



Unikatowe cechy radiacyjnej sterylizacji i higienizacji

Unique characteristics of radiation sterilization and hygienization

Wojciech Głuszewski

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, tel. +48 22 504 12 88, e-mail: w.gluszewski@ichtj.waw.pl

Wprowadzenie

Opublikowana przez Marię Skłodowską-Curie w 1929 roku praca na temat wpływu promieniowania X na bakterie stworzyła podstawy współczesnych technik radiacyjnej sterylizacji: wyrobów medycznych, przeszczepów, farmaceutyków i kosmetyków oraz higienizacji: ziół, przypraw ziołowych, suszonych grzybów i żywności [1]. W latach 30. ubiegłego wieku pomysł wykorzystania promieniowania jonizującego do masowego wyjawiania nie miał praktycznego znaczenia. Wygodniejsze i tańsze były (podobnie jak dzisiaj) metody termiczne. W roku 1956 po raz

pierwszy za pomocą akceleratora Van de Graaffa (o energii elektronów 2 MeV) wyjaławiano szwy chirurgiczne. Idea tzw. radiacyjnej zimnej sterylizacji została zrealizowana dopiero wtedy, gdy w szpitalnictwie upowszechniły się nieodporne na wysokie temperatury tanie wyroby medyczne jednorazowego użytku [2]. Przyczyniło się to w znacznym stopniu do wyeliminowania wielu nadal groźnych chorób zakaźnych.

Warto na wstępie omówić kilka kwestii z zakresu oddziaływania promieniowania jonizującego na materię, co pozwoli zrozumieć, na czym polega unikatowość technologii radiacyjnych. Promieniowaniem jonizującym określa się wszystkie rodzaje

100

Streszczenie

Unikatowa technika radiacyjnej sterylizacji pozwala wytwarzać wyroby w: krótkim czasie, dowolnej temperaturze (najczęściej otoczenia), całej objętości materiału, opakowaniu jednostkowym i zbiorczym. W odróżnieniu od tradycyjnych metod chemicznych (gazowych) w wyrobach nie pozostają szkodliwe zanieczyszczenia. Powstające dla potrzeb sterylizacji instalacje akceleratorowe oraz źródła promieniowań gamma i hamowania znalazły szybko wiele nowych zastosowań. Przykładowo do konserwacji (dezynfekcji i dezynsekcji) oraz renowacji obiektów istotnych dla dziedzictwa kulturowego. Sterylizację radiacyjną materiałów biodegradowalnych można obecnie połączyć z kontrolą czasu biosorbowalności implantów chirurgicznych. W artykule zwrócono uwagę na postępy w dziedzinie konstrukcji źródeł promieniowania jonizującego, które sprawiły, że techniki radiacyjne są obecnie powszechnie dostępne i ekonomicznie opłacalne.

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

Abstract

The uniqueness of radiation sterilization is that sterilization of products can be carried out in: short time, any temperature (usually ambient temperature), the entire volume of material, unit and collective packaging. Contrary to traditional chemical (gas) methods, the products do not contain harmful contaminants. The accelerator installations and sources of gamma radiation and bremsstrahlung x-ray created for sterilization quickly found many new applications. For example, for the maintenance (disinfection and disinfestation) and renovation of objects relevant to cultural heritage. Radiation sterilization of biodegradable materials can now be combined with time control of the biosorbability of surgical implants. The article highlights the advances in the design of ionizing radiation sources, which have made radiation techniques widely available and economically viable.

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

otrzymano / received:

08.03.2021

poprawiono / corrected:

23.03.2021

zaakceptowano / accepted:

07.04.2021



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. W praktyce przemysłowej i medycznej źródłami promieniowania gamma są najczęściej urządzenia z radioaktywnymi izotopami kobaltu lub cezu. Obróbkę radiacyjną można prowadzić również za pomocą szybkich elektronów (EB od angielskiego *Elektron Beam*). Na mające znacznie lepszy odbiór społeczny wiązki elektronów postawiono w naszym kraju. Akcelerator to urządzenie elektryczne, które po wyłączeniu nie stanowi w odróżnieniu od radioizotopów zagrożenia radiologicznego. Mimo zasadniczej różnicy między źródłami promieniowania gamma i szybkimi elektronami skutki oddziaływania obu rodzajów promieniowań na materię są podobne. Niemal cała energia promieniowania jonizującego jest przekazywana przez wtórne elektrony. Wiązka elektronów wybija je poprzez oddziaływania elektrostatyczne, a promieniowania elektromagnetyczne w wyniku efektu fotoelektrycznego i zjawiska Comptona.

Statystyczny charakter radiolizy

Punktem wyjścia w chemii radiacyjnej jest zrozumienie niehomogeniczności oddziaływania promieniowania jonizującego z materią. Jak byto wcześniej powiedziane, elektrony przyspieszone w akceleratorze lub promieniowanie elektromagnetyczne dużej energii, wnikając do materiału, wywołują wtórne kaskady elektronów. Pierwsze generacje elektronów powodują pojedyncze jonizacje w stosunkowo dużych odległościach, nazywane „gniazdami jednojonizacyjnymi”. W miarę jak elektrony ulegają spowolnieniu, odległości między jonizacjami zaczynają się zmniejszać. W efekcie najwolniejsze elektrony, kończące bieg, powodują lokalnie tak duże nagromadzenie energii, że stwarza to nową sytuację z punktu widzenia zachodzących w materiale procesów chemicznych. Zjawisko przekazywania energii przez elektrony o dużym LET (*linear energy transfer*) opisywane jest za pomocą „gniazda wielojonizacyjnego”. W napromieniowanej próbce uzyskujemy 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 tworzenie się obok gniazd jednojonizacyjnych również powstawanie gniazd wielojonizacyjnych. W pewnym przybliżeniu można założyć, że około 20% energii zostanie odtóżone w ten właśnie sposób. Produkty gniazd wielojonizacyjnych i jednojonizacyjnych różnią się w zasadniczy sposób. W pierwszym przypadku dochodzi do przzerwiania łańcucha i powstania produktów małocząsteczkowych, w drugim do oderwania najczęściej atomu wodoru (wytworzenia wolnego rodnika), po ewentualnym przemieszczeniu pierwotnego efektu (dziury lub stanu wzbudzonego).

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. Po przeliczeniach otrzymuje się zależność przeżywalności bakterii od dawki promieniowania, czyli krzywą inaktywacji opisaną funkcją wykładniczą:

$$N = N_0 e^{-(kD)}$$

przy czym N to liczba bakterii, które przeżyły obróbkę radiacyjną materiału w stosunku do początkowej ich liczby oznaczonej jako N_0 . Współczynnik k jest charakterystyczny dla danego rodzaju komórki.

Wielkość dawki sterylizującej zależy od początkowej liczby patogenów (pierwotnego zanieczyszczenia materiału). W większości przypadków minimalną dawkę sterylizacyjną ustala się na poziomie 25 kGy (25 000 J/kg). Można ją ewentualnie obniżyć np. do poziomu 18 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 nieco ponad 4 kJ. Efekt jałowości w technikach radiacyjnych otrzymujemy zatem energią, która pozwoliłaby 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. W przypadku małych dawek może to być stosunek 1 do 10 000. Zatem mimo że średnia energia na masę materiału jest mała, to jednak lokalnie w gnieździe jonizacji kilka tysięcy razy większa. W obrębie gniazda jonizacji panują więc warunki odpowiadające skrajnym parametrom procesów chemicznych. Oczywiście, aby inaktywować patogen, 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 bakteriami wirusów, musimy zastosować większe dawki promieniowania, zwykle powyżej 35 kGy. 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. Efekt całkowitego pozbycia się insektów jest w tym przypadku odłożony w czasie. Jeżeli chcemy uzyskać efekt natychmiast, stosuje się dawki kilka razy większe.

Radiacyjna dekontaminacja żywności

Unikatowość radiacyjnych technik konserwacji produktów żywnościowych polega na tym, że przemianom chemicznym ulega w radiolizie jedynie niewielka część produktu. Zmiany są tak niewielkie, że nie powodują modyfikacji smaku, zapachu i wyglądu np. ziół i przypraw ziołowych. Aby zidentyfikować obrabianą radiacyjnie żywność, należy zastosować bardzo wyrafinowane metody analityczne, oparte zwykle na pomiarach EPR (elektronowy rezonans paramagnetyczny) i termo- oraz fotoluminescencji.



Powszechnie stosowane do higienizacji przypraw ziółowych metody termiczne (z użyciem pary wodnej) powodują znacznie większe zmiany właściwości produktów. W zasadzie powinno się poszukiwać wyrobów konserwowanych radiacyjnie jako alternatywy dla wyrobów „drugiego parzenia”. Trudno jednak na polskim rynku znaleźć produkty oznaczone sympatyczną zieloną radurą. W praktyce producenci obawiają się, że napromieniowanie będzie mylone z promieniotwórczością. Konsument w praktyce może nie być pewien, czy oznaczenia to informacja, czy ostrzeżenie. Co nie znaczy, że konserwowanej radiacyjnie żywności nie ma w sprzedaży. Wytwórcy „zapominają” po prostu ją oznaczyć. Paradoksalnie wszystkie stosunkowo kosztowne zabiegi, do których nie chcą się niekiedy przyznać, wykonują w trosce o jakość produktu i zdrowie klientów. Konsument ma jednak prawo wyboru i może błędnie ocenić starania wytwórcy. Sanepidy ścigają zatem nie tyle napromieniowaną żywność, a jej napromieniowanie. Subtelność polega na tym, że obrabiana radiacyjnie żywność jest bezpieczna i pod pewnym względem nawet lepsza od tradycyjnej, ale napromieniowanie (które zwykle mylone jest z promieniotwórczością) musi być zaznaczone na opakowaniu. Dawki stosowane do konserwacji produktów żywnościowych oraz suplementów diety są zwykle na poziomie kilku kGy. Jedynie dla osób z wysokim ryzykiem infekcji w szpitalach żywność się sterylizuje relatywnie wysokimi dawkami. Doświadczenia w tej dziedzinie wykorzystuje się również w sytuacjach, gdy właściwe przechowywanie żywności nie jest możliwe (loty kosmiczne, wyprawy podróźnicze, wojsko).

Unikatowość radiacyjnej sterylizacji

Wymienionych kilka unikatowych zalet technik radiacyjnych powoduje, że opłaca się budować stosunkowo kosztowne źródła promieniowania jonizującego. Głównym konkurentem w zakresie wyjąłowania są metody gazowe, stosujące od lat 40. tlenek etylenu (EtO). W ten sposób działa się jednak na powierzchni materiału. Jeżeli chcemy wyjąłować całą objętość np. przeszczepu, nie ma wyboru i musimy zastosować promieniowanie jonizujące. Metody gazowe są czasochłonne i wymagają wietrzenia wyrobów. Całkowite usunięcie tlenu etylenu 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 wyfundować ze sterylizowanego opakowania. Metoda gazowa nie jest więc zalecana dla wyjąłowania niektórych materiałów, m.in. wspomnianych przeszczepów.

Jak wspomniano, metody radiacyjne pozwalają wyjąłować wyroby w krótkim albo bardzo krótkim czasie. W przypadku technologii akceleratorowych czas przebywania produktu pod skanerem elektronów to kilka sekund. Moc dawki, czyli szybkość dostarczania energii przy akceleratorze o mocy 10 kW, jest na poziomie 14 000 kGy/h. W źródłach promieniowania gamma moc dawki jest zwykle poniżej 10 kGy/h. W instalacjach

wykorzystujących promieniowanie hamowania można uzyskać moce dawek promieniowania elektromagnetycznego o rząd wyższy, około 100 kGy/h [3].

Promieniowanie hamowania

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. Promieniowanie to nazywane jest również promieniowaniem rentgenowskim. W literaturze można znaleźć wiele definicji promieniowania rentgenowskiego, które starają się jednocześnie opisać jego właściwości i sposób otrzymywania. Promieniowaniem X są również promieniowania o widmie dyskretnym powstające w wyniku przeskoku elektronów między powłokami atomu. Wykorzystuje się je np. do identyfikacji pierwiastków. Mówiąc o promieniowaniu hamowania, mamy więc na myśli jedynie ciągłe widmo promieniowania elektromagnetycznego powstające podczas hamowania cząstki obdarzonej ładunkiem elektrycznym.

Promieniowanie hamowania stosowane do radiacyjnej sterylizacji powstaje wówczas, gdy wiązką elektronów przyspieszoną w akceleratorze bombardujemy tarcze wykonane z ciężkich metali. Wydajność konwersji energii elektronów na promieniowanie elektromagnetyczne jest w praktyce stosunkowo niewielka.

reklama

SZKOLENIA SPECJALISTYCZNE IOR, ORP, OA



Inspektor Ochrony Radiologicznej
w pracowniach stosujących aparaty rentgenowskie
w celach medycznych, szkolenia typu: R, S

Ochrona Radiologiczna Pacjenta
LR, LMN, LRZ, LIX, LST, FT, PMN, LRT

Operator Akceleratora
typu A-A i S-A

Copyright © LADIS

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. H. Niewodniczańskiego PAN

ul. Radzikowskiego 152	tel.: 12 662 84 57
31-342 Kraków	tel.: 12 662 83 32
e-mail: szkolenia@ifj.edu.pl	fax: 12 662 81 58





Rośnie ona co prawda z energią elektronów i gęstością napromieniowanego materiału. Nie można jednak zwiększać energii elektronów dowolnie, gdyż wtórne wysokoenergetyczne promieniowania elektromagnetyczne powodują reakcje fotojądrowe i w konsekwencji są źródłem neutronów oraz krótkożyjących radionuklidów. Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej ograniczyła formalnie energię przemysłowych wiązek elektronów do 10 MeV.

Tabela 1 Progi energetyczne promieniowania energetycznego dla reakcji fotojądrowych niektórych pierwiastków

Reakcja fotojądrowa	Próg energetyczny	Okres półtrwania	
${}^2\text{D}(\gamma, n){}^1\text{H}$	2,22 MeV	stabilny	
${}^9\text{Be}(\gamma, n)2\text{ }{}^4\text{He}$	1,67 MeV	stabilny	
${}^{65}\text{Cu}(\gamma, n){}^{64}\text{Cu}$	10,2 MeV	12 godzin	β^+ (61%), β^- (39%)
${}^{63}\text{Cu}(\gamma, n){}^{62}\text{Cu}$	10,9 MeV	10 minut	β^+
${}^{64}\text{Zn}(\gamma, n){}^{63}\text{Zn}$	13,8 MeV	9 minut	β^+
${}^{16}\text{O}(\gamma, n){}^{15}\text{O}$	16,3 MeV	2,1 minuty	β^+
${}^{12}\text{C}(\gamma, n){}^{11}\text{C}$	18,7 MeV	21 minut	β^+

Źródło: W. Głuszewski, *Materiały XV Szkoły sterylizacji i mikrobiologicznej dekontaminacji radiacyjnej*, Warszawa 2019, IChTJ.

Sterylizacja wyrobów biodegradowalnych

Warto jeszcze raz podkreślić, że promieniowanie jonizujące pozwala wyjątkowo wyrob w dowolnej temperaturze w całej objętości materiału. Z tych powodów sterylizacja radiacyjna jest niezastąpiona w przypadku implantów chirurgicznych i biostycznych przeszczepów [4].

Do niedawna badano materiały głównie z punktu widzenia poprawy ich radiacyjnej odporności. Priorytety zmieniły się z chwilą wykorzystania w inżynierii tkankowej i genetycznej polimerów biodegradowalnych [5]. Obok biotolerancji, materiały do zastosowań wewnątrzustrojowych powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi



Ryc. 1 Radiacyjnie sterylizowane kartony ze sprzętem medycznym pod skanerem wiązki elektronów akceleratora Elektronika 10/10 w IChTJ

Źródło: Sylwester Wojtas, IChTJ.

i technologicznymi. Znajomość wszystkich wyżej wymienionych 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.

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 [6]. Badania radiolizy nowych materiałów są istotne z punktu widzenia konstrukcji wyrobów medycznych [7]. 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 działa przemysłowa Stacja Radiacyjnej Sterylizacji Sprzętu Medycznego i Przeszczepów (SSR), która jako jedyna w kraju wykonuje usługi wyjątkowo wysokoenergetycznymi elektronami. W ramach IChTJ działa również Stacja Radiacyjnego Utrwalania Płodów Rolnych, która jest wpisana na listę stacji SANCO/D/3/JLDF/LA D (2004) 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 roku, 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 Sanitarno-Epidemiologicznych.

Piśmiennictwo

1. W. Głuszewski, Z.P. Zagórski, Q.K. Tran, L. Cortella: *Maria Skłodowska Curie – the precursor of radiation sterilization methods*, Anal. Bioanal. Chem., 400, 2011, 1577-1582.
2. W. Głuszewski: *Radiacyjna modyfikacja tworzyw polimerowych stosowanych w medycynie*, Inżynier i Fizyk Medyczny, 9(3), 2020, 163-167.
3. A.G. Chmielewski, Z. Zimek: *Innowacje dla energii i nie tylko*, Ministerstwo Energii, Warszawa 2018.
4. Z.P. Zagórski: *Sterylizacja radiacyjna*, Wyd. PZWL, Warszawa 1981.
5. W. Głuszewski, M. Htwe: *Radiacyjna polimeryzacja i modyfikacja polimerów, sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych*, Tworzywa Sztuczne w Przemysle, 1, 2020, 58-59.
6. Z.P. Zagórski: *Sterylizacja radiacyjna*, Wyd. IChTJ, Warszawa 2007.
7. W. Głuszewski: *GC investigation of post irradiation oxidation phenomena on polypropylene*, Nukleonika, 2021.