

Unikatowe cechy radiacyjnych technologii sterylizacji i higienizacji

Unique features of radiation sterilization and hygienization technologies

WOJCIECH GŁUSZEWSKI

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie

W 1929 r. Maria Skłodowska-Curie opublikowała tzw. krzywe radiacyjnej inaktywacji, czyli zależności między przeżywalnością bakterii a wielkością pochłoniętej dawki promieniowania. Eksperymentalnie udowodniła statystyczny charakter skutków oddziaływania promieniowania jonizującego na materię. Unikatowość sterylizacji radiacyjnej polega na tym, że wyładowanie wyrobów można prowadzić w krótkim czasie, dowolnej temperaturze (również ujemnej), całej objętości materiału, opakowaniach jednostkowym i zbiorczym jednocześnie. W odróżnieniu od tradycyjnych metod chemicznych (gazowych) w wyrobach nie pozostają szkodliwe zanieczyszczenia. Postępy w dziedzinie konstrukcji dużych źródeł promieniowania jonizującego, sprawiły, że techniki radiacyjne są obecnie powszechnie dostępne i ekonomicznie opłacalne. Promieniowania X, które w badaniach zastosowano po raz pierwszy wdrożono w praktyce najpóźniej. Spowodowane było to niskim współczynnikiem wydajności energetycznej akceleratorów elektronów i w konsekwencji wysokim kosztem promieniowania X (Bremsstrahlung). Pierwsza przemysłowa instalacja została uruchomiona w 2011 r. w Szwajcarii przez firmę Leoni. Udowodniono, że sposób konwersji wiązki elektronów (7 MeV, 560 kW) na promieniowanie hamowania jest korzystniejszy ekonomicznie od kobaltowych instalacji izotopowych promieniowania γ o aktywności powyżej 1,5 MCi. Promieniowanie jonizujące w instalacjach przemysłowych powoduje jedynie zmiany chemiczne. Nie można w ten sposób wywołać sztucznej promieniotwórczości. Nie należy więc mylić napromieniowania z promieniotwórczością. Prowadzi się badania mające na celu identyfikację napromieniowania (radiologicznie bezpiecznej) żywności i suplementów diety. Działania takie mają jedynie na celu zagwarantowanie konsumentom prawa do informacji o sposobie konserwacji. Wykorzystanie radiacyjnych technik do utrwalania produktów rolnych wymaga w przypadku każdego produktu spożywczego zezwoleń Głównego Inspektora Sanitarnego.

Słowa kluczowe: radiacyjna sterylizacja, higienizacja, konserwacja żywności, promieniowanie jonizujące

In 1929 Maria Skłodowska-Curie published the so-called radiation inactivation curves, i.e. the relationship between the survival rate of bacteria and the amount of radiation dose absorbed. Through experimentation she proved the statistical nature of the effects of ionizing radiation on matter. The uniqueness of radiation is that sterilization of products can be carried out in a short time, at any temperature (also negative), and the entire volume of the material, unit and collective packaging can be sterilized at the same time. Contrary to traditional chemical (gas) methods, the products do not contain harmful contaminants. Advances in the construction of large ionizing radiation sources have made radiation techniques widely available and economically viable. X-rays, which were used in the tests for the first time, were the last to be implemented in practice. This was due to the low energy efficiency factor of the electron accelerators and, consequently, the high cost of X-rays (German: Bremsstrahlung). The first industrial installation was commissioned in 2011 in Switzerland by the Leoni company. It has been proven that the method of converting the electron beam (7 MeV, 560 kW) into braking radiation is more economically advantageous than cobalt isotope γ radiation installations with activity above 1.5 MCi. Ionizing radiation in industrial installations only causes chemical changes. Artificial radioactivity cannot be induced in this way. Therefore, radiation should not be confused with radioactivity. Research is conducted to identify the irradiation of (radiologically safe) food and dietary supplements. Such measures are only intended to guarantee consumers the right to information about the maintenance method. The use of radiation techniques to preserve agricultural produce requires the permits of the Chief Sanitary Inspector for each food product.

Key words: radiation sterilization, hygienization, food preservation, ionizing radiation

© Hygeia Public Health 2021, 56(1): 24-30

www.h-ph.pl

Nadstawo: 21.10.2020

Zakwalifikowano do druku: 15.03.2021

Adres do korespondencji / Address for correspondence

dr chem. Wojciech Głuszewski
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
tel. 22 504 12 88, e-mail: w.gluszewski@ichtj.waw.pl

Badania Marii Skłodowskiej-Curie nad oddziaływaniem promieniowania jonizującego na materię dały początek chemii radiacyjnej i doprowadziły po wielu latach do zastosowania zjawisk, procesów i technik radiacyjnych m.in. w rolnictwie, ochronie zdrowia i środowiska [1]. Praca pt. *Sur l'étude des*

couebes de probabilité relatives a location des radon X sur les bacteria (autorka podpisała ją Madam Curie, żona Piotra) stworzyła podstawy współczesnych technik radiacyjnej sterylizacji: wyrobów medycznych, przeszczepów, farmaceutyków i kosmetyków oraz higienizacji ziół, przypraw ziołowych, suszonych

grzybów suplementów diety i żywności [2]. Uczona podsumowała w artykule doświadczenia z okresu I wojny światowej, kiedy to z córką przygotowywały ampułki z radonem, wykorzystywane następnie do wyjaławiania ran. Ścisłej mówiąc użyteczna była emisja promieniowania beta (β) i gamma (γ) z produktów rozpadu radonu. W latach 30. XX w. ze względu na brak źródeł promieniowania o dużej mocy pomysł wykorzystania promieniowania jonizującego do masowego wyjaławiania nie miał praktycznego znaczenia. Po za tym ówczesny sprzęt medyczny wygodnie i tanio sterylizowano termicznie. W 1956 r. po raz pierwszy za pomocą wiązki elektronów (2 MeV) akceleratora Van de Graaff'a wyjaławiano szwy chirurgiczne. Idea tzw. radiacyjnej zimnej sterylizacji została zrealizowana dopiero, gdy dzięki postępowi w chemii i technologii polimerów upowszechniły się tanie, nieodporne na wysokie temperatury wyroby medyczne jednorazowego użytku [3]. Przyczyniło się to w znacznym stopniu do wyeliminowania wielu, niestety nadal groźnych, chorób zakaźnych. Poszukiwania odpornych na działanie promieniowania jonizującego tworzy sztucznych dały początek chemii radiacyjnej polimerów. Przemysłowe zastosowania znalazły głównie promieniowania gamma (γ) i wiązki elektronów (*Electron Beam* – EB) przyspieszane w akceleratorach [4].

Maria Skłodowska – Curie zauważyła również, że promieniowanie alfa (α) emitowane przez sole radu powoduje wydzielanie wodoru i tlenu z wody. Zjawisko to przez analogię do elektrolizy nazwała radiolizą. Termin przyjął się w nauce, chociaż zmienił z czasem znaczenie. Współcześnie radioliza – to ogół procesów chemicznych wywołanych działaniem promieniowania jonizującego na materię. Zamiast mówić o skutkach działania, np. wiązki elektronów na polimery możemy krótko powiedzieć o radiolizie polimerów. Promieniowanie jonizujące definiuje się obecnie jako promieniowania składające się z cząstek bezpośrednio lub pośrednio jonizujących albo z obu rodzajów tych cząstek lub fal elektromagnetycznych o długości do 100 nm (powyżej 12,4 eV) [5].

W praktyce przemysłowej i medycznej źródłami promieniowania γ są najczęściej urządzenia z radioaktywnymi izotopami kobaltu (Co) lub cezu (Cs). Dla formalności należy wyjaśnić, że ^{60}Co (okres półrozpadu 5,3 lat) jest β promieniotwórczy. Praktyczne znaczenie ma natomiast promieniowanie elektromagnetyczne γ o energiach 1,17 i 1,33 MeV emitowane przez nietrwały produkt jego rozpadu, wzbudzone jądra $^{60}\text{Ni}^*$. Sporadycznie stosuje się również ^{137}Cs , który występuje w równowadze promieniotwórczej ze swoim produktem rozpadu, $^{137}\text{Ba}^*$. Emitują one promieniowanie β o energii 0,512 MeV i γ o energii 0,662 MeV. Ograniczenia w wykorzystaniu ^{137}Cs , mimo stosunkowo długiego okresu półrozpadu (30,1 lat) wynikają z łatwej rozpuszczalności soli

tego pierwiastka, co stwarza potencjalne zagrożenie w przypadku zawilgocenia instalacji albo dostania się związków cezu w niepowołane ręce [6].

Akceleratory w technologiach radiacyjnych zaczęto wykorzystywać w latach 50. XX w. Prowadzono jednocześnie intensywne badania nad nowymi sposobami przyspieszania elektronów. Kluczowymi były dwa parametry: 1. energia elektronów, która limituje zasięg oraz 2. moc wiązki wyznaczająca wydajność procesu. Aktualnymi trendami są: 1. akceleratory o mocy wiązki sięgającej MW oraz 2. zwarte urządzenia charakteryzujące się niską energią elektronów przeznaczone do obróbki powierzchniowej. Nadal aktualne są tematy podniesienia sprawności elektrycznej akceleratorów, obniżenia ich ceny oraz zwiększenia niezawodności. Współcześnie obróbka radiacyjna ma charakter rutynowy. Szersza analiza źródeł promieniowania różnego typu wykracza poza zakres publikacji. Uwagę zwrócę jedynie na przemysłowe zastosowania promieniowania hamowania do sterylizacji i wykorzystanie wiązki elektronów o niskiej energii do konserwacji żywności [7, 8].

Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią

Promieniowaniem jonizującym są wszystkie rodzaje promieniowań, które wywołują oderwanie przynajmniej jednego elektronu od atomu, cząsteczki lub struktury krystalicznej. Promieniowanie jonizujące bezpośrednio to obiekty posiadające ładunek elektryczny (elektrony, pozytony, cząstki α , protony, jony). Promieniowania jonizujące składające się z obiektów bez ładunku elektrycznego (γ , X, neutrony) jonizują materię w sposób pośredni. Pierwotnym efektem działania promieniowania jonizującego jest pojawienie się elektronów (e^-) i dziur (P^+). Mogą one wtórnie rekombinować z utworzeniem wzbudzonej cząsteczki, np. polimeru (P^*) lub też ulec stabilizacji w pułapkach fizycznych bądź chemicznych. Charakter procesów następczych zależy w sposób zasadniczy od rodzaju materii. Tak, więc początkowe procesy chemiczne indukowane radiacyjnie mają charakter jonowy i biorą w nich udział dziury i wychwytywane w pułapkach energetycznych materiału elektrony. Mimo zasadniczej różnicy między różnymi rodzajami promieniowań jonizujących skutki ich oddziaływania na materię są podobne. Niemal cała energia jest przekazywana przez wtórne elektrony. Wiązka elektronów wybija je poprzez oddziaływania elektrostatyczne, a promieniowania elektromagnetyczne (γ i hamowania) w wyniku efektu fotoelektrycznego i zjawisk Comptona. Promieniowania pozbawione ładunku (γ , X) łatwiej penetrują materiał i dlatego mają większy zasięg. Technologie akceleratorów pozwalają za to uzyskać znacznie większą moc dawki. Typowe źródło promieniowania γ , to moc nie większa niż 10 kG/h,

gdy tymczasem akcelerator elektronów o mocy elektrycznej 10 kW pozwala osiągnąć moc dawki rzędu 14000 kGy/h. Decyzja o zastosowaniu do sterylizacji promieniowania γ lub szybkich elektronów jest oparta głównie na wymaganiach dotyczących współczynnika jednorodności dawki. W przypadku małych opakowań produktów o ograniczonej gęstości preferowaną technologią jest wiązka elektronów, ponieważ jest ona szybsza i bardziej wydajna. Gdy wysterylizować trzeba produkty o zbyt dużej gęstości lub niejednorodnej gęstości do osiągnięcia założonej jednorodności nadaje się promieniowanie γ [9].

Statystyczny charakter radiolizy

Punktem wyjścia w chemii radiacyjnej jest zrozumienie niehomogeniczności oddziaływania promieniowania jonizującego z materią. Jak podano wcześniej, promieniowania jonizujące wybijają w materiale wtórne kaskady elektronów. Pierwsze generacje elektronów wywołują pojedyncze jonizacje w stosunkowo dużych odległościach (rzędu 10 tys. atomów), nazywane 'gniazdami jednojonizacyjnymi'. W miarę jak elektrony ulegają energetycznej degradacji, odległości między jonizacjami zaczynają się zmniejszać. W efekcie najwolniejsze elektrony, kończące bieg, deponują lokalnie tak dużo energii, że stwarza to nową sytuację z punktu widzenia zachodzących w materiale procesów chemicznych. Zjawisko przekazywania energii przez elektrony o dużym liniowym współczynniku przenoszenia energii (*Linear Energy Transfer* – LET) opisywane jest za pomocą 'gniazda wielojonizacyjnego'. W napromieniowanej próbce uzyskujemy, więc widma uszkodzeń radiacyjnych o różnej charakterystyce. Stąd różnorodność procesów chemicznych mogących przebiegać w następstwie zjawisk pierwotnych jest bardzo duża. W analizie skutków działania promieniowania należy brać pod uwagę również 20% energii przekazanej w gniazdach wielojonizacyjnych. Produkty gniazd wielo- i jednojonizacyjnych różnią się w zasadniczy sposób. W pierwszym przypadku dochodzi do przerwania łańcucha i powstania produktów małowcząsteczkowych, w drugim do oderwania najczęściej atomu wodoru (wytworzenia wolnego rodnika), po ewentualnym przemieszczeniu pierwotnego efektu (dziury lub stanu wzbudzonego) [10].

Skoro zjawiska radiacyjne mają charakter statystyczny, to krzywe inaktywacji można opisać korzystając z rachunku prawdopodobieństwa. Liczba gniazd jonizacyjnych, o różnej ilości energii jest wprost proporcjonalna do dawki pochłoniętego promieniowania. W przypadku sterylizacji tarczą, w której należy umieścić gniazda jonizacji, są komórki drobnoustrojów. Iloczyn prawdopodobieństwa zdeponowania odpowiedniej energii w obrębie komórki i prawdopodobieństwa znalezienia w tej komórce organów istotnych dla jej funkcji życiowych pozwala uzyskać zależność

przeżywalności bakterii od dawki promieniowania, czyli krzywą inaktywacji opisaną funkcją wykładniczą: $N = N_0 e^{(-kD)}$, w której N – liczba bakterii, które przeżyły obróbkę radiacyjną materiału w stosunku do początkowej ich liczby oznaczonej, jako N_0 . Jednostką dawki pochłoniętej promieniowania jest Gy (Grej) definiowany, jako stosunek energii przekazanej do materiału do jego masy. Nazwa pochodzi od nazwiska brytyjskiego badacza promieniowania Louisa Harolda Graya. Wymiarem fizycznym Gy jest J/kg [11].

Na statystyczny charakter zjawisk radiacyjnych zwraca również uwagę cytowana praca Marii Skłodowskiej-Curie. Z przebiegu radiacyjnych krzywych inaktywacji otrzymanych eksperymentalnie przez uczoną wynikało, że wydajność sterylizacji radiacyjnej jest znacznie większa na początku procesu wyjaławiania. Obecnie można to wyjaśnić tym, że gdy komórek jest dużo, łatwiej je trafić gniazdem jonizacji. Ostatnich, już nielicznych bakterii, pozbyć się jest znacznie trudniej i wymaga to sumarycznie większych dawek [12].

Wielkość dawki sterylizującej zależy od początkowej liczby patogenów (pierwotnego zanieczyszczenia materiału). W większości przypadków dawkę sterylizacyjną ustala się na poziomie 25 kGy (25000 J/kg). Można ją ewentualnie obniżyć, np. do poziomu 15 kGy na podstawie badań bakteriologicznych. Licząc średnio na masę wyrobu 25 kJ/kg, to niewiele energii. Dla porównania do podgrzania kilograma wody o 1°C potrzeba 4190 J. Tak więc efekt jałowości w technikach radiacyjnych otrzymujemy energią, która mogłaby podgrzać wodę jedynie o 6°C. Fenomen ten tłumaczy się tym, że liczba gniazd jonizacji w stosunku do liczby atomów, np. w polimerze jest niewielka. Mimo, że średnia energia na masę materiału jest mała, to jednak lokalnie w gnieździe jonizacji jest kilka tysięcy razy większa. W jego obrębie powstają więc warunki ekstremalne z punktu widzenia klasycznej chemii. Oczywiście, aby pozbyć się patogenu nie musimy dotrzeć do wszystkich jego atomów. Wystarczy odpowiednią ilość energii zdeponować w istotnym dla funkcji życiowych komórki miejscu. Wynika z tego, że jeżeli chcemy się pozbyć znacznie mniejszych w porównaniu z bakterią wirusów musimy zastosować większe dawki promieniowania, zwykle powyżej 35 kGy [13].

W walce z grzybami, pleśniami i insektami dawki są mniejsze od 0,5 do 3 kGy dla dezynsekcji i do 10 kGy przy higienizacji. Duża rozpiętość dawek przy dezynsekcji wynika z różnych strategii postępowania. Dawka 0,5 kGy wystarcza do dezaktywacji jaj i spowodowania bezpłodności postaci dorosłej owadów. Osłabione larwy żyją jeszcze jakiś czas, ale owad się już nie rozmnaża. Całkowite pozbycie się insektów jest w tym przypadku odłożone w czasie. Jeżeli chcemy uzyskać efekt letalny natychmiast stosuje się dawki kilka razy większe [14].

Promieniowanie hamowania

Zarządzanie dużymi źródłami promieniowania γ jest coraz trudniejsze. Przykładowo w związku z zagrożeniem terrorystycznym przepisy w zakresie bezpieczeństwa pracowników i transportu radioaktywnego kobaltu stają się bardziej rygorystyczne. Rośnie również stale cena ^{60}Co . Dodatkowo lokalne władze zwykle bardzo niechętnie patrzą na instalacje z radioizotopami. Z drugiej strony klienci oczekują coraz częściej usługi sterylizacji całych palet wyrobów. Wszystkie te czynniki zainicjowały prace nad wykorzystaniem przenikliwego promieniowania hamowania, jako alternatywy dla sterylizacji promieniowaniem γ . Natura obu rodzajów promieniowań jest podobna. Są to promieniowania elektromagnetyczne o wysokiej energii. W efekcie stacja sterylizacji uniezależnia się od ^{60}Co i może elastycznie regulować moc instalacji w zależności od zapotrzebowania na usługi sterylizacji. Unika się również przestojów związanych koniecznością uzupełniania co kilka lat radioizotopu. Mimo, że pierwsze badania nad wpływem promieniowania jonizującego na bakterie były prowadzone przy użyciu promieniowania X, to elektromagnetyczne promieniowania hamowania zostały zastosowane na skalę przemysłową najpóźniej. W literaturze można znaleźć wiele definicji promieniowania rentgenowskiego, które starają się jednocześnie opisać jego właściwości i sposób otrzymywania. Promieniowaniem rentgenowskim są również promieniowania o widmie dyskretnym powstające w wyniku przeskoku elektronów między powłokami atomu. Mówiąc o promieniowaniu hamowania mamy więc na myśli jedynie widmo ciągłe promieniowania elektromagnetycznego powstające podczas hamowania cząstki obdarzonej ładunkiem elektrycznym. W praktyce wiązką elektronów przyspieszoną w akceleratorze bombarduje się tarcze wykonane z ciężkich metali. Wydajność konwersji energii elektronów na promieniowanie elektromagnetyczne jest w praktyce stosunkowo niewielka. Rośnie ona, co prawda z energią elektronów i gęstością napromieniowanego materiału, ale nie można zwiększać energii elektronów dowolnie, gdyż wtórne wysokoenergetyczne promieniowania elektromagnetyczne powodują reakcje fotojądrowe (powstanie radionuklidów). Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej (*International Atomic Energy Agency* – IAEA) ograniczyła formalnie energię przemysłowych wiązek elektronów do 10 MeV [15].

Wysokoenergetyczne fotony hamowania koncentrują się w kierunku padających na materiał elektronów. Powoduje to, że instalacje radiacyjne stają się bardziej kompaktowe niż urządzenie izotopowe o podobnej przepustowości i mają znacznie większy zasięg oraz wydajność przekazywania energii do napromieniowanych materiałów. Przełomowym dla praktycznego wykorzystania promieniowania hamowania było wdrożenie w Belgii opatentowanego we Francji

akceleratora typu Rhodotron. Nazwa pochodzi od sposobu przyspieszania elektronów poprzez wielokrotne (dzięki zawracaniu przez system elektromagnesów) przechodzenie ich przez odcinek linii koncentrycznej w kształcie ósemki [16].

Radiacyjna konserwacja żywności

Unikatowość radiacyjnych technik konserwacji produktów żywnościowych polega na tym, że przemianom chemicznym ulega jedynie niewielka część produktu w obrębie stosunkowo nielicznych gniazd jonizacji. Obróbkę radiacyjną stosuje się w celu: zniszczenia mikroorganizmów (wirusów, bakterii) lub owadów, zapobieganiu kiełkowaniu ziemniaków, cebuli i czosnku, spowolnieniu dojrzewania i starzenia się owoców oraz warzyw, przedłużeniu okresu przydatności do spożycia i zapobieganiu chorobom przenoszonym przez żywność w mięsie, drobiu i owocach morza. Zmiany są tak niewielkie, że nie powodują istotnej modyfikacji smaku, zapachu i wyglądu dużej grupy produktów spożywczych, np. ziół i przypraw ziołowych. Obróbkę żywności za pomocą promieniowania jonizującego zaaprobowali: WHO, Organizacja Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (*Food and Agriculture Organization of the United Nations* – FAO) oraz IAEA. Należy podkreślić, że jego użycie jest ograniczone, ale dozwolone w wielu krajach. Kwestie te reguluje Dyrektywa 1999/3/WE (Wdrażanie – unijny wykaz napromieniowanej żywności i składników żywności) [17].

Aby zidentyfikować obrabianą radiacyjnie żywność należy zastosować bardzo wyrafinowane metody analityczne oparte zwykle na pomiarach elektronowego rezonansu paramagnetycznego (*Electron Paramagnetic Resonance* – EPR) i termo- i fotoluminescencji [18]. Powszechnie stosowane do higienizacji przypraw ziołowych metody termiczne (z użyciem pary wodnej) powodują znacznie większe zmiany właściwości produktów. W zasadzie powinno się poszukiwać wyrobów konserwowanych radiacyjnie, jako zamienników wyrobów konserwowanych parą wodną. Trudno jednak na polskim rynku znaleźć produkty oznaczone sympatyczną zieloną radurą (ryc. 1).

W praktyce producenci obawiają się, że napromieniowanie będzie mylone z promieniotwórczością i konsumenci zrezygnują z zakupu. Co nie znaczy, że konserwowanych radiacyjnie produktów spożywczych nie ma w sprzedaży. Wytwórcy „zapominają” po prostu ją oznaczyć. Paradoks polega na tym, że te wszystkie stosunkowo kosztowne zabiegi, do których nie chcą się niekiedy przyznać, wykonują w trosce o zdrowie klientów. Konsument ma jednak prawo wyboru i może błędnie ocenić starania wytwórcy. Państwowa Inspekcja Sanitarna (PIS) ściga (kontroluje) nie tyle napromieniowaną żywność, a jej napromieniowanie. Subtelność



Ryc. 1. Najczęściej zielony, międzynarodowy symbol używany do oznaczania żywności utrwalonej radiacyjnie [19]

Fig. 1. The most common green, international symbol used to denote radiation preserved foods [19]

polega na tym, że obrabiana radiacyjnie żywność jest bezpieczna i pod pewnym względem nawet lepsza od tradycyjnej, ale napromieniowanie, (które zwykle myłone jest z promieniotwórczością) musi być zaznaczone na opakowaniu. Tak więc np. producenci kawy mogą zostać ukarani nie za to, że sprzedają konserwowaną radiacyjnie kawę tylko, że nie nakleili na opakowaniu odpowiedniej informacji. Nawiasem mówiąc kupując towar hurtowo za granicą często nie wiadomo, czy był on traktowany promieniowaniem jonizującym. Duże koncerny spożywcze, mają własne laboratoria, które badają pod tym kątem każdą nową partię komponentów wyrobów (np. papryki lub pieprzu) [20].

Przepisy UE zezwalają jedynie na radiacyjną dekontaminację przypraw suchych, w tym suszonych ziół aromatycznych oraz przypraw korzennych i warzywnych. Zgodnie z prawem każdy kraj członkowski dysponuje własnym wykazem środków spożywczych, które można poddać działaniu promieniowania jonizującego. Również w Polsce minister zdrowia podpisał rozporządzenie w sprawie warunków napromieniania środków spożywczych, dozwolonych substancji dodatkowych lub innych składników żywności, które mogą być poddane działaniu promieniowania jonizującego, ich wykazów, maksymalnych dawek napromieniowania oraz wymagań w zakresie znakowania i wprowadzania do obrotu. W praktyce oznacza to, że w danym kraju można radiacyjnie konserwować wybrane (dopuszczone) produkty spożywcze, ale nie można ich eksportować do krajów UE [21].

Niskoenergetyczne wiązki elektronów

Zastosowanie elektronów o energii do 10 MeV pozwala napromieniowywać żywność w całej objętości. Jednak często mikroorganizmy zasiedlające produkty spożywcze takie, jak: przyprawy, orzechy czy świeże owoce to bakterie zarodnikujące *Bacillus* i *Clostridium* [22]. Pochodzą one ze środowiska roślinnego, głównie powietrza, wody i gleby lub dostają się, jako zanieczyszczenia krzyżowe podczas przechowywania i przetwarzania. Dlatego większość mikroorganizmów może przebywać tylko na ograniczonych głębokościach pod powierzchnią produktów spożywczych i dlatego nie ma potrzeby poddawać obróbce radiacyjnej i towa-

rzyszącej temu modyfikacji całej ich objętości. Można zatem zmniejszyć energię elektronów do ok. 300 eV, aby penetracji podlegały jedynie setki mikrometrów materiału. Skuteczność wiązek elektronów o niskiej energii w hamowaniu wzrostu drobnoustrojów została potwierdzona w badaniach *in vitro*. Zaletą tego procesu, oprócz mniejszego wpływu na składniki żywności jest to, że niskoenergetyczne elektrony nie wymagają grubych osłon w ochronie radiologicznej. Dlatego zabiegi konserwacji można prowadzić u producenta produktów spożywczych i rolniczych. Nie ma potrzeby transportu wyrobów do stacji radiacyjnej konserwacji płodów rolnych.

Unikatowość radiacyjnej sterylizacji

Techniki radiacyjne posiadają kilka unikatowych zalet, które powodują, że opłaca się budować kosztowne źródła promieniowania jonizującego. Głównym konkurentem w zakresie wyjaławiania są metody gazowe, stosujące od lat 40. XX w. tlenek etylenu (*Ethylene oxide* – EtO). W ten sposób wyjawia się jednak jedynie powierzchnię materiału. Jeżeli chcemy wyjałowić całą objętość, np. przeszczepu – powszechnie stosuje się w tym celu promieniowanie jonizujące. Metody gazowe są czasochłonne i wymagają wietrzenia wyrobów. Całkowite usunięcie EtO z niektórych produktów nie jest fizycznie możliwe. Dodatkowo EtO w kontakcie z wodą tworzy glikol etylenowy, a w obecności związków chloru – etylenochlorohydrynę (2-Chloroetanol). Ponieważ są to ciecze o wysokiej temperaturze wrzenia, nie mogą odparować i wydyfundować ze sterylizowanego opakowania. Metoda gazowa nie jest zalecana dla wyjaławiania niektórych materiałów, m.in. wspomnianych przeszczepów [23].

Metody radiacyjne pozwalają wyjawiać wyroby w krótkim (źródła γ) albo bardzo krótkim czasie (wiązki elektronów). W przypadku technologii akceleratorowych czas przebywania produktu pod skanerem elektronów to kilka sekund. Wdrożenie do sterylizacji radiacyjnej każdego wyrobu wymaga wykonania badań materiałowych. Obecnie posiadamy już dużą wiedzę na temat odporności radiacyjnej materiałów, w szczególności tworzyw polimerowych [24]. Stosowane są jednak stale nowe tworzywa sztuczne i dlatego prowadzi się badania ich radiolizy [25].

Sterylizacja wyrobów biodegradowalnych

Warto jeszcze raz podkreślić, że promieniowanie jonizujące pozwala wyjaławiać wyrób w dowolnej temperaturze w całej objętości materiału. Z tych powodów sterylizacja radiacyjna jest niezastąpiona w przypadku implantów chirurgicznych i przeszczepów [26].

Do niedawna badano materiały głównie z punktu widzenia poprawy ich radiacyjnej odporności. Priorytet zmieniły się z chwilą wykorzystania w inżynierii tkankowej i genetycznej polimerów biodegradowal-

nych [27]. Obok biotolerancji, materiały do zastosowań wewnątrzustrojowych powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi i technologicznymi. Znajomość wszystkich ww. wymagań jest podstawą poszukiwań sposobów modyfikacji i sterylizacji tworzyw polimerowych do produkcji implantów o różnym czasie degradacji. Kontrolowany proces degradacji wszczepianego materiału do żywego organizmu jest jednym z ważnych zagadnień, nad którym prowadzone są obecnie badania. Zmiany właściwości powierzchni polimerów mają również znaczenie z punktu widzenia, np. hodowli komórkowych [28].

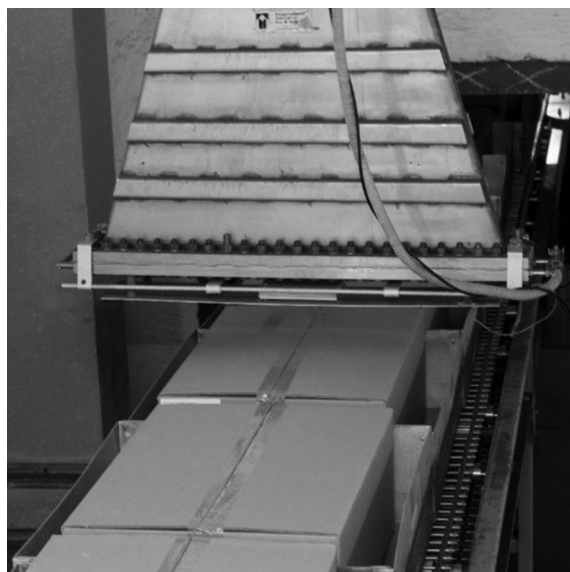
Jako przykład wymieniam nasze prace nad radiolizą biodegradowalnych pianek polimerowych typu polilaktyd/polikaprolakton (PLA/PCL) wykorzystywanych dla celów medycznych. Temat jest interesujący zarówno z punktu widzenia celowej modyfikacji właściwości materiału (sieciowanie, zmiana właściwości powierzchniowych, kontrola zjawiska degradacji), jak i niekiedy niepożądanych zmian zachodzących w wyniku radiacyjnej sterylizacji. W badaniach starzeniowych opisano procesy postradiacyjnego utleniania pianek otrzymanych z materiałów o składzie PLA/PCL/porofo: 100/0/0; 96/0/4; 91/5/4; 86/10/4; 81/15/4. Zastosowano dwie skrajne moce dawek γ (3,0 kGy/h) i EB (14000 kGy/h). Do badań procesów postradiacyjnego utleniania materiałów PLA/PCL zastosowano chromatografię gazową (*Gas Chromatography* – GC). Porównano objętości tlenu pochłoniętego ($\mu\text{l/g}$) przez próbki napromieniowane dawką 30 kGy i nienapromieniowane w czasie 30 dni starzenia. Oszacowano w ten sposób, że wydajność oksydegradacji w wyniku obróbki radiacyjnej wzrasta od 1,3 do 2,2 razy [29]:

Skład (PLA, PCL, środek spieniający) /Composition (PLA, PCL foaming agent) [%]	Próbki napromieniowane /Irradiated samples	Próbki nienapromieniowane /Non-irradiated samples
100/0/0	60,6	26,5
96/0/4	40,6	26,7
91/5/4	50,5	39,2
86/10/4	62,6	47,6
81/15/4	74,4	45,1

Praktyczne wykorzystanie tych zjawisk do celowej modyfikacji szybkości biodegradacji wymaga dalszych badań.

Podsumowanie

Temat sterylizacji radiacyjnej jest stale aktualny w związku z postępem w dziedzinach: konstrukcji dużych źródeł promieniowania jonizującego, chemii i technologii polimerów oraz inżynierii biomateriałów [30]. Badania radiolizy nowych materiałów są istotne z punktu widzenia konstrukcji wyrobów medycznych.



Ryc. 2. Radiacyjnie sterylizowane kartony ze sprzętem medycznym pod skanerem wiązki elektronów akceleratora Elektronika 10/10 w IChTJ [fotografia własna]

Fig. 2. Radiation sterilized cardboard boxes with medical equipment under the Elektronika 10/10 accelerator electron beam scanner at INCT [own photography]

Analiza wyników tych prac pozwala uniknąć sytuacji, kiedy po zaprojektowaniu i wykonaniu, np. implantu okazuje się, że sterylizacja radiacyjna może zmienić jego właściwości. Warto, więc zawsze wcześniej skorzystać z konsultacji chemików radiacyjnych. Można na koniec dodać, że w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie (IChTJ) działa przemysłowa Stacja Radiacyjnej Sterylizacji Sprzętu Medycznego i Przeszczepów (SSR), która jako jedyna w kraju wykonuje usługi wyjaławiania wysokoenergetycznymi elektronami. W ramach IChTJ działa również Stacja Radiacyjnego Utrwalania Płodów Rolnych, która jest wpisana na listę SANCO/D/3/JLDF/LA D (2004) zatwierdzonych przez UE listę stacji wykorzystujących promieniowanie jonizujące do obróbki żywności i jej składników zgodnie z artykułem 7(4) Dyrektywy 1999/2/EC. Usługi oferuje także Samodzielne Laboratorium Identyfikacji Napromieniowania Żywności, Krajowe Laboratorium Referencyjne nr 5 przy Ministrze Zdrowia RP. Laboratorium powstało w 1994 r., umożliwiając badanie w Polsce żywności w celu ustalenia, czy była, czy nie była technologicznie napromieniowana. Obecnie identyfikacją napromieniowania żywności zajmują się również laboratoria Wojewódzkich Stacji Sanitarно-Epidemiologicznych (WSSE).

Źródło finansowania: Coordinated Research Project IAEA 24388 pt. Radiation Effect on Polymer Materials Commonly Used in Medical Devices

Konflikt interesów: Autorzy deklarują brak konfliktu interesów.

Piśmiennictwo / References

1. Głuszewski W, Zagórski ZP, Tran QK, Cortella L. Maria Skłodowska Curie – the precursor of radiation sterilization methods. *Anal Bioanal Chem* 2011, 400: 1577-1582.
2. Curie M. Sur l'étude des courbes de probabilité relatives à la location des radon X sur les bactéries. *Compte rendu* 1929, 198: 102-106.
3. Zagórski Z. Sterylizacja radiacyjna z elementami chemii radiacyjnej i badań radiacyjnych. IChTJ, Warszawa 2007.
4. Zimek Z. Aktualne możliwości stosowania obróbki radiacyjnej w Polsce i jej perspektywy. Innowacje dla energii i nie tylko. [w:] Zaawansowane materiały polimerowe dla energetyki i innych dziedzin wspomagane technologiami radiacyjnymi. Szkolenie w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej, 18.10.2018 r. Ministerstwo Energii, Warszawa 2018: 95-105.
5. Prawo atomowe (Dz.U. 2001 nr 3 poz. 18 z późn. zm.).
6. Kałuska I, Stuglik Z. Radiacyjna sterylizacja sprzętu medycznego. Raporty IChTJ, seria B nr 9/96. IChTJ, Warszawa 1996.
7. Zimek Z. Akceleratory elektronów stosowane w technice radiacyjnej (niezawodność, aspekty ekonomiczne). *Postech Jądrowej* 2017, 60(1): 12-19.
8. Gryczka U, Madureira J, Cabo Verde S, et al. Determination of pepper microbial contamination for low energy e-beam irradiation. *Food Microbiol* 2021, 98(11): 103782.
9. Głuszewski W. Higienizacja i sterylizacja radiacyjna. *Hygeia* 2004, 28: 77-81.
10. Głuszewski W. Zjawiska ochronne w chemii radiacyjnej polipropylenu. Praca doktorska, Zakład Chemii i Techniki Radiacyjnej IChTJ, Warszawa 2007.
11. Sekiya M, Yamasaki M. Louis Harold Gray (November 10, 1905 – July 9, 1965): a pioneer in radiobiology. *Radiol Phys Technol* 2017, 10(1): 2-7.
12. Rzepna M. Wyznaczanie dawki sterylizacyjnej. [w:] XV Szkoła sterylizacji i mikrobiologicznej dekontaminacji radiacyjnej. Rozdział 5. Warszawa 17-18.10.2019 r. IChTJ, Warszawa 2019: 24-35.
13. Kamiński A, Gut G. Sterylizacja przeszczepów tkankowych i ich zastosowanie. [w:] XV Szkoła sterylizacji i mikrobiologicznej dekontaminacji radiacyjnej. Rozdział 9. Warszawa 17-18.10.2019 r. IChTJ, Warszawa 2019: 41-48.
14. IAEA. Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation. Radiation Technology Series No. 6. IAEA, Vienna 2017.
15. Norma ISO 11137 „Sterilization of Health Care Products – Requirements for Validation nad Routine Control - Radiation Sterilization”, 1995.
16. Chmielewski AG. Worldwide developments in the field of radiation processing of materials in the dawn of 21st century. *Nukleonika* 2006, 51(Suppl 1): S3-S9.
17. Migdał W, Gryczka U. Radiacyjna metoda higienizacji i utrwalania żywności. *Postech Jądrowej* 2013, 59(1): 8-14.
18. Lewandowska H, Jakubczak A, Świśłocka R i wsp. Zastosowanie metod analitycznych w wykrywaniu napromieniowania żywności. *Przegląd najnowszych metod w świetle regulacji unijnych*. *ABiD* 2012, 17(2): 79-85.
19. Komisja Kodeksu Żywnościowego. Codex Alimentarius. FAO/FHO 2001.
20. Guzik G. Wykrywanie żywności napromieniowanej. [w:] XV Szkoła sterylizacji i mikrobiologicznej dekontaminacji radiacyjnej. Rozdział 16. Warszawa 17-18.10.2019 r. IChTJ, Warszawa 2019: 84-87.
21. Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz.U. 2020 poz. 2021 – rozdział 5: Napromienianie żywności promieniowaniem jonizującym).
22. Gryczka U, Kameya H, Kimura K, et al. Efficacy of low energy electron beam on microbial decontamination of spices. *Radiat Phys Chem* 2020, 170: 108662.
23. Zagórski ZP, Głuszewski W. Modyfikacja własności polimerów w procesie sterylizacji radiacyjnej. Przeszczep w walce z kalectwem. *AM*, Warszawa 2004: 349-357.
24. Głuszewski W, Zagórski ZP, Przybytniak G, Zimek Z. Modyfikacja radiacyjna polimerów. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* 2014, 4: 38-40.
25. Głuszewski W. Radiacyjna modyfikacja tworzyw polimerowych stosowanych w medycynie. *Inżynier i Fizyk Medyczny* 2020, 9(3): 163-167.
26. Głuszewski W, Zagórski ZP. Sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych. *Współcz Onkol* 2003, 10(7): 787-790.
27. Głuszewski W, Htwe MM. Radiacyjna sterylizacja wyrobów medycznych. Radiacyjna polimeryzacja i modyfikacja polimerów. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* 2020, 1: 58-59.
28. Głuszewski W, Cieśla K, Rzepna M. Sterylizacja i modyfikacja polimerów za pomocą promieniowania jonizującego. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* 2020, 5: 88-92.
29. Głuszewski W. Radioliza biodegradowalnych pianek PLA/PCL. *Postech Jądrowej* 2019, 62(2): 33-35.
30. Zimek Z, Przybytniak G, Walo M, Głuszewski W. Zaawansowane materiały polimerowe dla energetyki. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* 2018, 6: 38-39.