

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСПАДА СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ОБЛУЧЕННОЙ САХАРОЗЫ

И.М. Меджидов

И.В. Полякова

С.А. Горбатов

Д.И. Петрухина

В.И. Шишко

О.В. Тхорик

В.А. Харламов

immedzhidov@mail.ru

irinaamchenkina@mail.ru

gorbatovsa004@gmail.com

daria.petrukhina@outlook.com

valentin585@yandex.ru

oxana.tkhorik@gmail.com

kharlamof@gmail.com

ВНИИРАЭ, Обнинск, Калужская обл., Российская Федерация

Аннотация

Спектрометрия на основе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет исследовать образование свободных радикалов в процессе передачи энергии объекту исследования. Кинетика распада свободных радикалов — неотъемлемая часть исследования, так как указанное явление напрямую препятствует целям точной идентификации факта облучения и дальнейшей дозиметрии с помощью ЭПР-спектрометрии. В настоящей работе исследована временная зависимость интенсивности и характеристик ЭПР-сигнала аналитической сахарозы, облученной гамма-квантами в дозах 0,3...9 кГр. Показано, что облученная сахароза дает стабильный ЭПР-пик даже спустя 60 сут. Зарегистрировано изменение спектральных характеристик сигнала в первые 23 ч после облучения. Интенсивность сигнала имеет тенденцию роста в первые 72 ч после облучения для образца с дозой облучения 300 Гр и 48 ч для образца с дозой 1000 Гр. Зависимость интенсивности сигнала от поглощенной дозы имеет прямолинейный характер в диапазоне исследованных доз. Значение g -фактора в точке пересечения контура производной с нулевой линией равно 2,013. По полученным данным можно предположить, что сахароза (сахар) является одним из лучших кандидатов среди твердых радиационно-чувствительных материалов для идентификации факта облучения с помощью ЭПР-спектрометрии

Ключевые слова

ЭПР-спектрометрия, свободный радикал, сахароза, интенсивность сигнала, дозиметрия

Поступила 01.07.2022

Принята 11.05.2023

© Автор(ы), 2023

Введение. В настоящее время в пищевой промышленности активно развиваются технологии с применением ионизирующего излучения, которые характеризуются высокой эффективностью, экономичны и экологически безопасны. Следует учитывать необходимость контроля процесса облучения, так как после обработки образуются продукты радиолиза и свободные радикалы, что может повлиять на качество выпускаемой продукции. Наличие свободных радикалов в продуктах может быть определено с использованием ЭПР-анализа. Этот метод успешно применяется и для идентификации облученной продукции в системе контроля ее качества.

Спектрометрия на основе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет регистрировать индуцированный сигнал облученной пищевой продукции и тем самым детектировать образовавшиеся в процессе облучения свободные радикалы. Применение данного метода регламентируется множеством национальных (ГОСТ Р 52529–2006, ГОСТ 31652–2012, ГОСТ 31672–2012 и т. д.) и европейских (European Standard EN 1787:2000, European Standard EN 13708:2001 и т. д.) нормативных документов. Стандарты определяют требования к подготовке образцов, условиям проведения измерений и однозначной идентификации облученных пищевых продуктов с применением ЭПР-анализа, а также порядок контроля облученных пищевых продуктов.

Аналитическая сахароза (сахар) считается одним из лучших материалов для ЭПР-спектрометрии. Преимущества этого материала в том, что при облучении образуется большое число стабильных свободных радикалов, которые могут быть идентифицированы с помощью ЭПР-спектрометра в течение нескольких месяцев. Однако, кроме стабильных свободных радикалов, образуются и короткоживущие свободные радикалы, время существования которых варьируется от нескольких миллисекунд до нескольких часов. Многие исследователи рекомендуют использовать указанный материал в качестве регистрационного дозиметра во время чрезвычайных ситуаций на радиационно опасных объектах [1–19] и при проведении клинических операций с использованием ионизирующего излучения, так как радиационно индуцированный сигнал сахара стабилен в течение длительного времени после облучения [1, 2, 12, 14, 15, 17, 20–25]. Следует отметить, что сахароза и столовый белый сахар обладают одинаковыми свойствами в качестве потенциальных дозиметрических материалов [12, 13, 15, 17, 18, 20, 26, 27]. Кроме того, существует несколько исследований, в которых растворы сахарозы используют в качестве химических моделей [28, 29]. В некоторых работах сахарозу и сахар применяют для создания дозиметрических

калибровочных кривых наряду с уже существующими аланиновыми дозиметрическими системами [30–33].

ЭПР-спектр сахарозы довольно сложный, что свидетельствует о наложении более чем одного сигнала. В течение многих лет исследователи работали над открытием и пониманием природы парамагнитных центров, образующихся при облучении сахарозы. Исследования проводились с помощью ЭПР-спектроскопии (при различных условиях с использованием порошка, монокристаллов) и спектроскопии электронно-ядерного двойного резонанса (ENDOR). ENDOR — метод магнитного резонанса, позволяющий исследовать молекулярные и электронные структуры парамагнитных частиц. Он позволяет точнее определять величину сверхтонкого взаимодействия по сравнению с ЭПР-спектроскопией. Некоторые авторы рассматривали существование минимум двух радикалов [34, 35]. Предприняты попытки разделить радикалы сахара с помощью высокочастотной (до 285 ГГц) ЭПР-спектроскопии [13]. Путем определения g-тензоров и на основе констант сверхтонкого взаимодействия авторы работы [36] предположили существование трех радикалов R1, R2 и R3. Образование свободных радикалов с помощью ENDOR в Q-диапазоне при температуре 110 К изучено в [37]. Результаты показывают наличие, по меньшей мере, трех радикалов. Впоследствии авторы работы [37] исследовали монокристаллы сахарозы при температуре 10 К [38], обнаружив присутствие минимум девяти различных видов радикалов. Девять тензоров сверхтонкой связи протонов определены по угловым вариациям ENDOR и сопоставлены с шестью из этих видов с использованием ЭПР. Тем не менее структуры свободных радикалов, индуцированных ионизирующим излучением, не важны для дозиметрических измерений и определения факта облучения пищевой продукции, важна только их временная стабильность и возможность выявления.

В работе сахароза является моделью для изучения образования свободных радикалов под действием ионизирующего излучения в продуктах питания, содержащих кристаллический сахар, поэтому облучение, хранение и измерение спектров происходит в среде атмосферного воздуха, как при хранении продуктов питания. Изменение условий для сахарозы не позволит интерпретировать полученные с ней результаты для оценки облученных продуктов питания.

Цель работы — исследовать временную зависимость интенсивности и характеристик ЭПР-сигнала на примере аналитической сахарозы, облученной гамма-квантами в дозах 0,3...9 кГр.

Материалы и методы. Объект исследования — аналитическая сахароза компании *Merck* (Дармштадт, Германия). Все образцы сахарозы не подвергались какой-либо химической обработке.

Сахароза расфасована в полипропиленовые пробирки типа Eppendorf и облучена на гамма-установке ГУР-120 (Обнинск, ВНИИРАЭ) источником ^{60}Co при комнатной температуре в дозах 0,3...9 кГр. Мощность дозы 3834 Гр/ч. Значение поглощенной дозы определяли универсальным дозиметром ДКС-101. Основным преимуществом ^{60}Co является высокая интенсивность гамма-излучения с относительно большим периодом полураспада (~ 5,27 лет). Радиоизотоп имеет каскадное испускание гамма-квантов с энергией 1,1732 и 1,3325 МэВ. Полная энергия распада 2,823 МэВ. Необлученные образцы использовали в качестве контроля. После облучения образцы выдерживали при комнатной температуре без доступа солнечного света в течение 60 мин и отправляли на регистрацию ЭПР-спектра.

ЭПР-спектры регистрировали спектрометром ESR70-03 XD/2 (Минск, Беларусь) на микроволновой полосе X, что эквивалентно частоте СВЧ 9,5 ГГц. Из каждого образца брали по 200 мг исследуемого вещества и помещали в специальную кварцевую пробирку (диаметр 5 мм), предназначенную для проведения спектрометрии. Пробирки с веществом опускали в полость с магнитным полем на уровне резонатора и регистрировали сигнал спустя определенное время. После спектрометрии образцы в пробирках хранили в закрытом темном помещении при комнатной температуре.

Множитель, связывающий гиромагнитное отношение частицы с классическим значением гиромагнитного отношения, — g-фактор [39] — помогает различать и идентифицировать типы образцов. Радикалы с содержанием углерода имеют значение g, близкое к значению свободного электрона (~ 2,0023). Ионы металлов имеют очень разные показатели g-фактора, например, для иона ванадила $g \sim 1,96$, в то время как g-фактор Cu^{2+} может достигать ~ 2,3 в зависимости от геометрии комплекса. Формула для определения g-фактора [39]: $h\nu = g\mu_B B$, где h — постоянная Планка; ν — СВЧ-частота X-диапазона; μ_B — магнетон Бора; B — выбранная точка магнитного поля (Тл).

Результаты. Исследование кинетики распада свободных радикалов. Исследование проводили путем регистрации ЭПР-спектров сахарозы, облученной в дозах 300 и 1000 Гр. Временной диапазон регистрации варьируется в интервале 1...480 ч. Параметры ЭПР-спектрометра во время измерений: середина поля 3350 Э, диапазон поля 1000 Э, частота мо-

дуляции 100 кГц, модуляция 5 Э, мощность СВЧ 20 мВт, коэффициент усиления 10, время снятия спектра 10 с. Полученные результаты приведены на рис. 1.

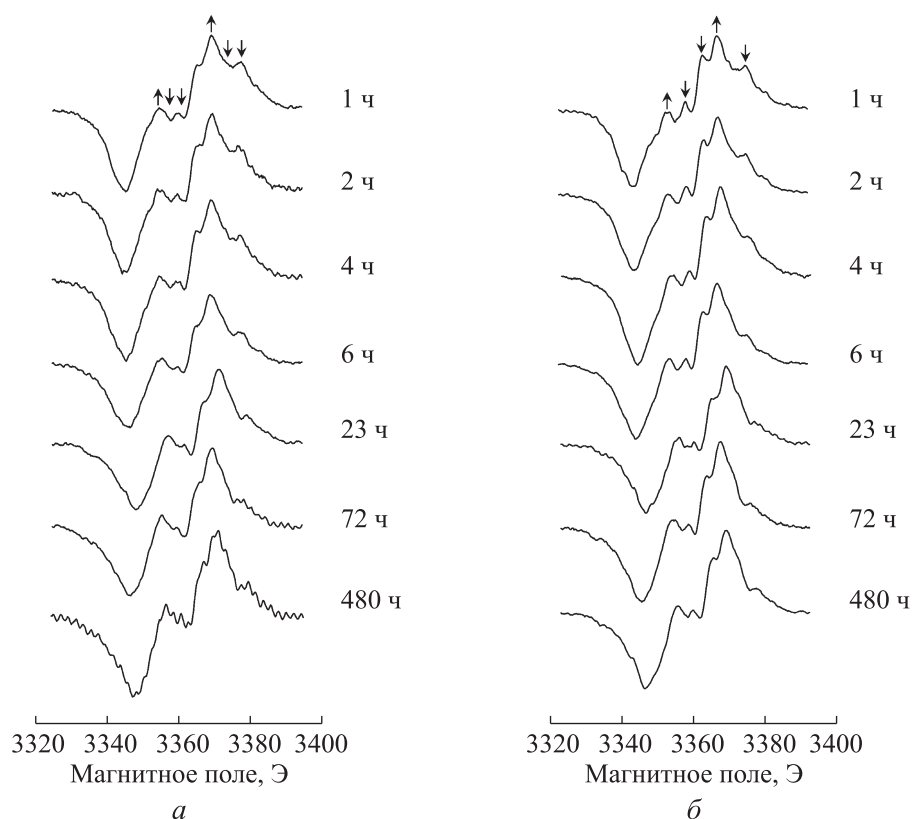


Рис. 1. Серия ЭПР-спектров облученной сахарозы, зарегистрированных в интервале времени 1...480 ч после радиационной обработки в дозах 300 (а) и 1000 Гр (б)

Наблюдается изменение спектральных характеристик в первые несколько часов после облучения. Основные изменения отмечены стрелками. Представленные изменения характеристик спектров можно объяснить рекомбинацией частиц с другими парамагнитными частицами и превращением частиц в другую парамагнитную молекулу. Если в первом случае со временем будет уменьшаться только интенсивность ЭПР-сигнала, а форма спектра останется без изменений, то во втором случае характерно появление новых ЭПР-пикув. Как правило, эффекты второго типа наблюдаются сразу после облучения исследуемого вещества до тех пор, пока не образуются стабильные свободные радикалы, а те, в свою очередь, могут только рекомбинировать. Спектры, зарегистриро-

ванные спустя 23 ч после процесса облучения, имеют более стабильный пик без изменений характеристик спектра.

ЭПР-спектры облученной сахарозы имеют сложную структуру с наличием «микро-пигов» в области основного пика. Значения g -фактора рассчитывалось во всех точках основного пика и варьировалось в пределах 2,008–2,021. В точке пересечения контура производной с нулевой линией g -фактор равен 2,013. Полученные данные свидетельствуют о наличии углеродсодержащих радикалов.

Необлученный образец имеет «чистый» спектр без пика во всем исследуемом диапазоне магнитного поля.

Для более точной оценки кинетики затухания ЭПР-сигнала измерены значения интенсивности всей серии спектров (рис. 2). Интенсивность ЭПР-сигнала можно определить вычислением площади под кривой, которая пропорциональна числу парамагнитных центров в образце, или измерением расстояния между двумя экстремумами, т. е. амплитуды пер-

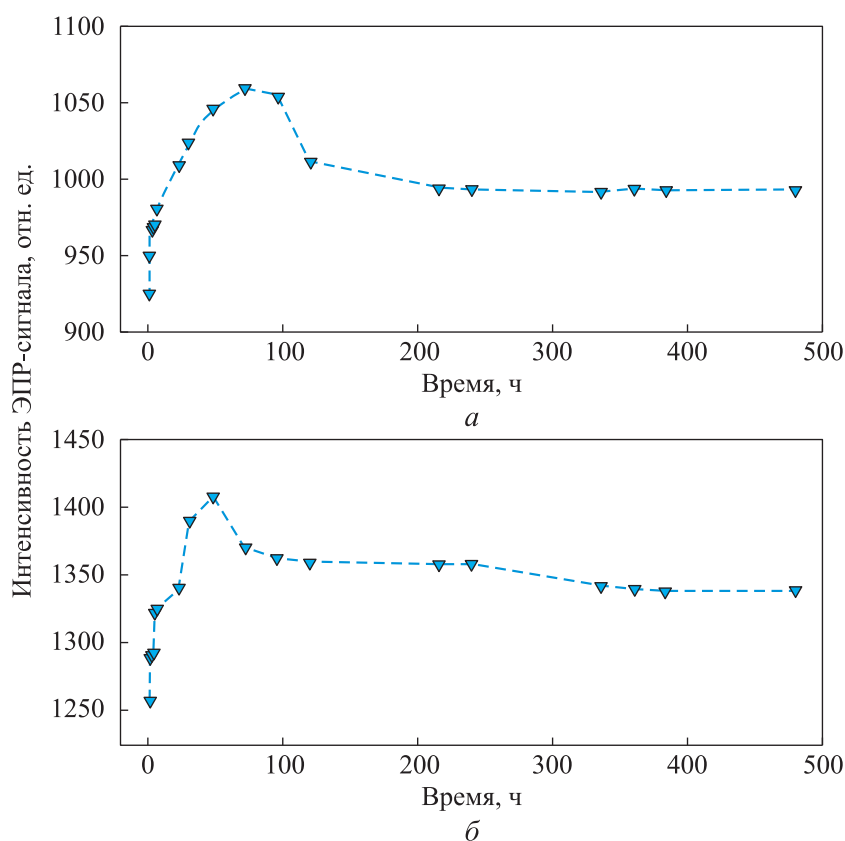


Рис. 2. Временные зависимости интенсивности ЭПР-сигнала для облученной сахарозы в дозах 300 (а) и 1000 Гр (б)

вой производной пика поглощения. Здесь интенсивность сигнала определялась путем измерения амплитуды первой производной пика поглощения. Для измерения использована встроенная в программное обеспечение функция измерения интенсивности сигнала.

Согласно представленным данным, амплитуда ЭПР-сигнала увеличивается и достигает максимума после 72 ч для дозы 300 Гр и 48 ч для 1000 Гр. Далее наблюдается спад и образование более стабильного сигнала, который сохраняется в течение всего времени исследования.

Разности интенсивности ЭПР-спектров сахарозы спустя 1 и 480 ч после облучения в дозах 300 и 1000 Гр приведены на рис. 3. Эта иллюстрация наглядно демонстрирует изменение во времени спектральных характеристик ЭПР-спектров, а также интенсивности сигналов, которые имеют тенденцию роста в первые часы после облучения.

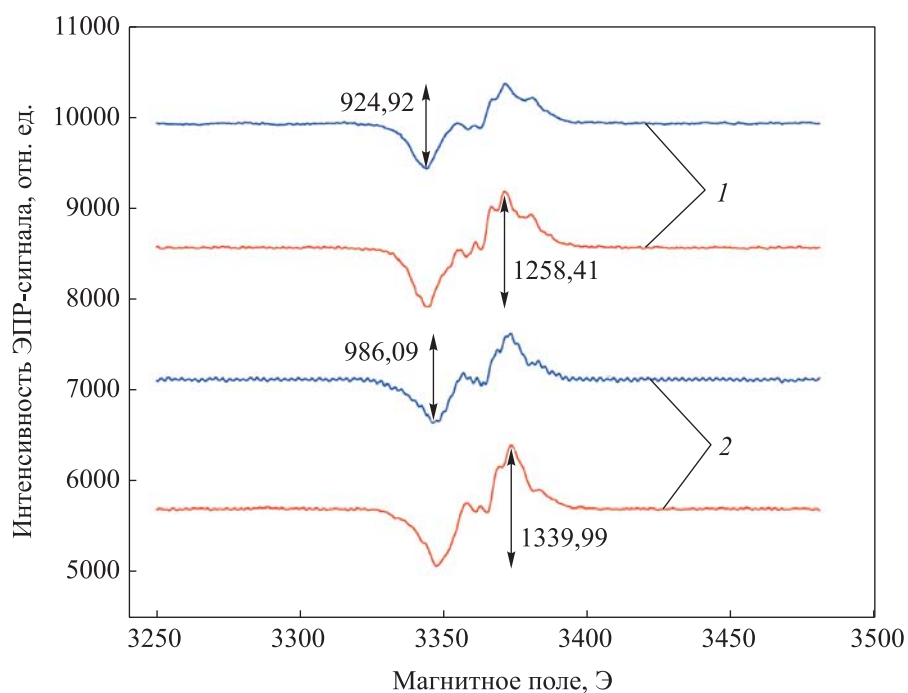


Рис. 3. ЭПР-спектры сахарозы, зарегистрированные спустя 1 (1) и 480 ч (2) после радиационного воздействия при дозах 300 (—) и 1000 Гр (—)

Исследование зависимости интенсивности сигнала от дозы облучения. Исследование проводили путем регистрации ЭПР-спектров сахарозы, облученной в дозах 3, 6 и 9 кГр. Спектрометрию проводили спустя 1 ч после облучения. Повторную регистрацию образцов проводили спустя 30 и 60 дней. Параметры ЭПР-спектрометра во время измерений: се-

редина поля 3300 Э, диапазон поля 500 Э, частота модуляции 100 кГц, модуляция 5 Э, мощность СВЧ 200 мВт, коэффициент усиления 1, время снятия 100 с. Полученные результаты показаны на рис. 4.

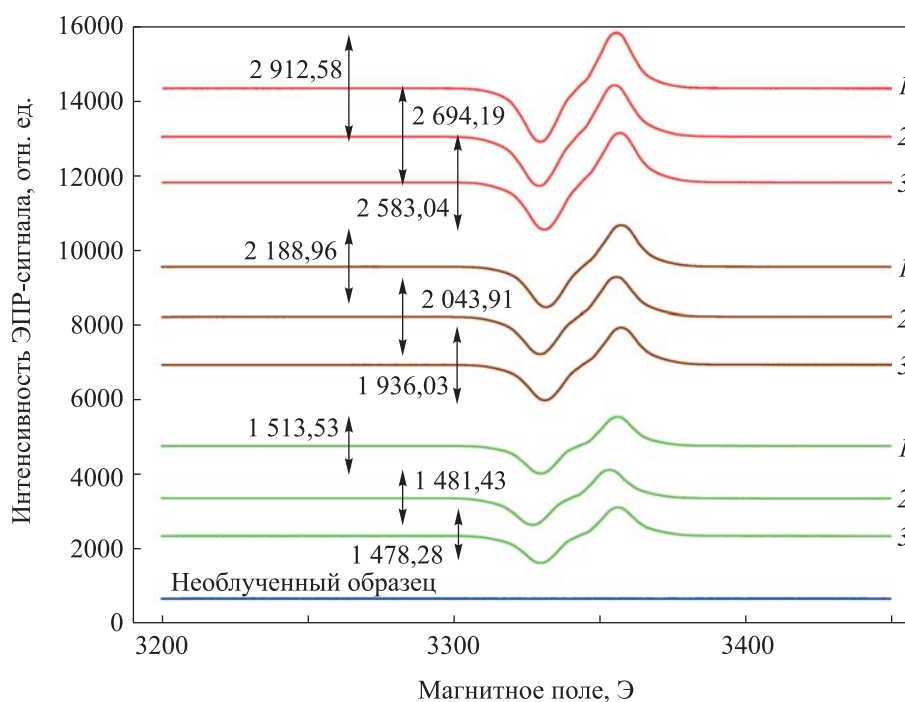


Рис. 4. ЭПР-спектры сахарозы, облученной в дозах 3 (—), 6 (—), 9 кГр (—) и зарегистрированные спустя 1 ч (1), 30 (2) и 60 дней (3) после облучения

В соответствии с представленными данными наблюдается понижение интенсивности сигнала со временем. Этот эффект можно объяснить рекомбинацией частиц с течением времени. Следует отметить неоднозначное понижение интенсивности сигнала образцов. Так, интенсивность образца с дозой облучения 9 кГр понизилась на 11,3 % за 60 дней, а интенсивность образца с дозой 3 кГр — на 2,7 %. Это явление можно объяснить тем, что при высокой дозе облучения образовалось большое число нестабильных свободных радикалов, которые распадались в течение периода исследования.

Значение g-фактора в точке пересечения контура производной с нулевой линией приблизительно равно 2,024. Предполагается, что такое смещение значения относительно предыдущих данных вызвано изменением времени снятия спектра, что напрямую влияет на постоянную времени.

На основании полученных результатов построены зависимости «доза/интенсивность» для трех случаев регистрации ЭПР-спектров (рис. 5).

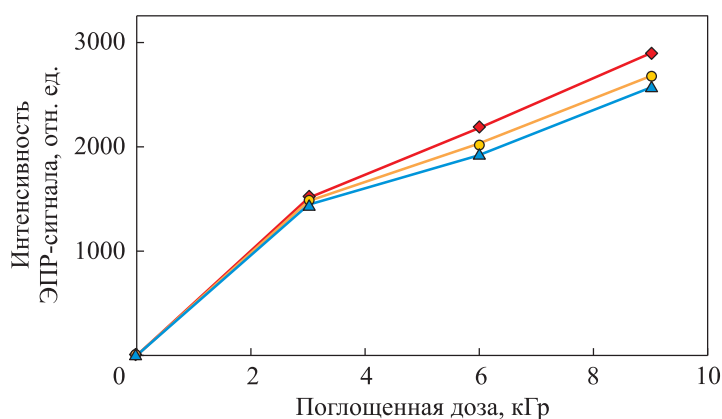


Рис. 5. Зависимость интенсивности сигнала от поглощенной дозы спустя 1 ч (—◆—), 30 (—●—) и 60 дней (—▲—) после облучения

Заключение. Исследованы временные зависимости интенсивности и характеристик ЭПР-сигнала на примере сахарозы, облученной гамма-квантами. Зарегистрированы изменение характеристик ЭПР-спектра и увеличение интенсивности сигнала в первые 48 ч для образца с дозой 1000 Гр и 72 ч для образца с дозой 300 Гр, вызванные рекомбинацией и превращением частиц в другую парамагнитную молекулу. Наблюдается небольшой спад и регистрация стабильных свободных радикалов. Зависимость поглощенной дозы от интенсивности сигнала имеет прямолинейный характер. Согласно полученным данным, сахароза может быть одним из лучших кандидатов среди твердых радиационно-чувствительных материалов для идентификации факта облучения и дозиметрии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Trivedi A., Greenstock C.L. Use of sugars and hair for ESR emergency dosimetry. *Appl. Radiat. Isot.*, 1993, vol. 44, iss. 1-2, pp. 85–90. DOI: [https://doi.org/10.1016/0969-8043\(93\)90201-K](https://doi.org/10.1016/0969-8043(93)90201-K)
- [2] Desrosiers M., Wadley S. Time dependence of the radiation-induced EPR signal in sucrose. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2006, vol. 118, iss. 4, pp. 479–481. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/nci377>
- [3] Karakirova Y., Lund E., Yordanov N.D. EPR and UV investigation of sucrose irradiated with nitrogen ions and gamma-rays. *Radiat. Meas.*, 2008, vol. 43, iss. 8, pp. 1337–1342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.048>
- [4] Karakirova Y., Yordanov N.D., De Cooman H., et al. Dosimetric characteristics of different types of saccharides: an EPR and UV spectrometric study. *Radiat. Phys. Chem.*, 2010, vol. 79, iss. 5, pp. 654–659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.12.003>

- [5] Peimel-Stuglik Z., Fabisiak S. Sucrose as double-signal high-dose dosimeter for ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 2009, vol. 78, iss. 7-8, pp. 449–452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.04.007>
- [6] Karakirova Y., Yordanov N. About nonlinear response of SS/EPR dosimetry in high dose region (20–80 kGy). *Radiat. Phys. Chem.*, 2019, vol. 159, pp. 12–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.036>
- [7] Hervé M.L., Trompier F., Tikunov D.D., et al. Study of materials for mixed field dosimetry by EPR spectroscopy. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2006, vol. 120, iss. 1-4, pp. 205–209. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/nci532>
- [8] Piroonpan T., Katemake P., Panritdam E., et al. Alternative chitosan-based EPR dosimeter applicable for a relatively wide range of gamma radiation doses. *Radiat. Phys. Chem.*, 2017, vol. 141, pp. 57–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.06.001>
- [9] Marzougui K., Hamzaoui A.H., Farah K., et al. Electrical conductivity study of gamma-irradiated table sugar for high-dose dosimetry. *Radiat. Meas.*, 2008, vol. 43, iss. 7, pp. 1254–1257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.05.009>
- [10] Karakirova Y., Mladenova R. New materials based on sucrose for EPR spectroscopic study. *SSRN*, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2139/ssrn.3999048>
- [11] Karakirova Y., Yordanova V. Optimizing the size of cylindrical sucrose solid state/EPR dosimeters for ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 2021, vol. 184, art. 109469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109469>
- [12] Karakirova Y., Yordanov N.D. Time dependence of the EPR and optical spectra of irradiated crystal sugar. *Radiat. Phys. Chem.*, 2020, vol. 168, art. 108569. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108569>
- [13] Georgieva E.R., Georgieva E.R., Pardi L., et al. High-field/high-frequency EPR study on stable free radicals formed in sucrose by gamma-irradiation. *Free Radic. Res.*, 2006, vol. 40, iss. 6, pp. 553–563. DOI: <https://doi.org/10.1080/10715760500489558>
- [14] Ding Y., Jiao L., Zhang W., et al. Research on EPR measurement methods of sucrose used in radiation accident dose reconstruction. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2010, vol. 138, iss. 4, pp. 393–396. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/ncp270>
- [15] Marzougui K., Soliman Y.S., Farah K., et al. EPR study of table sugar rod and powder as high dose dosimeters. *Radiat. Meas.*, 2012, vol. 47, iss. 10, pp. 988–991. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.08.007>
- [16] Vrielinck H., Kusakovskij J., Vanhaelewyn G., et al. Understanding the dosimetric powder EPR spectrum of sucrose by identification of the stable radiation-induced radicals. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2014, vol. 159, iss. 1-4, pp. 118–124. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/ncu168>
- [17] Karakirova Y., Yordanov N.D. EPR investigation of mix of sucrose and ascorbic acid irradiated with γ -rays. *Appl. Magn. Reson.*, 2020, vol. 51, no. 9-10, pp. 1041–1047. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00723-020-01244-8>

- [18] Hayes R.B., Abdelrahman F.M. Low level EPR dosimetry of a commercial sugar. *Appl. Radiat. Isot.*, 2020, vol. 157, art. 109038.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109038>
- [19] Yordanov N.D., Gancheva V., Karakirova Y. Some recent developments of EPR dosimetry. In: Lund A., Shiotani M. (eds). *EPR of Free Radicals in Solids II. Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, vol. 25. Dordrecht, Springer, 2012, pp. 311–343.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-007-4887-3_8
- [20] Nakajima T., Otsuki T. Dosimetry for radiation emergencies: radiation-induced free radicals in sugar of various countries and the effect of pulverizing on the ESR signal. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot.*, 1990, vol. 41, iss. 4, pp. 359–365. DOI: [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(90\)90144-6](https://doi.org/10.1016/0883-2889(90)90144-6)
- [21] Fattibene P., Duckworth T.L., Desrosiers M.F. Critical evaluation of the sugar-EPR dosimetry system. *Appl. Radiat. Isot.*, 1996, vol. 47, iss. 11-12, pp. 1375–1379.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00254-0)
- [22] Trompier F., Bassinet C., Wieser A., et al. Radiation-induced signals analysed by EPR spectrometry applied to fortuitous dosimetry. *Ann. Ist. Super. Sanita*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 287–296.
- [23] Mikou M., Ghosne N., El Baydaoui R., et al. Performance characteristics of the EPR dosimetry system with table sugar in radiotherapy applications. *Appl. Radiat. Isot.*, 2015, vol. 99, pp. 1–4. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.02.010>
- [24] Da Costa Z.M., Pontuschka W.M., Campos L.L. A comparative study based on dosimetric properties of different sugars. *Appl. Radiat. Isot.*, 2005, vol. 62, iss. 2, pp. 331–336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.08.028>
- [25] Yordanov N., Gancheva V., Georgieva E. EPR and UV spectroscopic study of table sugar as a high-dose dosimeter. *Radiat. Phys. Chem.*, 2002, vol. 65, iss. 3, pp. 269–276.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00210-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00210-4)
- [26] De Cooman H., Keysabyl J., Kusakovskij J., et al. Dominant stable radicals in irradiated sucrose: g tensors and contribution to the powder electron paramagnetic resonance spectrum. *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, iss. 24, pp. 7169–7178.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp400053h>
- [27] Ahn J.-J., Akram K., Kwon J.-H. Electron spin resonance analyses of grinding- and radiation-induced signals in raw and refined sugars. *Food Anal. Methods*, 2012, vol. 5, no. 5, pp. 1196–1204. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9364-z>
- [28] Fukui K., Ito T., Tada M., et al. Solution-state dynamics of sugar-connected spin probes in sucrose solution as studied by multiband (L-, X-, and W-band) electron paramagnetic resonance. *J. Magn. Reson.*, 2003, vol. 163, iss. 1, pp. 174–181.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1090-7807\(03\)00174-5](https://doi.org/10.1016/S1090-7807(03)00174-5)
- [29] Konov K.B., Leonov D.V., Isaev N.P., et al. Membrane–sugar interactions probed by pulsed electron paramagnetic resonance of spin labels. *J. Phys. Chem. B*, 2015, vol. 119, iss. 32, pp. 10261–10266. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b06864>

- [30] Silveira F.A.M., Baffa O. Lyoluminescence and ESR measurements on alanine and sucrose dosimeters. *Appl. Radiat. Isot.*, 1995, vol. 46, iss. 8, pp. 827–830.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0969-8043\(95\)00016-7](https://doi.org/10.1016/0969-8043(95)00016-7)
- [31] Tchen A., Greenstock C.L., Trivedi A. The use of sugar pellets in ESR dosimetry. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 1993, vol. 46, iss. 2, pp. 119–121.
DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a081665>
- [32] Azorín J., Gutiérrez A., Muñoz E., et al. Correlation of ESR with lyoluminescence dosimetry using some sugars. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot.*, 1989, vol. 40, iss. 10-12, pp. 871–873.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(89\)90009-9](https://doi.org/10.1016/0883-2889(89)90009-9)
- [33] Yordanov N.D., Karakirova Y. EPR of gamma irradiated solid sucrose and UV spectra of its solution. An attempt for calibration of solid state/EPR dosimetry. *Radiat. Meas.*, 2007, vol. 42, iss. 3, pp. 347–351.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.10.004>
- [34] Box H.C., Budzinski E.E. A variation of the alkoxy radical. *J. Chem. Phys.*, 1983, vol. 79, iss. 9, pp. 4142–4145. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.446363>
- [35] Sagstuen E., Lund A., Awadelkarim O., et al. Free radicals in X-irradiated single crystals of sucrose: a reexamination. *J. Chem. Phys.*, 1986, vol. 90, iss. 22, pp. 5584–5588.
DOI: <https://doi.org/10.1021/j100280a022>
- [36] Vanhaelewyn G., Sadlo J., Callens F., et al. A decomposition study of the EPR spectrum of irradiated sucrose. *Appl. Radiat. Isot.*, 2000, vol. 52, iss. 5, pp. 1221–1227.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(00\)000750](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)000750)
- [37] De Cooman H., Pauwels E., Vrielinck H., et al. Radiation-induced defects in sucrose single crystals, revisited: a combined electron magnetic resonance and density functional theory study. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2008, vol. 69, iss. 5, pp. 1372–1383. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.09.033>
- [38] De Cooman H., Pauwels E., Vrielinck H., et al. Oxidation and reduction products of X irradiation at 10 K in sucrose single crystals: radical identification by EPR, ENDOR, and DFT. *J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 114, iss. 1, pp. 666–674.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp909247z>
- [39] Karunakaran C., Balamurugan M. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: Karunakaran C. (ed). *Spin Resonance Spectroscopy. Principles and Applications*. Elsevier, 2018, pp. 169–228. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813608-9.00004-6>

Меджидов Ибрагим Меджидович — научный сотрудник лаборатории ядерно-физических исследований и технологий в сельском хозяйстве ВНИИРАЭ (Российская Федерация, 249032, Калужская обл., Обнинск, Киевское ш., д. 1, корп. 1).

Полякова Ирина Владимировна — научный сотрудник лаборатории микробиологии ВНИИРАЭ (Российская Федерация, 249032, Калужская обл., Обнинск, Киевское ш., д. 1, корп. 1).

Горбатов Сергей Андреевич — научный сотрудник лаборатории ядерно-физических исследований и технологий в сельском хозяйстве ВНИИРАЭ (Российская Федерация, 249032, Калужская обл., Обнинск, Киевское ш., д. 1, корп. 1).

Петрухина Дарья Игоревна — канд. биол. наук, старший научный сотрудник лаборатории ядерно-физических исследований и технологий в сельском хозяйстве ВНИИРАЭ (Российская Федерация, 249032, Калужская обл., Обнинск, Киевское ш., д. 1, корп. 1).

Шишко Валентин Игоревич — научный сотрудник лаборатории ядерно-физических исследований и технологий в сельском хозяйстве ВНИИРАЭ (Российская Федерация, 249032, Калужская обл., Обнинск, Киевское ш., д. 1, корп. 1).

Тхорик Оксана Владимировна — научный сотрудник лаборатории ядерно-физических исследований и технологий в сельском хозяйстве ВНИИРАЭ (Российская Федерация, 249032, Калужская обл., Обнинск, Киевское ш., д. 1, корп. 1).

Харламов Владимир Александрович — канд. биол. наук, старший научный сотрудник лаборатории ядерно-физических исследований и технологий в сельском хозяйстве ВНИИРАЭ (Российская Федерация, 249032, Калужская обл., Обнинск, Киевское ш., д. 1, корп. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Меджидов И.М., Полякова И.В., Горбатов С.А. и др. ЭПР-исследование кинетики распада свободных радикалов облученной сахарозы. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 4 (109), с. 141–158.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-141-158>

**EPR-STUDY THE DECAY KINETICS OF FREE RADICALS
IN IRRADIATED SUCROSE**

I.M. Medzhidov

I.V. Polyakova

S.A. Gorbатов

D.I. Petrukhina

V.I. Shishko

O.V. Tkhorik

V.A. Kharlamov

immedzhidov@mail.ru

irinaamchenkina@mail.ru

gorbatovsa004@gmail.com

daria.petrukhina@outlook.com

valentin585@yandex.ru

oxana.tkhorik@gmail.com

kharlamof@gmail.com

**Russian Institute of Radiology and Agroecology,
Obninsk, Kaluga Region, Russian Federation**

Abstract

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectrometry makes it possible to study the formation of free radicals during the transfer of energy to the object. The decay

Keywords

EPR spectrometry, free radical, sucrose, signal intensity, dosimetry

kinetics of free radicals is an integral part of the study since this phenomenon directly interferes with the goals of accurate identification of the irradiation fact and dosimetry using EPR spectrometry. In this work, we have studied the time dependence of the intensity and characteristics of the EPR signal of analytical sucrose irradiated with gamma rays at doses from 0.3 to 9 kGy. It has been shown that irradiated sucrose gives a stable EPR peak after 60 days. A change in the spectral characteristics of the signal was recorded in the first 23 hours after irradiation. The signal intensity tends to increase in the first 72 hours after irradiation for a sample with an irradiation dose of 300 Gy and 48 hours for 1000 Gy. The dependence of the signal intensity on the absorbed dose is linear in the range of studied doses. The g-factor value at the intersection point of the derivative contour with the zero line is 2.013. Based on the data obtained, it can be assumed that sucrose (sugar) is one of the best candidates among solid radiation-sensitive materials for identifying the fact of irradiation using EPR spectrometry

Received 01.07.2022

Accepted 11.05.2023

© Author(s), 2023

REFERENCES

- [1] Trivedi A., Greenstock C.L. Use of sugars and hair for ESR emergency dosimetry. *Appl. Radiat. Isot.*, 1993, vol. 44, iss. 1-2, pp. 85–90.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0969-8043\(93\)90201-K](https://doi.org/10.1016/0969-8043(93)90201-K)
- [2] Desrosiers M., Wadley S. Time dependence of the radiation-induced EPR signal in sucrose. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2006, vol. 118, iss. 4, pp. 479–481.
DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/nci377>
- [3] Karakirova Y., Lund E., Yordanov N.D. EPR and UV investigation of sucrose irradiated with nitrogen ions and gamma-rays. *Radiat. Meas.*, 2008, vol. 43, iss. 8, pp. 1337–1342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.048>
- [4] Karakirova Y., Yordanov N.D., De Cooman H., et al. Dosimetric characteristics of different types of saccharides: an EPR and UV spectrometric study. *Radiat. Phys. Chem.*, 2010, vol. 79, iss. 5, pp. 654–659.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.12.003>
- [5] Peimel-Stuglik Z., Fabisiak S. Sucrose as double-signal high-dose dosimeter for ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 2009, vol. 78, iss. 7-8, pp. 449–452.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.04.007>
- [6] Karakirova Y., Yordanov N. About nonlinear response of SS/EPR dosimetry in high dose region (20–80 kGy). *Radiat. Phys. Chem.*, 2019, vol. 159, pp. 12–16.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.036>

- [7] Hervé M.L., Trompier F., Tikunov D.D., et al. Study of materials for mixed field dosimetry by EPR spectroscopy. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2006, vol. 120, iss. 1-4, pp. 205–209. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/nci532>
- [8] Piroonpan T., Katemake P., Panritdam E., et al. Alternative chitosan-based EPR dosimeter applicable for a relatively wide range of gamma radiation doses. *Radiat. Phys. Chem.*, 2017, vol. 141, pp. 57–65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.06.001>
- [9] Marzougui K., Hamzaoui A.H., Farah K., et al. Electrical conductivity study of gamma-irradiated table sugar for high-dose dosimetry. *Radiat. Meas.*, 2008, vol. 43, iss. 7, pp. 1254–1257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.05.009>
- [10] Karakirova Y., Mladenova R. New materials based on sucrose for EPR spectroscopic study. *SSRN*, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2139/ssrn.3999048>
- [11] Karakirova Y., Yordanova V. Optimizing the size of cylindrical sucrose solid state/EPR dosimeters for ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 2021, vol. 184, art. 109469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109469>
- [12] Karakirova Y., Yordanov N.D. Time dependence of the EPR and optical spectra of irradiated crystal sugar. *Radiat. Phys. Chem.*, 2020, vol. 168, art. 108569. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108569>
- [13] Georgieva E.R., Georgieva E.R., Pardi L., et al. High-field/high-frequency EPR study on stable free radicals formed in sucrose by gamma-irradiation. *Free Radic. Res.*, 2006, vol. 40, iss. 6, pp. 553–563. DOI: <https://doi.org/10.1080/10715760500489558>
- [14] Ding Y., Jiao L., Zhang W., et al. Research on EPR measurement methods of sucrose used in radiation accident dose reconstruction. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2010, vol. 138, iss. 4, pp. 393–396. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/ncp270>
- [15] Marzougui K., Soliman Y.S., Farah K., et al. EPR study of table sugar rod and powder as high dose dosimeters. *Radiat. Meas.*, 2012, vol. 47, iss. 10, pp. 988–991. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.08.007>
- [16] Vrielinck H., Kusakovskij J., Vanhaelewyn G., et al. Understanding the dosimetric powder EPR spectrum of sucrose by identification of the stable radiation-induced radicals. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2014, vol. 159, iss. 1-4, pp. 118–124. DOI: <https://doi.org/10.1093/rpd/ncu168>
- [17] Karakirova Y., Yordanov N.D. EPR investigation of mix of sucrose and ascorbic acid irradiated with γ -rays. *Appl. Magn. Reson.*, 2020, vol. 51, no. 9-10, pp. 1041–1047. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00723-020-01244-8>
- [18] Hayes R.B., Abdelrahman F.M. Low level EPR dosimetry of a commercial sugar. *Appl. Radiat. Isot.*, 2020, vol. 157, art. 109038. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109038>
- [19] Yordanov N.D., Gancheva V., Karakirova Y. Some recent developments of EPR dosimetry. In: Lund A., Shiotani M. (eds). *EPR of Free Radicals in Solids II. Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, vol. 25. Dordrecht, Springer, 2012, pp. 311–343. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-007-4887-3_8

- [20] Nakajima T., Otsuki T. Dosimetry for radiation emergencies: radiation-induced free radicals in sugar of various countries and the effect of pulverizing on the ESR signal. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot.*, 1990, vol. 41, iss. 4, pp. 359–365. DOI: [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(90\)90144-6](https://doi.org/10.1016/0883-2889(90)90144-6)
- [21] Fattibene P., Duckworth T.L., Desrosiers M.F. Critical evaluation of the sugar-EPR dosimetry system. *Appl. Radiat. Isot.*, 1996, vol. 47, iss. 11-12, pp. 1375–1379. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00254-0)
- [22] Trompier F., Bassinet C., Wieser A., et al. Radiation-induced signals analysed by EPR spectrometry applied to fortuitous dosimetry. *Ann. Ist. Super. Sanita*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 287–296.
- [23] Mikou M., Ghosne N., El Baydaoui R., et al. Performance characteristics of the EPR dosimetry system with table sugar in radiotherapy applications. *Appl. Radiat. Isot.*, 2015, vol. 99, pp. 1–4. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.02.010>
- [24] Da Costa Z.M., Pontuschka W.M., Campos L.L. A comparative study based on dosimetric properties of different sugars. *Appl. Radiat. Isot.*, 2005, vol. 62, iss. 2, pp. 331–336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.08.028>
- [25] Yordanov N., Gancheva V., Georgieva E. EPR and UV spectroscopic study of table sugar as a high-dose dosimeter. *Radiat. Phys. Chem.*, 2002, vol. 65, iss. 3, pp. 269–276. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00210-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00210-4)
- [26] De Cooman H., Keysabyl J., Kusakovskij J., et al. Dominant stable radicals in irradiated sucrose: g tensors and contribution to the powder electron paramagnetic resonance spectrum. *J. Phys. Chem. B*, 2013, vol. 117, iss. 24, pp. 7169–7178. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp400053h>
- [27] Ahn J.-J., Akram K., Kwon J.-H. Electron spin resonance analyses of grinding- and radiation-induced signals in raw and refined sugars. *Food Anal. Methods*, 2012, vol. 5, no. 5, pp. 1196–1204. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9364-z>
- [28] Fukui K., Ito T., Tada M., et al. Solution-state dynamics of sugar-connected spin probes in sucrose solution as studied by multiband (L-, X-, and W-band) electron paramagnetic resonance. *J. Magn. Reson.*, 2003, vol. 163, iss. 1, pp. 174–181. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1090-7807\(03\)00174-5](https://doi.org/10.1016/S1090-7807(03)00174-5)
- [29] Konov K.B., Leonov D.V., Isaev N.P., et al. Membrane–sugar interactions probed by pulsed electron paramagnetic resonance of spin labels. *J. Phys. Chem. B*, 2015, vol. 119, iss. 32, pp. 10261–10266. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06864>
- [30] Silveira F.A.M., Baffa O. Lyoluminescence and ESR measurements on alanine and sucrose dosimeters. *Appl. Radiat. Isot.*, 1995, vol. 46, iss. 8, pp. 827–830. DOI: [https://doi.org/10.1016/0969-8043\(95\)00016-7](https://doi.org/10.1016/0969-8043(95)00016-7)
- [31] Tchen A., Greenstock C.L., Trivedi A. The use of sugar pellets in ESR dosimetry. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 1993, vol. 46, iss. 2, pp. 119–121. DOI: <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a081665>
- [32] Azorín J., Gutiérrez A., Muñoz E., et al. Correlation of ESR with lyoluminescence dosimetry using some sugars. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot.*, 1989, vol. 40, iss. 10-12, pp. 871–873. DOI: [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(89\)90009-9](https://doi.org/10.1016/0883-2889(89)90009-9)

[33] Yordanov N.D., Karakirova Y. EPR of gamma irradiated solid sucrose and UV spectra of its solution. An attempt for calibration of solid state/EPR dosimetry. *Radiat. Meas.*, 2007, vol. 42, iss. 3, pp. 347–351.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.10.004>

[34] Box H.C., Budzinski E.E. A variation of the alkoxy radical. *J. Chem. Phys.*, 1983, vol. 79, iss. 9, pp. 4142–4145. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.446363>

[35] Sagstuen E., Lund A., Awadelkarim O., et al. Free radicals in X-irradiated single crystals of sucrose: a reexamination. *J. Chem. Phys.*, 1986, vol. 90, iss. 22, pp. 5584–5588. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100280a022>

[36] Vanhaelewyn G., Sadlo J., Callens F., et al. A decomposition study of the EPR spectrum of irradiated sucrose. *Appl. Radiat. Isot.*, 2000, vol. 52, iss. 5, pp. 1221–1227.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(00\)000750](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)000750)

[37] De Cooman H., Pauwels E., Vrielinck H., et al. Radiation-induced defects in sucrose single crystals, revisited: a combined electron magnetic resonance and density functional theory study. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2008, vol. 69, iss. 5, pp. 1372–1383. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.09.033>

[38] De Cooman H., Pauwels E., Vrielinck H., et al. Oxidation and reduction products of X irradiation at 10 K in sucrose single crystals: radical identification by EPR, ENDOR, and DFT. *J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 114, iss. 1, pp. 666–674.

DOI: <https://doi.org/10.1021/jp909247z>

[39] Karunakaran C., Balamurugan M. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: Karunakaran C. (ed). *Spin Resonance Spectroscopy. Principles and Applications*. Elsevier, 2018, pp. 169–228.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813608-9.00004-6>

Medzhidov I.M. — Researcher, Laboratory of Nuclear Physics Research and Technology, Russian Institute of Radiology and Agroecology (Kievskoe shosse 1, korp. 1, Obninsk, Kaluga Region, 249032 Russian Federation).

Polyakova I.V. — Researcher, Laboratory of Microbiology, Russian Institute of Radiology and Agroecology (Kievskoe shosse 1, korp. 1, Obninsk, Kaluga Region, 249032 Russian Federation).

Gorbatov S.A. — Researcher, Laboratory of Nuclear Physics Research and Technology, Russian Institute of Radiology and Agroecology (Kievskoe shosse 1, korp. 1, Obninsk, Kaluga Region, 249032 Russian Federation).

Petrukhina D.I. — Cand. Sc. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of Nuclear Physics Research and Technology, Russian Institute of Radiology and Agroecology (Kievskoe shosse 1, korp. 1, Obninsk, Kaluga Region, 249032 Russian Federation).

Shishko V.I. — Researcher at the Laboratory of Nuclear Physics Research and Technology, Russian Institute of Radiology and Agroecology (Kievskoe shosse 1, korp. 1, Obninsk, Kaluga Region, 249032 Russian Federation).

Tkhorik O.V. — Researcher, Laboratory of Nuclear Physics Research and Technology, Russian Institute of Radiology and Agroecology (Kievskoe shosse 1, korp. 1, Obninsk, Kaluga Region, 249032 Russian Federation).

Kharlamov V.A. — Cand. Sc. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of Nuclear Physics Research and Technology, Russian Institute of Radiology and Agroecology (Kievskoe shosse 1, korp. 1, Obninsk, Kaluga Region, 249032 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Medzhidov I.M., Polyakova I.V., Gorbatov S.A., et al. EPR-study the decay kinetics of free radicals in irradiated sucrose. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 4 (109), pp. 141–158 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-4-141-158>