_____ РАДИАЦИОННАЯ ____ ХИМИЯ

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОЛЬШОЙ ДОЗЫ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ

© 2023 г. С. В. Демидов^{*a*}, Т. Н. Руднева^{*a*}, У. Ю. Аллаярова^{*a*}, Е. Н. Климанова^{*a*}, А. С. Аллаярова^{*b*}, А. В. Шитикова^{*b*}, С. Д. Чекалина^{*a*}, С. Р. Аллаяров^{*a*}, *

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской хими и Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^b Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, 127434 Россия

**E-mail: sadush@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 01.02.2023 г. После доработки 14.03.2023 г. Принята к публикации 15.03.2023 г.

В статье рассматриваются физико-химические изменения состава гамма-облученных клубней картофеля вплоть до доз 5000 кГр методом ИК-Фурье спектроскопии. Изучены функциональные группы в порошках кожуры, мякоти и сока облученных клубней. Установлена карбонизация молекул веществ, составляющих клубень и их радиационное окисление. При дозах свыше 1000 кГр происходит полная потеря твердости клубней, нарушается целостность поверхности кожуры и начинается интенсивное выделение сока. Показано, что γ-радиолиз дозой до 5000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре основных соединений, содержащихся в клубнях картофеля.

Ключевые слова: гамма-облучение клубней картофеля, ИК-Фурье спектроскопия, порошки кожуры, мякоти и сока картофеля

DOI: 10.31857/S0023119323040083, EDN: QNRNLH

введение

Исследования, проводившиеся в области радиационного облучения картофеля, в основном, направлены на изучение использования небольших доз радиации в качестве метода подавления прорастания картофеля при хранении (50-250 Гр [1-3]) или его стерилизации (до 10 кГр [4]). Метолически исследование растительного сырья весьма осложнено из-за многокомпонентности его химического состава. В настоящем сообщении этот вопрос рассматривается на примере радиолиза многокомпонентного растительного сырья клубней картофеля, состоящих из различных органических и неорганических веществ. Для решения этой задачи использована ИК-Фурье спектроскопия, позволяющая обнаружить водородные связи, различные функциональные группы и т.д. [5, 6].

Целю настоящего исследования было изучение ИК-Фурье спектров мякоти, кожуры и сока γ -облученных клубней картофеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для исследования был выбран сорт картофеля Российской селекции Метеор. Анализ показал, что в составе исследуемых клубней картофеля на долю воды приходится 74%, сухое вещество составляет около 26%, в том числе крахмала 10–12%.

Для проведения ИК-Фурье исследования исходные и γ -облученные клубни картофеля были очищены от кожуры, затем полученные мякоть клубней и кожура были высушены при комнатных условиях (24—27°С, атмосферное давление, влажность ~50%). Полученные после сушки остатки кожуры и мякоти были измельчены до порошка. В ходе радиолиза из клубней картофеля выделялся сок, эффективное выделение которого происходило при дозах свыше 1000 кГр. Для исследования полученный из картофеля сок был предварительно высушен при комнатных условиях до постоянного веса, а затем образовавшийся сухой остаток измельчен до порошка.

Таким образом, в экспериментах были использованы порошки мякоти, кожуры и сока γ-облученных клубней картофеля.

Гамма-облучение

Гамма-облучение клубней картофеля проводилось ү-лучами Со⁶⁰ на УНУ "Гамматок-100" ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы облучения 3.6 Гр/с. Особенности данной установки и возможности ее использования подробно описаны в работе [7].

Измельчение

Порошки сухих остатков мякоти, кожуры и сока γ-облученных клубней картофеля получали с использованием лабораторной мельницы марки ЛЗМ-1М с металлическим стаканом. Помол проводился при скорости вращения стального ножа — измельчителя 16500 об./мин в течение 5 мин (циклически) при комнатной температуре. В результате исследуемые образцы γ-облученных клубней измельчались до порошка с размером частиц менее 200 микрон.

ИК-Фурье спектроскопия

ИК-спектры порошка мякоти, кожуры и сока картофеля регистрировались в диапазоне частот 350-4000 см⁻¹ на Фурье-спектрометре Bruker ALPHA, оснащенном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазной призмой однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-Фурье спектры порошка мякоти ү-облученных клубней картофеля

Общий вид ИК-спектров порошка мякоти клубней картофеля, облученных различной дозой у-излучения, представлены на рис. 1 и 2 со смещением вдоль оси ординат для удобства сравнения.

Широкая и интенсивная полоса в области $3690-3020 \text{ см}^{-1}$ с центром при 3286 см^{-1} , регистрируемая в спектрах порошка мякоти не облученных клубней картофеля (спектры *a* на рис. 1 и 2) обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи [8, 9], малозаметный дублет отвечает асимметричным (2982 см^{-1}) и симметричным (2887 см^{-1}) валентным колебаниям с метинных групп [10], а полоса поглощения около 1700–1500 см⁻¹ с максимумом при 1642 см⁻¹, относится к деформационным колебаниям адсорбированной кристаллизованной воды [11, 12].

В данном спектре также отмечаются полосы поглощения с несколькими интенсивными максимумами при 1150, 1076, 996 см⁻¹, и слабыми сигналами при 930, 860, 761, 707, 575 см⁻¹ совместно с нечетко выраженными несколькими линиями, проявляющимися в виде плеч полос поглощения при 1596, 1235, 1099 см⁻¹ (табл. 1).



Рис. 1. ИК-Фурье спектры порошков мякоти не облученных (*a*) и γ -облученных клубней картофеля (δ , e, e, ∂). Доза γ -облучения (кГр): 100 (δ), 400 (e), 1000 (e), 2000 (∂) кГр.

Регистрируемые в частотной области 1150– 850 см⁻¹ полосы поглощения, в целом, являются последствием сочетания валентных колебаний связей С–О, С–С и О–Н [24] среди которых полоса поглощения при 1150 см⁻¹ связана с асимметричными валентными колебаниями гликозидной связи β -С₁–О–С₄ [25] и пик при 930 см⁻¹ обусловлен скелетными колебаниями гликозидной связи α -С₁–О–С₄. Валентные и деформационные колебания связей С–О–Н в рассматриваемом спектре проявляются в области поглощения при 1076 см⁻¹ [25].

Большинство вышеуказанных полос ИК-спектра порошка мякоти картофеля, перечисленных в табл. 1, находятся в диапазонах частот, приведенных в литературе для ИК-Фурье спектра крахмала [18, 19]. Этого и следовало ожидать, поскольку крахмал составляет более 40% состава сухих веществ исследованных клубней картофеля.

ИК-Фурье спектры измельченного порошка мякоти γ -облученного различной дозой картофеля в качественном плане во многом идентичны со спектром порошка мякоти необлученных клубней картофеля (рис. 1 и 2). Тем не менее, в результате γ -облучения в ИК-спектре мякоти происходит изменение интенсивности полос поглощения (3286, 1642, 996 см⁻¹) и возникают новые полосы



Рис. 2. Расширенные ИК-Фурье спектры порошков мякоти не облученных (*a*) и γ-облученных клубней картофеля (*б*, *в*, *г*, *д*). Доза γ-облучения (кГр): 100 (*б*), 400 (*в*), 1000 (*г*), 2000 (*д*) кГр.

поглощения (3788, 3661, 2359, 2342, 1022 см⁻¹) (табл. 1).

В области валентных колебаний гидроксильных групп в спектре порошка мякоти γ-облученных клубней кроме широкой полосы с центром при 3286 см⁻¹ регистрируются еще две полосы поглощения с максимумами при 3788 и 3661 см⁻¹. Появление полос при 3788 и 3661 см⁻¹ связано с освобождением гидроксилов от водородных связей и смешением полос поглошения О-Н-связей в высокочастотную область, характерную для свободных гидроксилов. Поскольку, водородные связи, изменяя силовую постоянную О-Н-связи, приводят к уменьшению частоты ее колебания, поэтому участие гидроксилов в образовании водородных связей приводит к смещению полосы их поглощения в низкочастотную область (полоса при 3286 см^{-1}), а освобождение гидроксилов от водородных связей смещает полосу поглощения, наоборот, в высокочастотную область (полосы при 3788 и 3661 см⁻¹).

Таким образом, появление полос при 3788 и 3661 см⁻¹ в спектре порошка мякоти является результатом разрушения водородных связей с участием гидроксилов в результате γ -облучения.

Еще одним отличием спектра мякоти облученных клубней от спектра мякоти не облученных клубней является появление слабых полос при 2359 и 2342 см⁻¹, связанных с валентными колебаниями кумулированных двойных связей =C=C (рис. 2, спектры δ -d). Регистрирующиеся в спектре мякоти слабые пики при 764 и 699 см⁻¹ характерны для скелетных колебаний (-CH₂-)_x и они свидетельствуют о наличии веществ с фрагментами линейных алканов. Практическая неизменность относительной интенсивности этих полос поглощения от дозы облучения свидетельствует об устойчивости таких фрагментов макромолекул картофеля к воздействию радиации. Сигналы полос поглощения С—Н-связей в спектрах порошка мякоти при 2982 и 2887 см⁻¹, связанные с соответствующими симметричными и асимметричными валентными колебаниями, проявляются с очень малой интенсивностью. Это особенно заметно в ИК-спектре порошка мякоти не облученного картофеля (рис. 1 и 2, спектр *a*).

Для оценки по ИК-спектрам влияния дозы облучения на состав функциональных групп порошка мякоти, в качестве тестовых были выбраны следующие полосы поглощения: широкая полоса поглощения связанных гидроксилов с максимумом при 3286 см⁻¹, полоса поглощения адсорбированных молекул воды с центром при 1642 см⁻¹ и полоса поглощения сочетании валентных колебаний связей С-О и О-Н, а также деформационных и валентных колебаний глюкозидной связи С-О-С с центром при 996 см⁻¹. Результаты сравнительного анализа интенсивности этих полос поглошения в зависимости от дозы облучения приведены на рис. 3. Видно, что с повышением дозы облучения наблюдается практически линейное с дозой снижение интенсивности полосы поглощения связанных гидроксилов при 3286 см⁻¹ (кривая *a*, рис. 3). Видимо, в ходе радиолиза процесс разрушения и отрыва гидроксильных фрагментов превалирует над процессом их образования, что приводит к уменьшению в составе мякоти картофеля содержания гидроксильных групп. Снижение с дозой облучения наблюдается и в зависимости относительной интенсивности полосы поглощения при 1642 см⁻¹,

| 0 100 1000 - 3788 сл. 3788 ср. - 3788 сл. 3788 ср. - 3661 сл. 3661 ср. - 3661 сл. 3661 ср. 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 2387 о.сл. 2387 о.сл. 2387 о.сл. 1235 пл. 2342 о.о.сл. 2342 о.сл. 1642 пл. 1642 пл. 1642 пл. 1642 пл. 1640 о.сл. 10099 пл. | Доза ү-облу 2000 2000 волновые чи 3788 сл. 3788 сл. 32661 сл. 2982 ср 2987 сл. | чения, кГр 10 | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 0 100 1000 1000 - 3788 сл. 3788 ср. - 3788 сл. 3788 ср. - 3788 сл. 3661 ср. - 3661 сл. 3661 ср. 2385 о.с. 3286 о.с. 23887 о.сл. 2887 о.сл. 2387 о.сл. 2387 о.сл. 2887 о.сл. 2359 о.осл. 2359 сл. - 2350 о.осл. 2359 сл. - 2350 о.осл. 2359 сл. 1642 пл. 1642 пл. 1642 пл. 1596 пл. 1596 пл. 1356 пр. 1596 пл. 1596 пр. 1609 пл. 1506 пр. 1235 пл. 1355 пл. 1509 пл. 1009 пл. | 2000 BOTHOBAE 41 3788 C.T. 3661 C.T. 32860.C. 2982 cp 2887 C.T. | 10 | | | | диапазон частот, см ⁻¹ | отнесение ^в |
| мякоть – 3788 сл. 3788 ср. – 3661 сл. 3661 ср. 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 2387 о.сл. 2982 о.сл. 2982 сл. 2387 о.сл. 2387 о.сл. 2387 о.сл. 2387 о.сл. 2387 о.сл. 2359 сл. 2387 о.сл. 2359 о.осл. 2359 сл. 2372 о.осл. 2359 сл. 2372 о.осл. 2359 сл. 2375 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1642 о.с. 1642 пл. 1609 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1022 пл. 1022 ср. | волновые чи 3788 сл. 3661 сл. 32860.с. 2982 ср 2887 сл. | | 1000 | 1000 | 4000 | | |
| мякоть - 3788 сл. 3788 ср. - 3661 сл. 3661 ср. - 3661 сл. 3286 о.с. 3286 о.с. 2982 о.сл. 2387 о.сл. 2982 о.сл. 2982 сл. - 2359 о.сл. 2342 о.сл. 2342 о.сл. - 2342 о.сл. 2342 о.сл. 2342 о.сл. - 2342 о.сл. 2342 о.сл. 2342 о.сл. 1642 о.с. 1642 пл. 1642 пл. 1642 пл. 1596 пл. 1596 пл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. - - 1022 пл. 1022 ср. - | 3788 сл. 3661 сл. 32860.с. 2982 ср 2887 сл. 2359 сл | исла ^а , см ⁻¹ | _ | | _ | | |
| - 3788 сл. 3788 ср. - 3661 сл. 3661 ср. - 3661 сл. 3661 ср. 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 2982 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2982 о.сл. 2982 сл. 2887 о.сл. 2982 о.сл. 2982 сл. 2887 о.сл. 2359 о.осл. 2359 сл. - 2359 о.осл. 2359 сл. - 2342 о.осл. 2342 о.сл. - 2342 о.осл. 2342 о.сл. 1642 о.с. 1642 пл. 1642 пл. 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1596 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1509 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1509 пл. 1009 пл. 1009 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1074 ср. 1022 ср. - | 3788 сл. 3661 сл. 32860.с. 2982 ср 2887 сл. 2359 сл. | КОХ | kypa | õ | OK | | |
| - 3661 сл. 3661 ср. 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2359 о.сл. 2342 о.осл. 2342 о.сл. 2342 о.сл. 2342 о.сл. 2342 о.сл. 1642 о.с. 1642 пл. 1642 пл. 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1506 пл. 1506 пл. 1506 ср. 1506 пл. 1506 пл. 1506 ср. 1507 пл. 1506 пл. 1009 пл. 1509 пл. 1009 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1022 ср. 1022 ср. | 3661 сл. 3286о.с. 2982 ср 2887 сл. 2359 сл | 3788 cp. | 3788 cp. | I | I | | |
| 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 3286 о.с. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2982 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2359 с.о.сл. 2887 о.сл. 2359 о.о.сл. 2359 сл. 2359 о.о.сл. 2359 сл. 2359 сл. 2350 о.о.сл. 2359 сл. 2359 сл. 1642 о.с. 1642 пл. 1596 ср. 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1596 пл. 1596 ср. 1642 пл. 1642 о.сл. 1355 пл. 1535 пл. 1535 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1535 пл. 1235 пл. 1099 пл. 1699 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1022 пл. 1022 ср. | 32860.С. 2982 ср 2887 сл. 2359 сл. | 3661 cp. | 3661 cp. | I | 1 | | |
| 2982 о.сл. 2982 о.сл. 2982 с 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл. 2887 о.сл 2359 о.о.сл. 2359 с 2350 с 2350 с 1596 пл. 150 ср. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1235 пл. 1150 ср. 1150 ср. 1150 ср. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1072 ср 1022 пл. 1022 ср. | 2982 ср 2887 сл. 2359 сл | 3286 o.c. | 3286 o.c. | 3286 o.c. | 3286 o.c. | 3400-3200 [13] | v(0-H) |
| 2887 о.сп. 2887 о.сп. 2887 о.сп. – 2359 о.о.сп. 2359 сл. – 2359 о.о.сп. 2359 сл. – 2342 о.о.сп. 2342 о.сп. 1642 пл. 1596 пл. 1500 сл. 1406 о.сп. 1406 о.сп. 1406 о.сп. 1406 о.сп. 1406 о.сп. 1406 о.сп. 1235 пл. 1225 пл. | 2887 сл. 2359 сл | 2982 сл. | 2982 сл. | I | Ι | 2981-2980 [14] | $v_{as}(CH_2)$ |
| - 2359 о.о.сл. 2359 сл.сл. - 2342 о.о.сл. 2342 о.сл. - 2342 о.о.сл. 2342 о.сл. 1642 о.с. 1642 пл. 1642 пл. 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1039 пл. 1039 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. - 1042 ср. - | <u> 2359 сп</u> | 2887 о.сл. | 2887 о.сл. | 2887 о.о.сл. | 2887 о.о.сл. | 2863-2843 [13] | v _s (CH ₂) |
| – 2342 о.о.сл. 2342 о.сл. 1642 о.с. 1642 пл. 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. | | 2359 сл. | 2359 сл. | I | 2359 о.о.сл. | 2349.3 [15] | v _{as} (=C=C) |
| 1642 о.с. 1642 пл. 1642 пл. 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1039 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. - 1022 пл. 1022 ср. | 2342 сл. | 2342 о. сл. | 2325 о.о.сл. | 2325 о.о.сл. | 2325 о.о.сл. | 2349.3 [15] | v _{as} (=C=C) |
| 1642 о.с. 1642 пл. 1642 пл. 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 150 ср. 1150 ср. 1150 ср. 1150 ср. 1150 ср. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1022 пл. 1022 ср. | | | | 1715 сл. | 1715 сл. | | v(C=0) |
| 1596 пл. 1596 пл. 1596 ср. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1042 ср. - - 1022 пл. 1022 ср. | 1642 пл. | 1642 пл. | 1642 пл. | 1642 пл. | 1642 пл. | 1642 [16, 17] | δ(H ₂ 0) |
| 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1406 о.сл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1150 ср. 1150 ср. 1150 ср. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1074 ср. 1022 ср. | 1596 cp. | 1596 cp. | 1596 cp. | 1596 cp. | 1596 cp. | 1550-1800 [18, 19] | |
| 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1150 ср. 1150 ср. 1150 ср. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1042 ср. - - 1022 пл. 1022 ср. | 1406 о.сл. | 1406 о.сл. | 1406 о.сл. | 1406 сл. | 1406 сл. | | |
| 1235 пл. 1235 пл. 1235 пл. 1150 ср. 1150 ср. 1150 ср. 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1042 ср. 1022 ср. | | | | 1363 сл. | 1363 сл. | | |
| 1150 ср.1150 ср.1150 ср.1099 пл.1099 пл.1099 пл.1076 ср.1076 ср.1076 ср.1042 ср.1042 ср1022 пл.1022 ср. | 1235 пл. | 1235 пл. | 1235 пл. | 1235 пл. | 1235 пл. | 1223-1272 [20] | v(C-0-C) |
| 1099 пл. 1099 пл. 1099 пл. 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1042 ср. - - 1022 пл. 1022 ср. | 1150 cp. | 1150 cp. | 1150 cp. | 1150 cp. | 1150 cp. | 1143-1146 [20] | v(C-0-C) |
| 1076 ср. 1076 ср. 1076 ср. 1042 ср. 1042 ср. - - 1022 пл. 1022 ср. | 1099 пл | 1099 пл. | 1099 пл. | 1099 пл. | 1099 пл. | 1094 [21] | б(С-0-H) |
| 1042 ср. 1042 ср. – – – 1022 пл. 1022 ср. | 1076 cp. | 1076 cp. | 1076 cp. | 1076 cp. | 1076 cp. | 1078-1080 [20] | ν, δ(C–OH) |
| – 1022 пл. 1022 ср. | | 1042 пл. | - | I | I | 1047 [22] | δ(C-O-H) |
| | 1025 cp. | 1022 пл. | 1022 cp. | 1020 o.c. | 1020 o.c. | 1018 [22] | δ(C-O-H) |
| 996 ср. 996 сл. – | | 1003 пл. | 1003 пл. | 1001 пл. | 1001 пл. | 1075-1000 | v(C-0-H) |
| 930 сл. 930 сл. 930 сл. | 930 сл. | 930 сл. | 930 сл. | 930 сл. | 930 о.сл. | 930 [16, 21] | γ(C-0-C) |
| 860 сл. 860 сл. 860 о.сл. | 860 о.сл. | 860 о.сл. | 860 о.сл. | 860 сл. | 860 о.сл. | 860 [21] | $\delta(C(1)-H), \delta(CH_2)$ |
| 761 сл. 761 сл. 761 о.сл. | 761 о.сл. | 764 сл. | 764 сл. | 764 сл. | 764 сл. | 764 [21] | v(C-C) |
| 707 сл. 707 сл. 707 сл. | 707 сл. | 699 сл. | 699 сл. | 699 сл. | 699 сл. | 745-705 [13] | (CH ₂) ₄ |
| 575 сл. 575 сл. 575 о.о.сл | 575 о.о.сл. | 573 о.сл. | 573 о.сл. | 573 сл. | 573 сл. | 575 [23] | C-C-C |

322

ДЕМИДОВ и др.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 57 № 4

²⁰²³



Рис. 3. Зависимость от дозы γ-облучения картофеля интенсивностей полос поглощения при 3286 см⁻¹ (*a*, *б*, *в*) и 1642 см⁻¹ (*c*, *d*, *e*), относительно интенсивности полосы поглощения при 996 см⁻¹ в образцах мякоти (*a*, *c*), кожуры (*б*, *d*) и сока (*в*, *e*) облученных клубней картофеля.

связанной с деформационными колебаниями гидратированных молекул воды (рис. 3, кривая г). Это, скорее всего, связано с обезвоживанием клубней картофеля в процессе облучения.

В спектре порошка мякоти облученных клубней, помимо пика при 1076 см⁻¹, связанного с колебаниями связей гидроксильных групп, также проявляется пик при 1022 см⁻¹, связанный с деформационными колебаниями данных функциональных групп [22].

Известно [26], что полосы поглощения крахмала являются чувствительными к его структурной кристалличности (1042 см⁻¹) и аморфности (1022 см⁻¹). Поэтому по соотношению их интенсивности I_{1042}/I_{1022} можно судить о кристалличности крахмала или крахмалсодержащего продукта. Однако в спектре порошка мякоти необлученных клубней пик при 1022 см⁻¹ не проявляется из-за наложения широкого пика при 996 см⁻¹. Хотя увеличение дозы облучения картофеля сопровождается усилением в спектре порошка мякоти интенсивности пика 1022 см^{-1} . В результате чего, после дозы облучения 100 кГр он проявляется как плечо, а при дозах облучения 1000 кГр и выше он приобретает вид острого пика. К сожалению, повышение дозы облучения приводит к постепенному исчезновению пика при 1042 см⁻¹. Эти взаимоисключающие факторы не позволили однозначно количественно определить соотношения интенсивности пиков I_{1042}/I_{1022} , следовательно, и выявить степень влияния дозы облучения на кристалличность крахмала в составе порошка мякоти облученных клубней.

Увеличение дозы облучения картофеля приводит к ослаблению сигнала пика 996 см⁻¹ и сказывается на форме пика. При дозах облучения 400 кГр этот сигнал уже регистрируется не как пик, а проявляется в виде плеча, что осложняет определение интенсивности данной полосы поглощения. Из-за этого не получается оценить влияние дозы облучения на двойную спираль в кристаллической структуре крахмала, содержащегося в порошках мякоти картофеля. Данный способ изучения двойной спиральности кристаллической структуры крахмала, используя соотношения интенсивностей полос I_{996}/I_{1022} в ИК-спектрах крахмала, описан в работах [27, 28]. Однако наблюдаемое снижение относительной интенсивности пика 996 см⁻¹ в спектрах мякоти с дозой облучения свидетельствует о процессе разрушения двойной спирали в кристаллической области крахмала, содержащегося в порошке мякоти облученных клубней картофеля. Также стоит отметить, что переход сигнала от вида плеча к острому пику при 1022 см⁻¹ с повышением дозы облучения на фоне ослабления интенсивностей сигналов при 1042 и 996 см⁻¹ косвенно указывает на аморфизацию структуры крахмала в порошке мякоти, что является результатом радиационной деструкции макромолекулы крахмала.

ИК-Фурье спектры сока, выделяемого в ходе ү-облучения и кожицы облученных клубней картофеля

Для сравнительного анализа на рис. 4 приведены ИК-Фурье спектры порошка высушенного сока картофеля, выделявшегося в ходе радиолиза,



Рис. 4. ИК-Фурье спектры порошка мякоти (a, b), кожуры (b), до (a) и после облучения клубней картофеля (b, b), а также сока (c), выделяевщегося в ходе радиолиза. Доза γ -облучения 1000 кГр.

мякоти и кожуры, облученных дозой 1000 кГр клубней картофеля. В них, в основном, регистрируются одни и те же полосы поглощения, заметно отличающиеся по интенсивности.

В экспериментах отмечено, что первоначальный соломенно-желтый цвет кожуры клубней в ходе радиолиза постепенно меняется сначала на светло-коричневый, а затем на темно-коричневый с повышением дозы облучения. Окраска мякоти также меняется с желтого до светло-коричневого цвета при дозах облучения свыше 1000 кГр. Наиболее заметное изменение от дозы наблюдается в цвете сока, выделяемого в ходе облучения клубней. Окраска сока со светло-коричневого при дозах около 1000 кГр переходит в темно-коричневый после дозы облучения 4000-5000 кГр. Подобное изменение цвета при радиолизе, скорее всего, связано с накоплением в структуре макромолекул клубней картофеля различных хромофорных групп (C=C, C=O), а также имеющихся в их составе ауксохромной группы ОН, вызывающей более глубокую интенсивность цвета, усиливая действия хромофорных групп. Имеющиеся в литературе данные об образовании различных органических кислот и других продуктов, содержащих >С=О фрагменты в ходе радиолиза полисахаридов [29], в том числе крахмала [30], также свидетельствуют в пользу образования продуктов радиолиза, содержащих >C=O фрагменты при радиолизе клубней картофеля.

Несмотря на это, при анализе спектров на рис. 5 можно заметить практическое отсутствие характерной для полисахаридов полосы поглощения >C=O групп в ИК-спектрах порошка мякоти (спектр δ) и кожуры (спектр ϵ) γ -облученных клубней картофеля. Полоса поглощения карбонильных групп проявляется только в спектрах порошка сока в виде пика при 1715 см⁻¹, связанного с валентными колебаниями групп >C=O и его интенсивность растет с дозой γ -облучения (рис. 5, спектры ϵ и d).

Видимо, органические кислоты, образующиеся в ходе радиолиза клубней картофеля, растворяются в соке клубня, и удаляются вместе с соком из нее. Поэтому в ИК-спектрах мякоти и кожуры облученного картофеля не проявляются полосы поглощения карбонильных групп. Кроме того, образующиеся в ходе радиолиза клубней картофеля органические кислоты, согласно данным по образования кислот при радиолизе полисахаридов [29], являются достаточно низкомолекулярными и, следовательно, могут легко улетучиваться при комнатной температуре в ходе высушивания продуктов радиолиза клубней картофеля.

В работе [31] было показано, что рассматриваемые в настоящей работе порошки мякоти, кожуры и сока облученных клубней картофеля не обладают высокой токсичностью при пероральном кормлении животных. Поэтому, их, как и порошки необлученных клубней картофеля, безопасно



Рис. 5. Расширенные ИК-Фурье спектры порошка мякоти (a, δ) , кожуры (e), до (a) и после облучения клубней картофеля (δ, e) , а также сока (e, d), выделяевщегося в ходе радиолиза. Доза γ -облучения (кГр): 1000 (a-e), 4000 (d).

использовать в качестве питания для животных. Видимо, исчезновение в составе порошковых продуктов радиолиза клубней картофеля — мякоти и кожуры, а также низкое содержание в составе высушенного сока облученных клубней органических кислот обеспечивает низкую токсичность порошков клубней картофеля, облученных до 5000 кГр.

Как было выше упомянуто, процесс выделения заметного количества сока в ходе радиолиза клубней картофеля начинается после дозы облучения свыше 1000 кГр. Естественно, в ходе радиолиза до этих доз, большая часть водородных связей с участием гидроксилов разрушаются. Поэтому в спектрах порошка сока облученных дозами >1000 кГр клубней полосы поглощения связанных гидроксилов при 3286 см⁻¹ проявляются с низкой относительной интенсивностью, а также на их интенсивность практически не влияет дальнейшее повышение дозы до 5000 кГр.

Ход кривой зависимости относительной интенсивности полос поглощения при 1642 см⁻¹, связанных с гидратированными молекулами воды в порошке сока облученных клубней (кривая e) аналогичен кривой зависимости относительной интенсивности полос поглощения связанных гироксилов (кривая e). Подобная аналогия наблюдается и для зависимостей в порошках мякоти и кожуры облученных клубней (рис. 5). Видимо, с повышением дозы облучения клубней картофеля параллельно происходят процессы обезвоживания и разрушение водородных связей с участием гидроксилов.

Вероятно, обезвоживание клубней картофеля в ходе радиолиза и высушивания продуктов радиолиза также не повышают острую токсичность облученного картофеля.

выводы

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

• γ-облучение клубней картофеля приводит к изменениям в ИК-спектрах порошков, полученных при измельчении высушенной мякоти, сока и кожуры облученных клубней;

• в ИК-спектре порошка сока, выделявшегося в ходе радиолиза клубней наблюдается повышение интенсивности полос поглощения карбонильных связей >C=O и кумулированных связей =C=C, а также снижение интенсивности полос C–OH-связей, что свидетельствует о карбонизации макромолекул веществ, составляющих клубень и их радиационное окисление;

 анализ спектров порошка мякоти, кожуры и сока облученных клубней картофеля показывает их подобность, в них сохраняются свойственные в большей части полисахаридам полосы поглощения в ИК области. Таким образом, показано, что γ-радиолиз дозой до 5000 кГр не приводит к полному разрушению химических связей в структуре основных соединений, содержащихся в клубнях картофеля;

• внешний вид клубней картофеля зависит от дозы γ-облучения. При дозах облучения свыше 1000 кГр в них полностью теряются первичная твердость, нарушается целостность поверхности кожуры и начинается интенсивное выделение сока;

• видимо из-за накопления в структуре макромолекул клубней картофеля различных хромофорных групп (=C=C, C=O), а также ауксохромной группы OH, первоначальный соломенно-желтый цвет кожуры, мякоти и сока клубней постепенно меняется сначала на светло-коричневый, а затем на темно-коричневый с повышением дозы облучения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственно-го задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Nouri J., Toofanian F. // Pakistan journal of biological science. 2001. V. 4. P. 1275.

- Rezaee M., Amasi M., Farhani A.M., Minae S., Khodadadi M. // J. Agr. Sci. Tech. 2011. V. 13. P. 829.
- 3. Singh S., Singh N., Ezekiel R., Kaur A. // Carbohydrate polymers. 2010. V. 10. P. 1016.
- 4. *Мусина О.Н., Коновалов К.Л.* // Пищевая промышленность. 2016. № 8. С. 46.
- Смит А. // Прикладная ИК-спектроскопия: Основы, техника, аналит. применение / под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1982. 328 с.
- Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г. // Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 54 с.
- Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 224.
- Abdelrazek E.M., Elashmawi I.S., Ragab H.M. // Physica. B. 2008. V. 403. P. 3097.
- Wu K.H., Wang Y.R., Hwu W.H. // Polym. Degr. Stab.2003. V. 79. P. 195.
- Hesse M., Meier H., Zeeh B. //Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Zurich: Thieme 2 edition, 2007. 468 p.
- Sudheesh C., Sunooj K.V., George J., Kumar S., Vikas, Sajeevkumar V.A. //Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 162. P. 54.
- Исматова Р.А., Амонова М.М. // Universum: технические науки: научный журнал. 2021. № 6 (87). С. 34. https://7universum.com/pdf/tech/6(87)%20[15.06. 2021]/Ismatova.pdf
- Тринеева О.В., Рудая М.А., Гудкова А.А., Сливкин А.И. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 4. С. 187.
- 14. Allayarov S.R., Rudneva T.N., Demidov S.V., Allayarova U.Yu., Klimanova E.N. // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 6. P. 429.
- Тарасевич Б.Н. // ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Химический факультет МГУ. М.: 2012. 54 с.

- Santha N., Sudha K.G., Vijaykumari K.P., Nayar V.U., Moorthy S.N. // Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1990. V. 102. P. 705.
- Wilson R.H., Goodfellow B.J., Belton P.S., Osborne B.G., Oliver G., Russell P.L. // J. Sci. Food Agric. 1991. V. 54. P. 471.
- Brasoveanu M., Nemtanu M.R. // Applications of Modified Starches / edit. E. Flores Huicochea, R. Rendon. Chapter 5. London: IntechOpen, 2017. P. 49.
- 19. *Kizil R., Irudayaraj J., Seetharaman K.J.* // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2002. V. 50. P. 3912.
- 20. *Седакова В.А., Громова Е.С.* // Вестник фармации. 2011. V. 54. № 4. С. 17.
- 21. Cael J.J., Koenig J.L., Blackwell J. // Biopolymers. 1975. V. 14. P. 1885.
- 22. Capron I., Robert P., Colonna P., Brogly M., Planchot V. // Carbohydrate Polymers. 2007. V. 68. № 2. P. 249.
- Зуев В.В. // Применение ИК спектроскопии на предприятиях ТЭК: Учебно-методическое пособие. Университет ИТМО: СПб. 2020. 61 с.
- 24. *Xie X., Liu Q., Cui S.W.* //Food Research International. 2006. V. 39. № 3. P. 332.
- Pearson F.G., Marchessault R.H., Liang C.Y. // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. P. 101.
- 26. *Iqbal S., Wu P., Kirk T.V., Chen X.D.* // Food Hydrocoll. 2021. V. 110. P. 106171.
- 27. Shah A., Masoodi F.A., Gani A., Ashwar B.A. // Food Chem. 2016. V. 212. P. 74.
- Wang B., Dong Y., Fang Y., Gao W., Kang X., Liu P., Yan S., Cui B., Abd El-Aty A.M. // Food Chem. 2022. V. 368. P. 130804.
- 29. *Ершов Б.Г.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 353.
- 30. Коротченко К.А., Приступа А.И., Шарпатый В.А. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 2. С. 107.
- Аллаярова А.С., Шитикова А.В., Файнгольд И.И., Аллаярова У.Ю., Климанова Е.Н., Сашенкова Т.Е., Демидов С.В., Чекалина С.Д., Аллаяров С.Р. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 4. С. 304.