничивается временем жизни свободных радикалов, индуцированных ИИ, поэтому необходимо исследование временной кинетики радикалов в различных типах пищевой продукции [11]. На длительность жизни свободных радикалов может влиять множество факторов, таких как содержание жидкости в исследуемой продукции, процессы рекомбинации радикалов, а также условия облучения и хранения [2]. Согласно результатам исследований ЭПР спектров зерновых культур, в течение первых суток отмечается снижение интенсивности сигнала на 50%, однако указывается возможность регистрации сигнала по прошествии месяца после облучения [11].

Другим важным аспектом зерновых культур является неравномерное распределение свободных радикалов. Так, изучение локализации радикалов в зернах ячменя показало, что эндосперм дает значительно больший по амплитуде сигнал, нежели зародыш [12]. Семена черного риса содержат радикалы во внешней пигментированной части, внутри наблюдается мало радикалов [13].

В данной работе рассматривается возможность применения ЭПР спектрометрии для подтверждения РО и оценки уровня поглощенной дозы при облучении низкоэнергетическим пучком электронов зерна пшеницы.

Материалы и методика эксперимента

В качестве объекта исследований были использованы зерна пшеницы сорта Екатерина (*Triticum aestivum*), 2-я репродукция, производитель АПК Белореченский. До проведения эксперимента продукция не была подвержена РО.

Облучение образцов производилось на ускорителе УРТ-0.5 [14] (энергия электронов ~500 кэВ, длительность импульса ~60 нс, доза за импульс ~300 Гр) в ИЭФ УрО РАН при комнатной температуре дозами от 1 до 27 кГр. Изменение поглощенной дозы осуществлялось с помощью изменения количества подаваемых импульсов. Образцы облучались и хранились между измерениями в герметичных полиэтиленовых пакетах при комнатной температуре.

Для измерения поглощенной дозы использовались пленочные дозиметры СО ПД(Ф) Р-5/50 и СО ПД(Э)-1/10 [7865-2000]. Оптическая плотность пленок измерялась на спектрофотометре ПЭ-5400УФ ЭКРОСХИМ. Относи-

тельная погрешность измерения поглощенной дозы при $P = 0,95$ составляет не более 12%.

Для удаления лишней влаги и повышения точности измерений образцы перед измерениями высушивались в течение 2 часов при температуре 40°C. Образцы механически измельчались в ступке на фрагменты размером 2–3 мм, взвешивались на аналитических весах DEMCOM DA-124 и помещались в кварцевую пробирку с внутренним диаметром 5 мм. Рабочая частота спектрометра Bruker ELEXSYSE500 [27692-09] составляла 9,85 ГГц, мощность излучения 2 мВт, амплитуда модуляции 6 Гс, а диапазон изменения магнитного поля 100 Гс. Предел допустимой относительной погрешности измерений индуктивности магнитного поля составлял не более 1%. Снятие ЭПР спектров проводилось через 2, 24 и 48 часов и на 23-й день после РО.

Построение спектров и обработка результатов производилась в программе OriginPro. Для построения зависимостей доза–эффект использовались значения площади под кривыми поглощения, вычисленные путем двойного интегрирования исходного ЭПР спектра (рис.1). Временная кинетика свободных радикалов определялась по изменению интенсивности ЭПР сигнала при разных интерва-

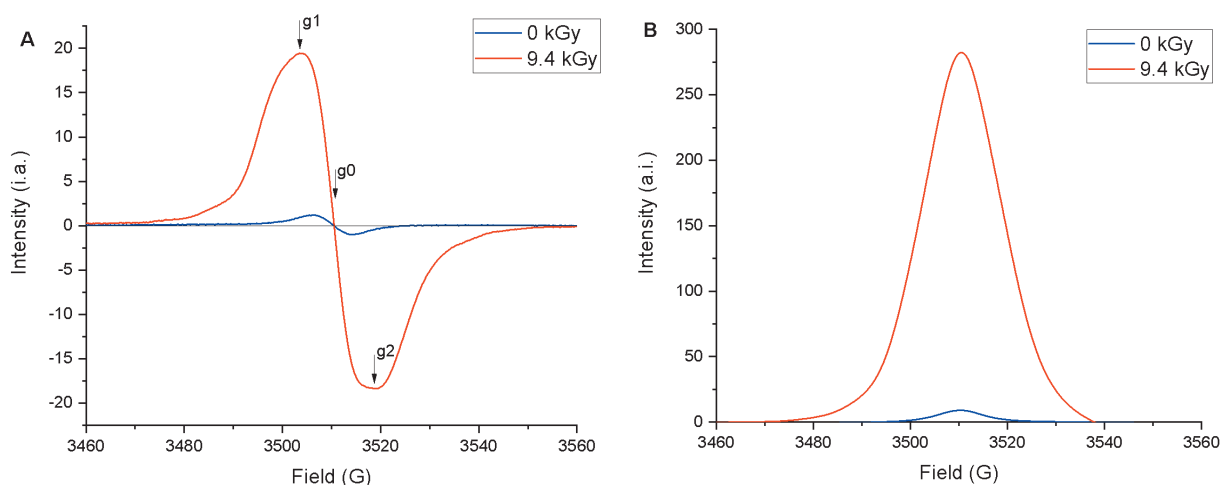


Рис.1. ЭПР сигнал облученной пшеницы. А – первая производная спектра, В – спектр сигнала после интегрирования.

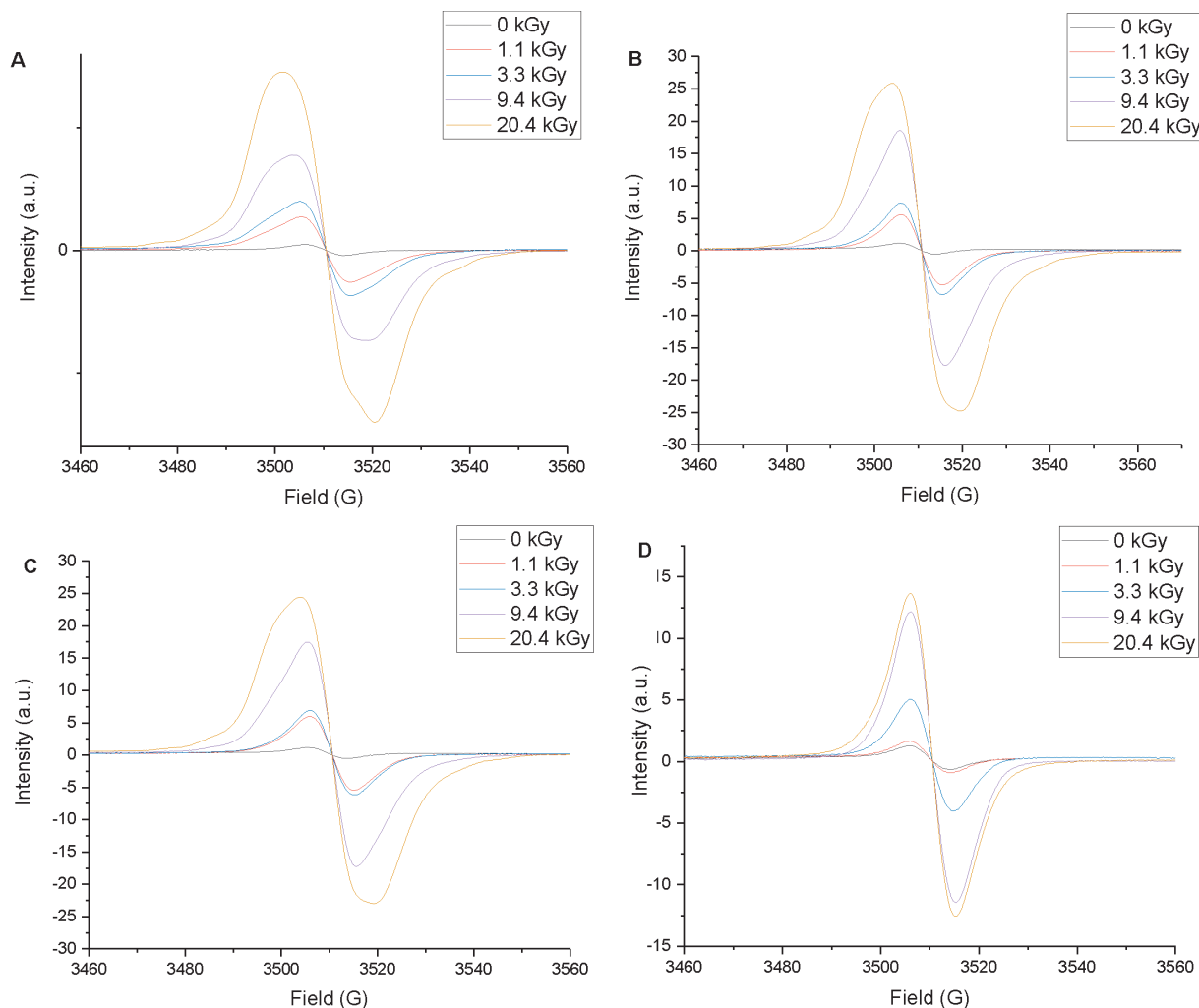


Рис.2. Первая производная ЭПР спектра образцов пшеницы после радиационной обработки через 2 часа после облучения (A), 24 часа (B), 48 часов (C), 23 дня (D).

лах времени после облучения. Для этого был рассчитан фединг как отношение интегральной интенсивности для разных промежутков времени (24 ч, 48 ч, 23 дня) к первому измерению (2 ч).

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис.1 представлен общий вид ЭПР спектра зерна пшеницы до (0 кГр) и после (9,4 кГр) облучения с двумя ярко выраженными пиками. В литературе отмечается наличие трех пиков на спектрах, описываемых радикалами, имеющими различные особенности распада: гидрок-

сиалкильный $R\cdot OR$, альдегидалкильный $ROO\cdot$ и радикал неизвестного происхождения [2].

Первые два радикала обусловлены содержанием крахмала в пшенице [15].

На рис.2 показана зависимость интенсивности первой производной сигнала ЭПР от поглощенной дозы. Максимум поглощения соответствует значению магнитного поля $H = 3510$ Гс. Важно отметить, что контрольный необлученный образец также имеет ЭПР сигнал, в шесть раз меньший, чем сигнал при наименьших используемых дозах, что может быть обусловлено наличием остаточной жидкости в зернах.

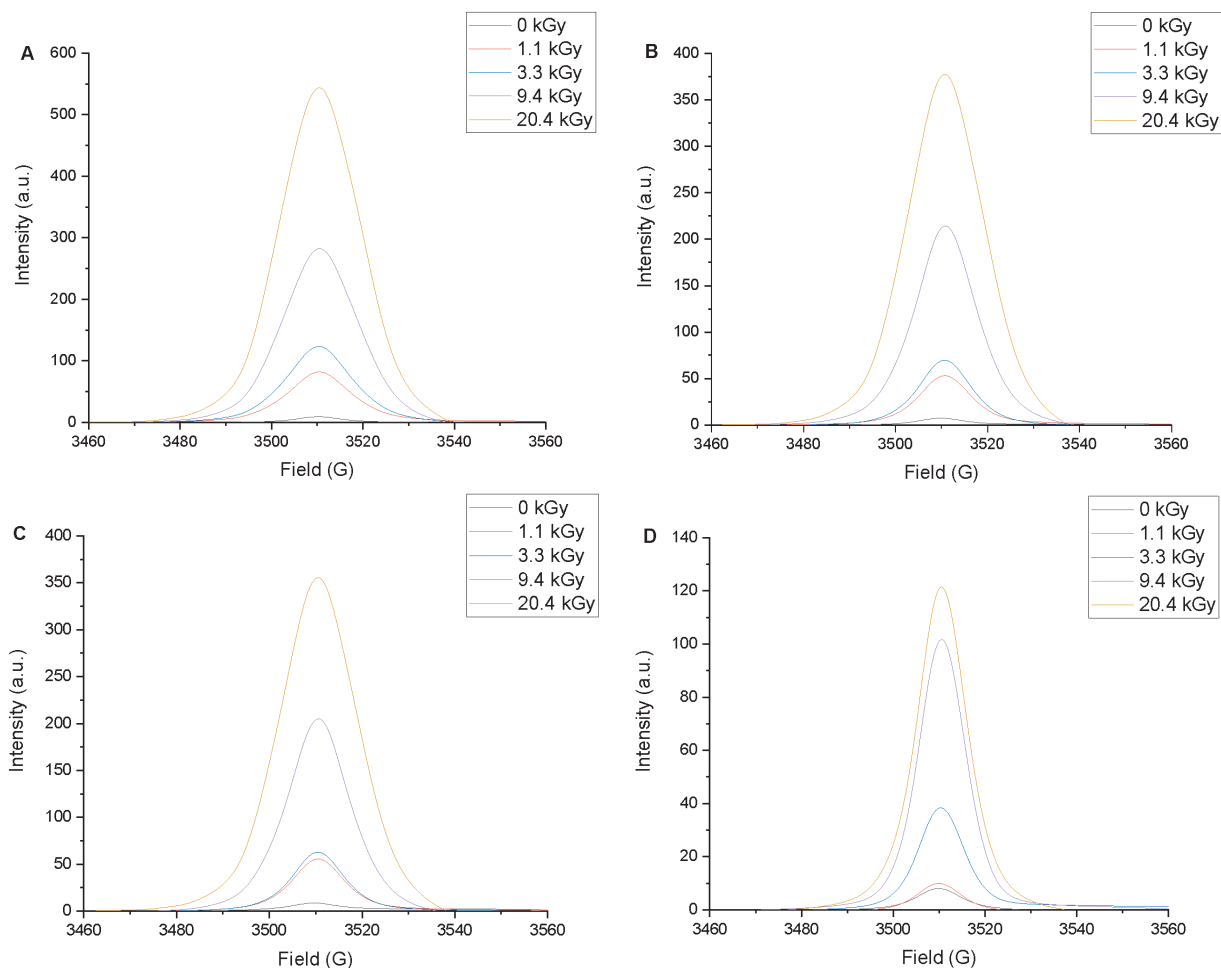


Рис.3. Кривая поглощения образцов пшеницы после радиационной обработки через 2 часа после облучения (A), 24 часа (B), 48 часов (C), 23 дня (D).

Табл.1. Значения площадей под кривой поглощения ЭПР сигнала, фединг.

Доза, кГр	Значения площадей под кривой, через				Фединг, % через		
	2 часа	24 часа	48 часов	23 дня	сутки, %	двое суток, %	23 дня, %
0							
1,1±0,1	1614	851	878	117	47	46	93
3,3±0,4	2328	1078	973	539	54	58	77
9,4±1,1	5898	3860	3657	1416	35	38	76
20,4±2,4	12142	7989	7574	1796	34	38	85

При повышении поглощенной дозы отмечается увеличение интенсивности всех пиков, что означает рост количества свободных радикалов. Спустя 24 часа после облучения изменяется не только амплитуда, но и форма спектра, что может быть вызвано разной стабильностью имеющих радикалов и их рекомбинацией.

Дальнейший анализ результатов и построение дозовой зависимости проводились с использованием площади под кривыми поглощения, построенными для всех образцов путем интегрирования исходного ЭПР спектра. Кривые поглощения для всех образцов представлены на рис.3. Вычисленные значения площадей представлены в табл.1.

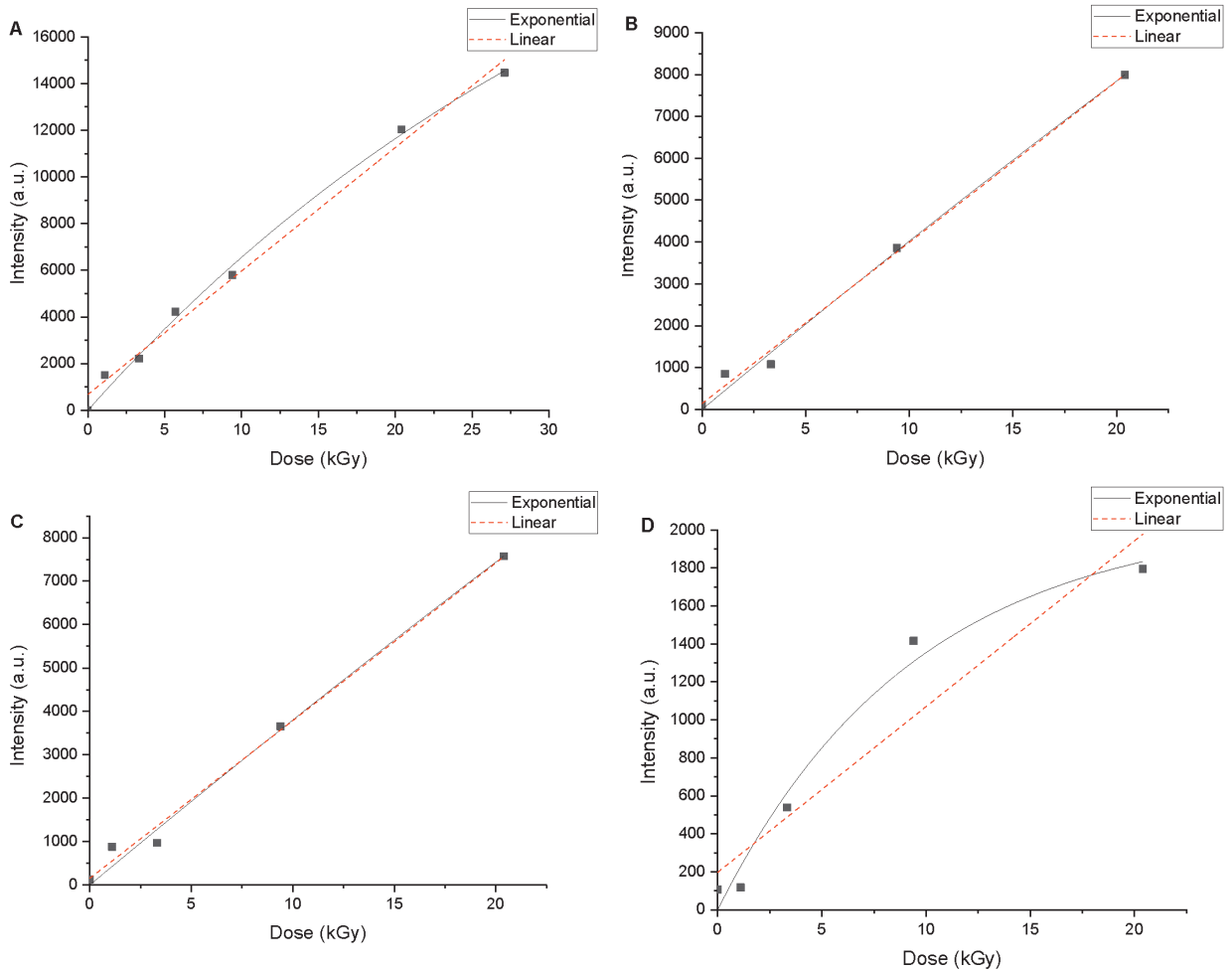


Рис.4. Зависимость интенсивности ЭПР сигнала от ПД образцов пшеницы через 2 часа после облучения (A), 24 часа (B), 48 часов (C), 23 дня (D).

По данным интегральной интенсивности из табл.1 были построены дозовые зависимости для всех интервалов времени, представленные на рис.4. Увеличение интегральной интенсивности спектров ЭПР пропорционально увеличению поглощенной дозы. Для всего диапазона доз 1–27 кГр была проведена аппроксимация двумя типами уравнений и получены градуировочные зависимости.

Линейная функция:

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

где I_{ESR} – интенсивность ЭПР спектра; A – коэффициент линейности; D – значения поглощенной дозы в кГр.

Экспоненциальная функция:

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

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

Коэффициенты аппроксимации и детерминации для двух уравнений представлены в табл.2.

Использование двух типов уравнений обусловлено возможными процессами насыщения. В работе [11] наблюдалось снижение скорости роста количества радикалов.

Коэффициент детерминации для обеих зависимостей в течение первых двух суток был не ниже значения 0,99, что означает высокую степень соответствия аппроксимирующим кривым. Для дозовой зависимости на 23 день коэффициент снижается, аппроксимирующие

Табл. 2. Значения коэффициентов аппроксимации для зависимостей интенсивности ЭПР сигнала от ПД.

Время измерения	Линейная зависимость $I_{ESR} = A \cdot D + B$			Экспоненциальная зависимость $I_{ESR} = a(1 - e^{-b \cdot D})$		
	A	B	R ²	a	b	R ²
2 часа	529	679	0,99	29232	0,03	0,99
24 часа	385	143	0,99	82208	0,01	0,99
48 часов	363	154	0,99	87700	0,01	0,99
23 дня	87	197	0,90	2071	0,11	0,98

кривые хуже описывают результаты. По графикам на рис.4 видно существенное искажение зависимости доза–эффект на 23 день: появляется ярко выраженный экспоненциальный характер зависимости.

Выводы

Результаты показывают возможность применения метода ЭПР для определения факта использования РО в технологическом цикле производства зерновой продукции. Обнаружено, что в течение 23 дней после РО происходит затухание сигнала из-за рекомбинации радикалов, что приводит к потере возможности определения факта облучения для поглощенной дозы менее 1,1 кГр.

Это расходится с данными работы [11], где указывается возможность регистрации ЭПР сигнала по прошествии месяца после облучения. Возможной причиной данного расхождения может быть использование для облучения низкоэнергетического пучка электронов (500 кэВ), а не гамма-излучения изотопа ⁶⁰Со. Особенность поверхностной радиационной обработки [16,17] заключается в создании высокой ПД только в поверхностном слое продукции. В случае облучения пшеницы основная энергия пучка поглощается в поверхностных защитных оболочках: семенной (периспермий) и плодовой (перикарпий) толщиной 72 мкм [18].

В то же время основной вклад в ЭПР сигнал вносят радикалы, образованные в эндосперме и зародыше [12], облучение которых при обработке пшеницы низкоэнергетическим пучком электронов меньше, чем при традиционной равномерной обработке гамма-излучением изотопа ⁶⁰Со. Таким образом, при поверхностной радиационной обработке чувствительность ЭПР метода и интенсивность получаемого сигнала ниже. Подобные результаты различия ЭПР сигнала при облучении скорлупы низкоэнергетическим пучком электронов 500 кэВ и пучком электронов 10 МэВ наблюдались в работе [19].

Полученный график доза–эффект сигнала ЭПР имеет прямо пропорциональную зависимость в интервале доз 1–20 кГр с высокой степенью достоверности в течение первых 48 часов после радиационной обработки, при этом фединг сигнала составляет менее 50%.

Оценка временной кинетики свободных радикалов показала возможность регистрации сигнала от радиационной обработки, сохраняющегося в течение 23 дней после облучения, зависимость доза–эффект при таком сроке становится экспоненциальной.

Таким образом, возможно использование метода ЭПР спектрометрии для количественной оценки величины поглощенной дозы, используемой для поверхностной обработки зерна.

Литература

1. Клинов А.Ф., Белопухов С.Л. Радиационное облучение продукции сельского хозяйства на ускорителях электронов // Аграрная наука – сельскому хозяйству. 2009. С. 30-35.
2. M. Korkmaz, M. Polat, «Free radical kinetics of irradiated durum wheat», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 58, no. 2, pp. 169-179, 2000.
3. R.A. Vazirov et al., «EPR measurement of radiation-treated chicken eggs». AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, vol. 2174, no. 1, pp. 020186, 2019.
4. M.H. Stevenson, R. Gray, «Effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated chicken bone», *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 48, no. 3, pp. 269-274, 1989.
5. A.E. Chiaravalle et al., «Electron spin resonance (ESR) detection of irradiated fish containing bone (gilthead sea bream, cod, and swordfish)», *Veterinary research communications*, vol. 34, pp. 149-152, no. 1, 2010.
6. G.C. Yang et al., «An EPR study of free radicals generated by gamma radiation of dried spices and spray dried fruit powders», *Journal of Food Quality*, vol. 10, no. 4, pp. 287-294, 1987.
7. S.K. Chauhan et al., «Detection methods for irradiated foods», *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 8, no. 1, pp. 4-16, 2009.
8. 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.
9. M. Polat, M. Korkmaz, «The ESR spectroscopic features and kinetics of the radiation-induced free radicals in maize (*Zea mays* L.)», *Food research international*, vol. 37, no. 4, pp. 293-300, 2004.
10. C. Ayda et al., «Electron spin resonance study of γ -irradiated Anatolian chickpea (*Cicer arietinum* L.)», *Radiation Effects & Defects in Solids*, vol. 163, no. 1, pp. 7-17, 2008.
11. H.S. Murrieta, E.P. Mucoz, E. Adem, G. Burillo, M. Vazquez, E.B. Cabrera, «Effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated oat, and corn and wheat», *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 47(11-12), pp. 1657-1661, 1996.
12. L.I. Shukla, V. Natarajan, T.P.A. Devasagayam, M.D. Sastry, P.C. Kesavan, «EPR Studies on γ -Irradiated Barley Seeds: Identification of Trapped Electrons», *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, no. 49(11), pp. 5273-5278, 2001.
13. K. Nakagawa, H. Maeda, «Investigating Pigment Radicals in Black Rice Using HPLC and Multi-EPR», *Journal of Oleo Science*, vol. 66(5), pp. 543-547, 2017.
14. S.Y. Sokovnin, Y.A. Kotov, M.E., «Balezin Frequency nanosecond electron accelerators type URT». XXist International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, 2004. Vol. 2, pp. 537-540.
15. J.J. Raffi, J.P.L. Agnel, «Influence of the physical structure of irradiated starches on their electron spin resonance spectra kinetics», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 57(13), pp. 2369-2373, 1983.
16. W.A.P. Calvo et al., *Needs and emerging opportunities of electron beam accelerators on radiation processing technology for industrial and environmental application in South America*, 2009.
17. S.Y. Sokovnin et al., «Properties of hens' eggs after surface irradiation by nanosecond electron beam», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 165, pp. 108-398, 2019.
18. Тоболова Г.В. Толщина семенных и плодовых оболочек зерновок тетраплоидного вида пшеницы *Triticum* // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2018. N 9.

19. R.A. Vazirov et al., «Investigation of radiation-induced electron paramagnetic resonance signal of an eggshell after electron beam irradiation», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 192, pp. 109-882, 2022.
20. M. Polat, M. Korkmaz, «Use of electron spin resonance technique for the detection of irradiated rice seeds (*Oryza sativa* L.)», *International journal of food science & technology*, vol. 38, no. 6, pp. 653-659, 2003.
21. M. Korkmaz, M. Polat, «Use of electron spin resonance measurements on irradiated sperma lentil seeds to indicate accidental irradiation», *International journal of food science & technology*, vol. 38, no. 1, pp. 1-9, 2003.

Electron Paramagnetic Resonance Signal in Wheat Seeds Induced by Low-Energy Electron Beams

Anastasia Narkhova¹, Ruslan Vazirov¹, Sergey Sokovnin^{1,2}

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia; ²Institute of Electrophysics UB RAS, Ekaterinburg, Russia.

Abstract. The use of radiation processing of food and agricultural products entails the need to control the values of the applied doses. This work shows the possibility of using EPR spectrometry for dosimetry monitoring of wheat samples irradiated at the URT-0.5 (0.5 MeV) electron accelerator. The general view of the spectra of the radiation-induced EPR signal is presented, its time kinetics is studied. The dependences of the EPR signal intensity on the value of the absorbed dose are obtained.

Key words: radiation processing, food products, ionizing radiation, grains, wheat, EPR, electron beam.

А.А.Нархова (студ.), Р.А.Вазиров (м.н.с.), С.Ю.Соковнин (д.т.н., с.н.с., в.н.с.)^{1,2}

¹Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург;

²Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург.

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