# \_\_\_\_\_ РАДИАЦИОННАЯ \_\_\_\_ ХИМИЯ

УЛК 541.15:541.515:543.422.27

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ЦВЕТОЧНОЙ ПЛЕНКИ ЗЕРНОВИКА И ПОРОШКА СЕМЯН ОВСА

© 2023 г. С. Р. Аллаяров<sup>а, \*</sup>, Т. Н. Руднева<sup>а</sup>, С. В. Демидов<sup>а</sup>, У. Ю. Аллаярова<sup>а</sup>, Е. Н. Климанова<sup>а</sup>

 $^a$ Институт проблем химической физики Российской академии наук", Черноголовка, 142432, Россия

\*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.05.2022 г. После доработки 12.07.2022 г. Принята к публикации 13.07.2022 г.

Исследовано влияние дозы у-облучения на состав функциональных групп на поверхности цветочной пленки, зерновика и порошка семян овса. В результате радиолиза повышается относительная интенсивность полос поглощения, связанная с колебаниями С=О, С-О-С и О-Н-связей, появляются полосы поглощения ненасыщенных связей. При этом в спектре облученного овса сохраняются свойственные зерну овса полосы поглощения в ИК области. Следовательно, воздействие у-излучения дозой до 3000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре соединений, содержащихся в семян овса. Структуры зерновика, пленки и целого зерна овса при относительно малых дозах облучения (до 600 кГр) остаются визуально не поврежденными. Однако при более высоких дозах облучения (1700-3000 кГр) зерна овса теряют первичную твердость и пленчатость, нарушается сплошность поверхности зерновика и целых зерен. Следует отметить, что первоначальный соломенно-желтый цвет ЦЗ овса в ходе радиолиза постепенно меняется сначала на светло-коричневый, а затем на темно-коричневый с повышением дозы облучения в результате накопления в структуре полимера различных хромофорных групп (С=С, С=О), а также ауксохромной группы ОН, вызывающей более глубокую интенсивность цвета, усиливая действия хромофорных групп. Изменения цвета зерен овса с повышением дозы у-облучения овса указывает на радиационную карбонизацию и окисления макромолекул зерен.

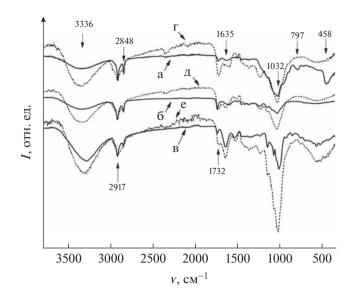
*Ключевые слова:* гамма-облучение, ИК-Фурье спектры облученных зерен овса, радиационная карбонизация и окисление макромолекул

DOI: 10.31857/S0023119322060031, EDN: DCWAPY

# **ВВЕДЕНИЕ**

Проведенные первоначальные радиобиологические изыскания прошлых лет проложили основы применения радиационной обработки в агропромышленном производстве [1]. Основным предметом этих исследований было создание технологии по радиационной стерилизации продуктов питания в целях их длительного хранения для решения вопросов обеспечения армии и населения в период вероятного применения ядерного оружия и возникновения ядерной зимы. Со временем изменилась ситуация — изменилась стратегия. Радиационные технологии рассматриваются как инструмент микробиологической безопасности продукции агропромышленного производства. Олним из перспективных научно-практических направлений является радиационная обработка растительного сырья, которая широко востребована для решения проблем дезинсекции плодов злаковых растений, удлинения сроков их хранения, предпосевного облучения; обеззараживания кормов и половой стерилизации насекомых-вредителей злаковых растений; утилизация отходов сельскохозяйственного производства, получения высококачественных кормов сельскохозяйственных животных; получения модифицированных полисахаридов для медицины [2—4].

Методика исследования растительного сырья весьма затруднена из-за многокомпонентности. Для решения этой проблемы можно использовать ИК-спектроскопию, позволяющую установить конфигурацию и типы гликозидных связей, обнаружить водородные связи, различные функциональные группы и т.д. [5, 6]. Несмотря на имеющиеся в доступной научной литературе обширной базе ИК-спектров веществ однокомпонентного состава, имеется довольно скудная достоверная информация об ИК-спектрах веществ многокомпонентного состава, в том числе растительного происхождения, хотя актуальность ее наличия продиктовано необходимостью решения конкретных практических за-



**Рис. 1.** ИК-Фурье спектры образцов целого зерна овса  $(a, \Gamma)$ , их зерновика (б, д) и порошка (b, e). Образцы были приготовлены с использованием необлученных (a-b) и предварительно  $\gamma$ -облученных (a-b) и (b-b) ((b-c)). Доза облучения (a-b)000 кГр.

дач [7–9]. В рамках настоящей работы этот вопрос рассматривается на примере радиолиза многокомпонентного растительного сырья — зерно овса, состоящего из различных органических и неорганических веществ, причем органических веществ значительно больше.

Основная цель настоящего исследования — влияние дозы  $\gamma$ -облучения целых зерен овса от 100 до 3000 кГр на ИК-Фурье спектры зерен овса, их порошка и зерновика.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

В работе было использовано зерно промышленного овса из урожая 2021 г., произведенного ООО "ГОРА" (Россия) по ГОСТу 28673-90. Средний вес исследованных зерен овса составляет 35 мг. Семена овса в работе не подвергались дополнительной очистке, и они использовались в виде целых зерен (ЦЗ), порошка, полученного при измельчении ЦЗ, и зерновика, полученного путем механического удаления пленки от ЦЗ.

# Измельчение

Порошок ЦЗ получали с использованием зерновой лабораторной мельницы марки ЛЗМ-1М с металлическим стаканом. Помол ЦЗ проводился при скорости вращения стального ножа — измельчителя 16500 об/мин в течение 5 мин (циклически) при комнатной температуре. В результате

был получен порошок ЦЗ с размером частиц менее 200 микрон.

#### Гамма-облучение

Радиолиз ЦЗ проводился на воздухе γ-лучами Co<sup>60</sup> на УНУ "Гамматок-100" ИПХФ РАН при 30°С. Особенности данной установки и возможности ее использования подробно описаны в работе [10]. Мощность дозы облучения 2.8 Гр/с. Порошки и зерновики ЦЗ, сами в отдельности, не подвергались радиационной обработке. Образцы зерновика и порошка облученных ЦЗ были изготовлены путем очищения от цветочной пленки или измельчения до порошка предварительно облученных ЦЗ соответственно.

### ИК-Фурье спектроскопия

ИК-спектры исследованных образцов ЦЗ овса, их порошка и зерновика регистрировались в диапазоне частот 400—4000 см<sup>-1</sup> на Фурье-спектрометре Bruker ALPHA, оснащенном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR). Условия регистрации спектров: температура 23°C, количество сканов 16.

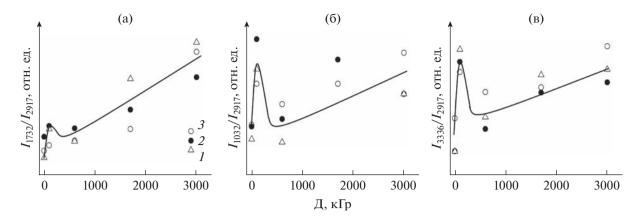
# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-Фурье спектры ү-облученных целых зерен овса

На рис. 1 представлен общий вид ИК-спектров образцов ЦЗ овса (а), их зерновика, полученного после очистки ЦЗ от цветочной пленки (б) и порошка измельченных ЦЗ (г). Они приведены со смещением вдоль оси ординат для удобства сравнения.

В составе ЦЗ овса основными веществами являются углеводы, вода, белки, липиды, витамины и другие соединения, по-разному распределенные в различных частях семени овса. Содержание крахмала в составе углеводов в зависимости от вида и сорта овса колеблется от 36 до 59% [11], в то же время сами углеводы составляют 65—80% состава зерна овса. Исходя из вышесказанного, анализ изменений в ИК-спектрах зерна овса проводился на предмет крахмала, как основного компонента таких зерен.

Известно [12, 13], что в ИК-Фурье спектре крахмала, как правило, проявляются пять различных частотных областей поглощения, отвечающие за колебания пиранозного кольца глюкозидного звена ( $>800~\rm cm^{-1}$ ), области отпечатков пальцев ( $800-1550~\rm cm^{-1}$ ), колебания О–H связанных молекул воды ( $1550-1800~\rm cm^{-1}$ ), области валентных колебаний О–H ( $3000-3700~\rm cm^{-1}$ ) и С–H ( $2800-3000~\rm cm^{-1}$ ).



**Рис. 2.** Зависимость от дозы облучения ЦЗ овса интенсивности полос поглощения кислородсодержащих фрагментов C=O (a), C-O (б), O-H (в) в образцах облученных ЦЗ (1), их зерновике (2) и порошке (3).

Анализ ИК-спектра зерна овса на рис. 1а показывает, что в нем с различной степенью интенсивности присутствуют полосы поглощения в указанных диапазонах частот (табл. 1). Наряду с этим, в составе зерна овса помимо крахмала присутствуют и другие вещества, обладающие отличительными от крахмала характеристическими частотами поглощения. В результате экспериментальные ИК-спектры зерен овса на рис. 1 дают набор диапазонов полос поглощения, характерных для гидроксилсодержащих соединений  $(3670-3020 \text{ cm}^{-1})$ , валентным  $(2960-2820 \text{ cm}^{-1})$  и деформационным колебаниям С-Н-связей (1460- $1420 \text{ cm}^{-1}$ ), валентным колебаниям карбонильных групп (1750—1730 см<sup>-1</sup>) и С—О-связей (1280—  $1010 \text{ cm}^{-1}$ ). Полоса поглощения между  $1680 \text{ cm}^{-1}$  и  $1620 \text{ см}^{-1}$  в спектре зерен овса свидетельствует о наличии в их структуре кристаллизационной воды (табл. 1).

ИК-спектр у-облученного образца ЦЗ овса во многом идентичен спектру его необлученного аналога (рис. 1а, г). Первым отличием спектра облученных и необлученных ЦЗ является усиление интенсивности полосы поглощения при 3336 см<sup>-1</sup>, связанной с валентными колебаниями гидроксильных групп относительно интенсивности полосы поглощения при  $2917 \text{ см}^{-1}$ , связанных с антисимметричными валентными колебаниями С-Н-связи. Это особенно заметно при дозах облучения до 100 кГр (рис. 2в, кривая 1). Однако при дальнейшем повышении дозы облучения значение соотношения интенсивностей этих двух полос поглощения сначала снижается при дозах облучения от 100 до 600 кГр, а затем, снова, практически линейно, растет с дозой до 3000 кГр. Видимо, в ходе облучения зерна овса, в начале, при дозах до 100 кГр происходит эффективный разрыв С-Н-связей и отрыв радиолитических атомов водорода от макромолекул овса. В свою очередь, образующиеся радиолитические атомы водорода могут отрывать

от макромолекул зерен овса следующие атомы водорода и образовывать молекулы водорода, тем самым они еще больше снижают в зернах содержание С—Н-связей. Судя по всему, связи С—Н подвергаются разрыву во всем интервале доз облучения зерен овса, т.е. наблюдается их радиационная карбонизация. Об этом свидетельствует снижение интенсивности полосы поглощения С—Н-связей в ИК-спектрах и окрашивание зерен, сначала в желтый, а потом в желто-коричневый цвет с повышением дозы облучения.

Гидроксильные группы, имеющиеся в составе спиртовых и карбоксильных фрагментов зерен овса, могут подвергаться прямому радиолизу или атаке продуктов радиолиза, например, радиолитических атомов водорода, что приведет к снижению содержания гидроксилов с повышением дозы облучения зерен овса. Однако в отличие от С-Н-связей, гидроксильные группы могут также накапливаться в составе зерен овса в результате химических превращений в самих макромолекулах, вызванных радиацией, а также вследствие их радиационного окисления. Видимо, при дозах облучения от 100 до 600 кГр процесс отрыва гидроксильных фрагментов радиолитическими атомами водорода с образованием молекул воды превалирует над процессом образования гидроксилсодержащих фрагментов в процессе радиационного окисления. По этой причине с повышением дозы от 100 до 600 кГр наблюдается снижение в составе зерен содержания гидроксильных групп относительно С-Н фрагментов (рис. 1в). Возможно, по аналогичной причине в интервале доз облучения 100-600 кГр уменьшается относительная интенсивность полос поглощения и других кислородсодержащих фрагментов С=О (рис. 2а, кривая 1) и С-О (рис. 2б, кривая 1). В последующем, повышение дозы облучения от 600 до 3000 кГр сопровождается ростом доли всех трех кислородсодержащих фрагментов макромолекул овса и их карбонизацией.

**Таблица 1.** Соотнесение полос ИК-спектра целого зерна овса, его зерновика и порошка до и после радиолиза γ-лучами <sup>60</sup>Со

		Эксперимента	Экспериментальные данные			Лите	Литературные данные [8, 9, 14—16]	sie [8, 9, 14–16]
	ļ	Ţ	Тип					
Целое зерно		Зерн	Зерновик	Поро	Порошок	Интервал	Диапазон	
		Доза ү-облу	Доза ү-облучения, кГр			ВОЛНОВЫХ	частот полос поглошения,	Отнесениев
3000		0	3000	0	3000	чисел <sup>о</sup> , v, см <sup>-1</sup>	$c_{\rm M}^{-1}$	
		Волновые ч	Волновые числа $^{\mathrm{a}}$ , см $^{-1}$					
3353 o.c.	(.)	3330 o.c.	3300 o.c.	3287 o.c.	3300 o.c.	3359–3287	3400-3200	v(O-H)
3009 сл.	• •	3008 сл.	3008 о.сл	3009 о.о.сл.	3009 о.о.сл.	3013-3005	3040-3010	v(C–H) B (=CR–H)
2981 сл.		I	2981 о.сл.	I	I	2981–2980	3300-2500	v(O-H)
2952 пл.		2952 пл.	2952 пл.			2952	2953	$v_{as}(CH_3)$
2924 o.c.		2925 o.c.	2925 o.c.	2923 o.c.	2926	2926–2916	2922	$v_{as}(CH_2)$
					2913	2913		
2876 о.о.сл.		2873 о.о.сл.	2873 о.о.сл.	2873 о.о.сл.	2873 о.о.сл.	2877—2873	2870	$v_s(CH_3)$
2856.сл		2853 c.	2853 cp.	2853 cp.	2853 сл.	2856—2848	2863—2843	$v_s(CH_2)$
2359 cp.		I	I	I	2357 сл.	2364—2357	2349,3	$v_{as}(=C=C)$
2325 о.сл		ı	I	I	2325 о.о.сл.	2326–2325		
2096.сл.		I	I	I	2096 сл.	2096	2150	v(C=C=0)
1944 о.сл.		I	I	I	1944 сл.	1944	1970—1950	v(C=C=C)
1734 c.		1745 c.	1729 cp.	1744 cp.	1720 сл.	1720–1745	1750-1730	v(C=0)
			1714 пл.		1720 сл.	1720-1745		
1635 пл.		1635 пл.	1648 cp.	1647 o.c.	1652 сл.	1653–1635	1640-1650	$\delta(\mathrm{H}_20)$
1635 пл.		1635 пл.	1648 cp.	1647 o.c.	1652 сл.	1653–1635	1680-1620	v (C=C)
1600 пл.		I	I	I	I	1601-1600	2000-1600	v(-HC=CH-), ароматическое ядро
1		1540 пл.	1540 сл.	1540 cp.	1540 cp.	1544—1537	1650-1550	v <sub>as</sub> (C–O),
1463 cp.		1462 cp.	1462 cp.	1455 cp.	1455 cp.	1463–1454	1464	Kapoohobbie Kacilotbi $\delta_{\rm s}({\rm CH}_2)$

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 57 № 1 2023

Таблица 1. Окончание

Порошок  Порошок  3000  4иисел <sup>6</sup> , у, о  1238 ср. 1236–124  1151 с. 1162 –116  1102 пл. 1102  1078 ср. 1078–10  1043 пл. 1028–10  992 пл. 992–99  934 о.сл. 764–75  761 о.сл. 764–75  706 сл. 729–70			Эксперимент	янгигь напигь			Питет	Питеметилице папите [8 0 14—16]	Tel [8 9 14—16]
Потос зерно         Зерновик         Порошок           0         3000         0         3000         0         3000           20         3000         0         3000         0         3000           20         3000         0         3000         0         3000           20         3000         0         3000         0         3000           20         1417 о.о.сл.         1417 о.о.сл.         1376 о.сл.         1370 сл.         1370 сл.           20         1158 гл.         1376 о.о.сл.         1376 сл.         1378 сл.         1370 сл.           20         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1152 сл.           20         1076 гл.         1078 гл.         1078 ср.         1078 ср.         1077 ср.           20         1036 о.с.         1038 ср.         1043 гл.         992 гл.         992 гл.         992 гл.         992 гл.           20         20         20         20         20         20         20         20           20         20         20         20         20         20         20         20           20         20         20         20         20 <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Tour.</td> <td>and francis</td> <td></td>							Tour.	and francis	
Целое зерно         Зерновик         Порачуюблучения, КГр           0         3000         0         3000         0         3000           гл.         1373 сл.         1417 о.о.сл.         1417 о.о.сл.         1370 сл.         1370 сл.           гл.         1373 сл.         1376 о.о.сл.         1370 о.сл.         1370 сл.         1370 сл.           гл.         1373 сл.         1374 сл.         1370 о.сл.         1370 сл.         1370 сл.           гл.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1151 сл.           г.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.           г.         1076 пл.         1078 ср.         1078 ср.         1078 ср.         1078 ср.           г.         1076 пл.         990 пл.         990 пл.         992 пл.         992 пл.         934 о.сл.           г.         1076 сл.         759 сл.         760 сл.         760 сл.           г.         100 о.сл.         720 о.сл.         774 сл.         774 сл.				ИП					
Доза γ-облучения, кГр         Волновые числа³, см−1         3000         0         3000           гл. 1373 сл. 1375 сл. 1375 сл. 1375 сл. 1376 сл.сл. 1376 сл. 1378 сл. 138 ср. 138 ср. 1078 с	Цело	э зерно	Зерн	ЮВИК	Пор	ошок	Интервал	Диапазон	
0         3000         0         3000         3000           Волновые числа <sup>а</sup> , см <sup>-1</sup> Волновые числа <sup>а</sup> , см <sup>-1</sup> 1370 о.сл.         1370 о.сл.         1370 о.сл.           г.         1238 о.с.         1243 ср.         1241         1238 сл.         1370 сл.           г.         1238 о.с.         1243 ср.         1241         1238 сл.         1151 ср.           г.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.         1151 ср.           г.         1076 гл.         1078 гл.         1078 ср.         1078 ср.         1078 ср.           г.         1076 гл.         1078 ср.         1043 гл.         1043 гл.         1043 гл.           г.         1036 о.с.         1038 ср.         1043 ср.         1043 гл.         934 о.сл.           г.         1036 гл.         895 гл.         895 гл.         332 о.сл.         334 о.сл.           г.         100 о.с.         720 о.с.         759 сл.         761 о.сл.           г.         100 о.с.         770 о.с.         774 о.сл.			Доза ү-обл	учения, кГр			волновых	частот полос поглощения,	Отнесение <sup>в</sup>
Волновые числа <sup>а</sup> , см <sup>-1</sup> 21. 1373 сл. 1376 о.о.сл. 1376 о.о.сл. 1370 о.сл. 1370 сл. 1238 о.с. 1243 ср. 1241 1238 сл. 1238 о.с. 1243 ср. 1241 1238 сл. 1238 ср. 1241 1238 сл. 1238 ср. 1151 ср. 1152 гл. 1078 гл. 1078 гл. 1078 гр. 1078 ср. 1077 ср. 1078 ср. 1077 ср. 1078 ср. 1077 ср. 1078 ср. 1077 ср. 1078 ср	0	3000	0	3000	0	3000	чисел $^{0}$ , v, см $^{-1}$	$cm^{-1}$	
1417 о.о.сл. 1417 о.о.сл. 1376 о.о.сл. 1370 о.сл. 1370 о.сл. 1376 о.о.сл. 1370 о.сл. 1151 ср. 1152 ср. 1152 ср. 1162 гл. 1078 гр. 1078 ср. 1078 с			Волновые	исла <sup>а</sup> , см <sup>-1</sup>					
эл.       1376 о.о.сл.       1376 о.о.сл.       1376 о.о.сл.       1376 о.о.сл.       1370 о.сл.       1370 о.сл.<			1417 о.о.сл.	1417 о.о.сл.			1418–1415	1452-1410	$\delta_{as}(CH_3)$
1238 о.с.       1243 ср       1241       1238 сл       1238 ср.         1151 ср.       1151 ср.       1151 ср.       1151 ср.       1151 ср.         1076 пл.       1078 пл.       1078 ср.       1078 ср.       1078 ср.         1036 о.с.       1038 ср.       1043 ср.       1043 пл.       1043 пл.         1036 о.с.       1038 ср.       1043 ср.       1043 пл.       1043 пл.         1036 о.с.       1038 ср.       1043 ср.       1043 пл.       1043 пл.         1036 о.с.       1038 ср.       1043 пл.       1043 пл.       1043 пл.         1037 ср.       1018 ср.       1027 ср.       1027 ср.         1037 ср.       1037 ср.       1034 о.сл.       1034 о.сл.         1038 гр.       895 пл.       895 пл.       1032 о.сл.       1034 о.сл.         1039 гр.       1000 ср.       1000 ср.       1000 ср.       1000 ср.       1000 ср.         1049 гр.       1043 ср.       1043 ср.       1043 ср.       1043 ср.       1043 ср.         1049 гр.       1043 ср.       1043 ср.       1043 ср.       1043 ср.       1043 ср.       1043 ср.         1049 гр.       1043 ср.       1043 ср.       10443 ср.       1044 ср.       1044 ср.       1044 ср.<	3 о.сл.	1373 сл.	1376 о.о.сл.	1376 о.о.сл.	1370 о.сл.	1370 сл.	1377—1364	1375	$\delta_{\rm s}({ m CH}_3)$
. 1151 ср. 1158 пл. 1151 ср. 1151 ср. 1151 с.  — — — — — — — — — — — — — — — — — — —	8 пл.	1238 o.c.	1243 cp	1241	1238 сл	1238 cp.	1236–1243	1259-1240	v(C-O), спирты
1102 пл.       1102 пл.       1102 пл.       1102 пл.          1076 пл.       1078 ср.       1078 ср.       1078 ср.          1036 о.с.       1038 ср.       1043 ср.       1043 пл.       1043 пл.	1 пл.	1151 cp.	1158 пл.	1151 cp.	1151 cp.	1151 c.	1154–1150	1150–1075	v(C-O), cumpted by Brophytheic
т.       1076 пл.       1078 пл.       1078 ср.       1078 ср.       1078 ср.       1078 ср.         т.       1036 о.с.       1038 ср.       1043 пл.       1043 пл.       1043 пл.         т.       т.       1043 пл.       1043 пл.       1043 пл.         т.       т.       т.       1018 ср.       1027 ср.         т.       т.       590 пл.       992 пл.       992 пл.         т.       т.       393 ср.       332 осл.       934 осл.         т.       т.       т.       393 ср.       100 ср.         т.       т.       т.       100 ср.       100 ср.         т.       т.       т.       т.       т.         т.       т.       т.       т.       т.         т.       т.       т.       т.       т.       т.         т.       т.       т.       т.       т.       т.       т.       т.         т. <td< td=""><td>I</td><td>I</td><td>1102 пл.</td><td>1102 пл.</td><td>1102 пл.</td><td>1102 пл.</td><td>1102</td><td>1125-1030</td><td></td></td<>	I	I	1102 пл.	1102 пл.	1102 пл.	1102 пл.	1102	1125-1030	
с.       1036 о.с.       1038 ср.       1043 ср.       1043 пл.       1043 пл.         –       –       –       –       1018 ср.       1027 ср.         –       –       –       1018 ср.       1027 ср.         992 пл.       990 пл.       992 пл.       992 пл.         895 пл.       895 пл.       895 пл.       1027 ср.         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       –         –       –       –       – <tr< td=""><td>6 пл.</td><td>1076 пл.</td><td>1078 пл.</td><td>1078 cp.</td><td>1078 cp.</td><td>1078 cp.</td><td>1078-1075</td><td></td><td></td></tr<>	6 пл.	1076 пл.	1078 пл.	1078 cp.	1078 cp.	1078 cp.	1078-1075		
-       -       -       1018 ср.       1027 ср.         992 пл.       990 пл.       992 пл.       932 о.сл.       934 о.сл.         895 пл.       895 пл.       895 пл.       -       -         -       -       -       -       -         -       -       -       -       -         -       -       763 0.сл.       759 сл.       761 0.сл.         -       -       -       720 0.0.сл.       706 сл.         -       -       -       574 0.сл.       574 0.0.сл.	.2 o.c.	1036 o.c.	1038 cp.	1043 cp.	1043 пл.	1043 пл.	1043-1032	1075-1000	v(C-0),
—       —       —       1018 ср.       1027 ср.         992 пл.       990 пл.       992 пл.       932 о.сл.       934 о.сл.         895 пл.       895 пл.       —       —       —         —       —       —       —       —         —       —       —       —       —         —       —       763 0.сл.       759 сл.       761 0.сл.         —       —       720 0.0.сл       706 сл.       706 сл.         —       —       572 0.сл.       574 сл.       574 0.0.сл.									спирты первичные
992 пл.       990 пл.       992 пл.       992 пл.         895 пл.       895 пл.       895 пл.       1         1       1       1       1	I	I	I	I	1018 cp.	1027 cp.	1028-1018	1075-1000	v(C-O), спирты первичные
895 пл.       895 пл.       934 о.сл.         -       -       -         -       -       763 0.сл.       759 сл.       761 0.сл.         -       -       720 0.о.сл       720 0.сл.       706 сл.       706 сл.         -       -       572 0.сл.       574 сл.       574 0.0.сл.	пл.	992 пл.	990 пл.	990 пл.	992 пл.	992 пл.	992—990	066	пиранозные кольца
895 пл.       895 пл.         -       -         -       -         -       -         -       -         -       -         720 о.о.сл       720 о.о.сл         720 о.о.сл       706 сл.         720 о.о.сл       574 сл.					932 о.сл.	934 о.сл.	934–931		
— — — — — — — — — — — — — — — — — — —	пл.	895 пл.	895 пл.	895 пл.			900—895		
763 О.сл. 759 сл. 761 о.сл. 720 о.о.сл 706 сл. 706 сл. 706 сл. 572 о.сл. 574 сл. 574 о.о.сл.	сл.	I	I	I	I	I			
720 о.о.сл 706 сл. 706 сл. 572 о.сл. 574 сл. 574 о.о.сл.	I	I	I	763 0.сл.	759 сл.	761 о.сл.	764–759	745-705	$-(\mathrm{CH}_2)_4$ -скелетные
574 сл.			720 о.о.сл	720 о.о.сл	706 сл.	706 сл.	729—702		
	I	I	I	572 о.сл.	574 сл.	574 о.о.сл.		575	<b>2-2-2</b>
					483 о.о.сл.	483 о.о.сл.		480	δ(C-O)

 $^{a}$  — интенсивность полосы: о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о.сл. — очень слабая, о.о.сл. — очень слабая;  $^{6}$  — диапазон волновых чисел на экспериментальных спектрах образцов до и после облучения в интервале доз 100—3000 кГр;  $^{B}$  — v=валентное колебание ( $v_{s}$  — симметричное,  $v_{as}$  — антисимметричное),  $\delta$  — деформационное колебание ( $\delta_{s}$  — симметричное,  $\delta_{as}$  — антисимметричное).

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 57 № 1 2023

Сведение о повышении содержания окисленных групп с увеличением дозы облучения крахмала от 110 до 440 кГр и о доле карбоксильных групп значительно превышающей доли карбонильных, было сообщено в работе [17], тогда как по данным авторов работы [18] при γ-облучении кукурузного крахмала теми же дозами преобладают кетогруппы.

Еще одной особенностью ИК-спектра  $\gamma$ -облученного ЦЗ овса является появление и рост с дозой облучения слабых полос поглощения при 2359, 2325, 2096 и 1944 см $^{-1}$  (рис. 1г). Эти полосы связаны с валентными колебаниями кумулированных двойных связей =C=C, накапливающихся с дозой облучения в составе ЦЗ в результате глубоких радиационно-химических процессов.

# ИК-Фурье спектры зерновика и порошка у-облученных иелых зерен овса

В силу особенности метода НПВО (исследуемая толщина не более 1 мкм), ИК-Фурье спектр ЦЗ овса представляет поверхность цветочной пленки, покрывающей зерновик. Поверхность ЦЗ, очищенная от цветочной пленки, отображает поверхность зерновика, а спектр размолотого в порошок ЦЗ отображает собой комбинацию, в которой состав всех компонентов ЦЗ овса является более однородным во всей смеси.

Как видно из рис. 1, в спектрах зерновика (рис. 16) и порошка ЦЗ (рис. 1в) имеются полосы поглощения, сходные с областями полос поглощения самого ЦЗ (рис. 1а) по положению, но различающиеся своей интенсивностью. При сравнительном их анализе выявлены следующие особенности:

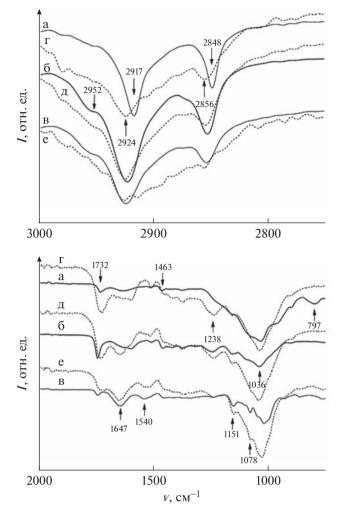
- (i) в спектре порошка максимум пика поглощения валентных колебаний гидроксильных групп сдвигается в длинноволновую область и регистрируется при v = 3287 см<sup>-1</sup>. Аналогичные пики поглощения в спектрах ЦЗ и зерновика проявляются в области  $v = 3333 \pm 3$  см<sup>-1</sup>. Такой сдвиг свидетельствует о меньшей структурированности водородных связей в образце порошка, чем в ЦЗ и в зерновике. Очевидно, в процессе измельчения ЦЗ до порошка происходит частичное разрушение структуры сеток водородных связей. Согласно [8, 19-21], полосы поглощения в области 3400-3200 см-1 характеризуют наличие гидроксильных групп в межмолекулярных водородных связях. По всей вероятности, в образцах овса водородные связи образуются между кислородом гидроксильного фрагмента одной молекулы и водородом гидроксила другой. Очевидно, чем слабее такое взаимодействие, тем выше частота колебаний гидроксильных групп, что и наблюдается в ИК-спектре порошка зерен овса;
- (ii) в ИК-спектрах порошка и зерновика ЦЗ пики полос поглощения асимметричных (2924  $\pm$  1 см $^{-1}$ ) и симметричных валентных колебаний

- С—Н связей ( $2853 \text{ см}^{-1}$ ) сдвигаются в коротковолновую область всего лишь на 7 см $^{-1}$  относительно таковых в спектре ЦЗ;
- (iii) в ИК-спектрах зерновика и порошка овса отмечаются пики  $1540~{\rm cm}^{-1}$ , связанные с валентными колебаниями С—О-связей карбоксильных групп, и плечо около  $1102~{\rm cm}^{-1}$ , относящееся к валентным колебаниям С—О-связей вторичных спиртов;
- (iv) слабые пики при 761 и 706 см $^{-1}$ , характерные для скелетных колебаний ( $-\mathrm{CH_2-})_x$  и регистрирующиеся в спектре порошка, свидетельствуют о наличии веществ с фрагментами линейных алканов. Слабые полосы поглощения при 574 см $^{-1}$ , которые соответствуют колебаниям цепочки С $-\mathrm{C-C...-}$ связей [20, 21], обнаруживаются в облученном зерновике и порошке ЦЗ. Это значит, что углеводородные цепочки в их макромолекулах получают свободу движений после изменения пространственной организации молекул. В случае радиолиза макромолекул крахмала, в местах слабых взаимодействий, удерживающих цепь, структура спирали макромолекул крахмала трансформируется в развернутую форму.

В целом, ИК-спектры порошка (рис. 1е) и зерновика (рис. 1д) у-облученного ЦЗ мало отличаются от спектров облученных ЦЗ в качественном отношении (рис. 1е, г). Но при этом, в спектрах зерновика и порошка, кроме усиления интенсивности всех полос относительно интенсивности полосы поглощения С-Н-связей, также наблюдается появление и усиление с дозой облучения изолированных двойных связей С=С в области 1680—1620 см<sup>-1</sup>. На рис. 2 представлены зависимости от дозы облучения относительной интенсивности полос поглощения кислородсодержащих фрагментов C=O (a), C-O (б) и O-H (в) в ИК-спектрах образцов порошка (3) и зерновика (2) облученного ЦЗ. Видно, что в них с повышением дозы ү-облучения наблюдается усиление относительной интенсивности полос поглощения кислородсодержащих фрагментов С=О и С-О.

Судя по всему, кумулированные двойные связи = C=С образуются и накапливаются на цветочной пленке радиолизованного ЦЗ, и они в процессе измельчения переходят в состав порошка облученного ЦЗ. Поэтому, в ИК-спектрах порошка и ЦЗ при 2359, 2325, 2096 и 1944 см<sup>-1</sup> регистрируются полосы поглощения валентных колебаний кумулированных двойных связей.

В спектре порошка, полученного при измельчении облученного ЦЗ (рис. 1в) отмечается сильное поглощение в области  $1200-900~{\rm cm^{-1}}$  с четко выраженными максимумами при  $1151;~1078,~1018~{\rm cm^{-1}}$  совместно с размыто выраженными несколькими линиями, проявляющимися в виде плеч при 1102 и  $1043~{\rm cm^{-1}}$ . Они свидетельствуют о присутствии в



**Рис. 3.** Расширенные ИК-Фурье спектры образцов целого зерна овса (a, r), их зерновика (б, д) и порошка (b, e). Образцы были приготовлены с использованием необлученных (a-b) и  $\gamma$ -облученных (a-b) и (r-e). Доза облучения 3000 кГр.

ЦЗ характеристических полос ИК-спектров пиранозного кольца и симметрических и асимметрических колебаний валентных связей С-О в спиртах [8, 9].

В отличие от спектра порошка, в спектрах образцов необлученных и облученных ЦЗ (рис. 3а, г) и их зерновиков (рис. 3б, д), такие полосы имеют сильно размытый характер. Вследствие этого, полосы с пиками при 1018 и 1078 см<sup>-1</sup>, четко выделяющиеся в спектре порошка, в спектрах ЦЗ и зерновика регистрируются как плечи.

Несмотря на то, что γ-облучение приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах облученных зерен овса, повышаются относительные интенсивности полос поглощения, связанные с колебаниями С=О, С-О-С и О-Н-связей, появляются полосы поглощения ненасыщенных связей; в спектре облученного овса сохраняются

свойственные зерну овса полосы поглощения в ИК области, т.е. воздействие  $\gamma$ -излучения дозой до 3000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре соединений, содержащихся в зернах овса. Однако визуально можно заметить, что при более высоких дозах облучения (1700—3000 кГр) зерна овса теряют первичную твердость и пленчатость, нарушается сплошность поверхности зерновика и ЦЗ, хотя при дозах до 600 кГр они остаются практически не поврежденными.

Следует отметить, что в результате накопления в структуре зерен овса различных хромофорных групп (C=C, C=O) и ауксохромной группы ОН, вызывающей более глубокую интенсивность цвета, первоначальный соломенно-желтый цвет необлученных ЦЗ овса в ходе радиолиза постепенно переходит в светло-коричневый, а затем в темно-коричневый с повышением дозы облучения. Изменение цвета также связано с радиационной карбонизацией макромолекул зерен овса.

# выводы

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- γ-облучение приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах облученных целых зерен овса, зерновика, полученного при очищении облученного целого зерна от цветочной пленки, и порошка размолотых целых зерен;
- при облучении целых зерен овса γ-лучами в ИК-спектре наблюдается повышение интенсивности полос поглощения связей С=О, С-О-С, О-Н и снижение интенсивности полос С-Н-связей, что свидетельствует о карбонизации макромолекул веществ, составляющих зерна овса и их радиационное окисление;
- анализ спектров облученных целых зерен овса, зерновика, полученного при очищении облученного целого зерна от цветочной пленки, и порошка размолотых облученных целых зерен показывает, что в них сохраняются свойственные зерну овса полосы поглощения в ИК области. Таким образом, показано, что γ-радиолиз дозой до 3000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре соединений, содержащихся в целых зернах овса;
- внешний вид зерновика, цветочной пленки и целого зерна овса зависит от дозы γ-облучения. При дозах облучения до 600 кГр они остаются практически не поврежденными. Однако при дозах облучения 1700—3000 кГр в зернах овса теряются первичная твердость, пленчатость и нарушается сплошность поверхности;
- в ИК-спектрах порошка и ЦЗ регистрируются полосы поглощения валентных колебаний кумулированных двойных связей, накапливающих-

ся с дозой облучения в результате глубоких радиационно-химических процессов на цветочной пленке радиолизованного ЦЗ. Они в процессе измельчения переходят в состав порошка, облученного ЦЗ;

• первоначальный соломенно-желтый цвет целых зерен овса с повышением дозы облучения от 100 до 3000 кГр постепенно меняется сначала на светло-коричневый, а затем на темно-коричневый в результате накопления в структуре зерен различных хромофорных групп (C=C, C=O), а также ауксохромной группы ОН, усиливающей действия хромофорных групп. Такое изменение цвета зерен овса с повышением дозы γ-облучения овса связано с радиационной карбонизацией и окислением макромолекул зерен.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания AAAA-A19-119041090087-4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Farkas J., Mohacsi-Farkas C.* // Trends in Food Science & Technology. 2011. V. 22. № 2–3. P. 121.
- 2. *Шарпатый В. А.* Радиационная химия биополимеров. М.: Геос, 2008. 249 С.
- 3. Козьмин Г.В., Гераськин С.А., Санжарова Н.И. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Обнинск-Москва: ООО Информполиграф, 2015, 400 С.
- Удалова А.А., Гераськин С.А., Дубынина М.А. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2012. Т. 52. С. 517.
- 5. *Смит А*. Прикладная ИК-спектроскопия: Основы, техника, аналит. применение / под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1982. 328 с.
- 6. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федулина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с. https://spbftu.ru/wp-con-

- tent/uploads/2017/03/PosobIRshort.pdf. (дата обращения: 01.05.2022).
- 7. *Голубцова Ю.В.* // Техника и технология пищевых производств. 2017. Т. 45. № 2. С. 126.
- 8. *Тринеева О.В., Рудая М.А., Гудкова А.А., Сливкин А.И.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. С. 187.
- 9. *Седакова В.А., Громова Е.С.* // Вестник фармации. 2011. С. 17.
- Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 224.
- 11. https://agro-portal.su/oves/2607-himicheskiy-sostav-zerna-ovsa.html (дата обращения: 22.05.2022).
- 12. *Brasoveanu M.*, *Nemtanu M.R.* Aspects on Starches Modified by Ionizing Radiation Processing. // Applications of Modified Starches / edit. E. Flores Huicochea, R. Rendon. Chapter 5. London: IntechOpen, 2017. P. 49.
- 13. *Kizil R, Irudayaraj J., Seetharaman K.J.* // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2002. V. 50. P. 3912.
- 14. https://studopedia.ru/12\_134476\_deformatsionnie-kolebaniya-svyazi-s-n-alkilnih-fragmentov.html (дата обращения: 22.05.2022).
- 15. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Химический факультет МГУ: Москва, 2012. 54 с.
- 16. *Манк В.В., Мельник О.П., Трачевский В.В.* // Химия и технология воды. 2011. Т. 33. С. 666.
- 17. Литвяк В.В., Батян А.Н., Кравченко В.А. // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. С. 62.
- 18. *Коротченко К.А.*, *Шарпатый В.А.* // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. С. 50.
- 19. Пиментел Д.К., Мак-Клеллан О.Л. Водородная связь / Перевод с англ. М. О. Буланина, Г.С. Денисова, Д.Н. Щепкина Под ред. В. М. Чулановского. М.: Мир, 1964. 462 С.
- 20. *Наканиси К.* Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
- 21. *Рощина Е.В., Суконкина Е.Б., Литвяк В.В., Петю- шев Н.Н., Москва В.В.* // Хранение и переработка сельхозсырья. 2009. С. 56.