

# EPR-DOZYMETRIA W RADIACYJNEJ OBRÓBCE ŻYWNOSCI

Zofia Peimel-Stuglik, Sławomir Fabisiak  
*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa*

## *Abstract*

### **EPR-DOSIMETRY FOR RADIATION PROCESSING OF FOOD**

The usefulness of two, easy accessible alanine-polymer dosimeters to low ( $D \leq 10$  kGy) ionizing radiation dose measurements, were investigated. In both cases (ALANPOL, from IChTJ and foil dosimeters from Gamma Service, Radeberg, Germany) the results were positive. EPR-alanine method based on the described dosimeters meets the requirements to use it in radiation processing of food. Thin foil dosimeters from Gamma Service are recommended mainly for dose distribution measurements, ALANPOL – for routine use. The advantage of ALANPOL is lower price, higher sensitivity and high resistance to unfavourable environmental conditions, including water.



PL0201676

## **1. WPROWADZENIE**

Problem wyżywienia gwałtownie rosnącej liczby ludności świata jest jednym z głównych wyzwań współczesności. W chwili obecnej sprowadza się on nie tyle do intensyfikacji produkcji, co do zapobiegania stratom. Jednym ze sposobów ograniczania strat żywności jest poddanie jej obróbce radiacyjnej. Ustalenie górnej granicy energii promieniowania na 10 MeV dla elektronów i 5 MeV dla fotonów czyni te technologie w pełni bezpiecznymi. Zalecenie nieprzekraczania dawki 10 kGy wynika nie tyle z przyczyn fizycznych, co z troski o łatwiejsze uzyskanie akceptacji opinii publicznej. Minimalizowanie stosowanych dawek promieniowania jest ważne także z przyczyn ekonomicznych.

Wszystkie technologie radiacyjnej obróbki żywności muszą spełniać wymagania norm zapewnienia jakości, których ważną składową jest dokładny pomiar dawki pochłoniętej [1]. Metoda pomiaru musi być tania i pewna, a proponowany dozymetr powinien być nietoksyczny i mieć skład atomowy zbliżony do składu atomowego żywności. Z punktu widzenia systemu zapewnienia jakości pożądana jest możliwość wielokrotnego pomiaru sygnału i archiwizacji napromienionych dozymetrów. Dozymetr powinien więc być niewielki, a sygnał – trwały.

Wstępne oceny wskazywały, że optymalną metodą może być EPR-dozymetria oparta na dozymetrach alaninowych. Celem niniejszej pracy było wytypowanie konkretnych dozymetrów nadających się do zastosowań praktycznych.

## 2. EPR-DOZYMETRIA

Jednym z często obserwowanych rezultatów napromieniania ciał stałych jest generacja centrów paramagnetycznych. Istnieje szereg substancji, w których centra te (często są to rodniki) są bardzo trwałe a ich stężenie jest liniową lub w przybliżeniu liniową funkcją dawki pochłoniętej.

Selektywną i bardzo czułą metodą badania centrów paramagnetycznych jest elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR). W zastosowaniach dozymetrycznych korzysta się z reguły ze spektrometru pracującego w paśmie X, a za sygnał dozymetryczny przyjmuje się amplitudę najsilniejszej linii sygnału EPR. (Sygnałem EPR nazywana jest pierwsza pochodna krzywej absorpcji mikrofalowej).

Dla danego spektrometru, zadanych parametrów pomiarowych oraz typu dozymetru amplituda sygnału jest proporcjonalna do dawki promieniowania jonizującego pochłoniętej w kształtce dozymetrycznej (dozymetrze). Rozkład pola w cylindrycznej wnęce rezonansowej sprawia, że największy udział wnosi obszar centralny. Zasadne jest zatem umieszczanie małej gabarytowo próbki w środku wnęki lub wypełnianie nią całej wnęki. Pierwszy sposób zmusza eksperymentatora do precyzyjnego lokowania próbki w położeniu centralnym (nie dla każdego modelu spektrometru jest to równie łatwe) i wprowadzania poprawek na masę próbki. W zastosowaniach praktycznych znacznie dogodniejsze jest wypełnianie całej wnęki (oszczędność czasu na pozycjonowanie próbki i ważenie).

Do obliczenia dawki niezbędne jest korzystanie z krzywej kalibracyjnej, tj. zależności amplitudy sygnału EPR od dawki pochłoniętej zmierzonej dozymetrem o charakterze absolutnym lub dozymetrem referencyjnym.

## 3. APARATURA POMIAROWA

Podstawowym wymogiem stawianym spektrometrom EPR wykorzystywanym jako czytniki dozymetryczne jest powtarzalność. W celu optymalizacji tego parametru ogranicza się (często drastycznie) zakres pomiarowy, a niekiedy i czułość. Ważne są także rozmiary (z reguły korzysta się ze spektrometrów opartych na magnesach trwałych) oraz cena. Ten ostatni czynnik jest podstawową przeszkodą w rutynowym wykorzystaniu EPR-dozymetrii. Cena czytników EPR oferowanych przez monopolizującą rynek niemiecką firmę Bruker (EMS-104, e-scan) przekracza 3-5 razy cenę dobrej klasy spektrofotometru UV/VIS, co w wielu przypadkach eliminuje EPR-dozymetrię już na starcie. Przykładem przeciwdziałania temu zjawisku są próby konstrukcji taniego i łatwego w obsłudze czytnika EPR podjęte ostatnio przez firmę Privatinstitut Galenus GmbH [2].

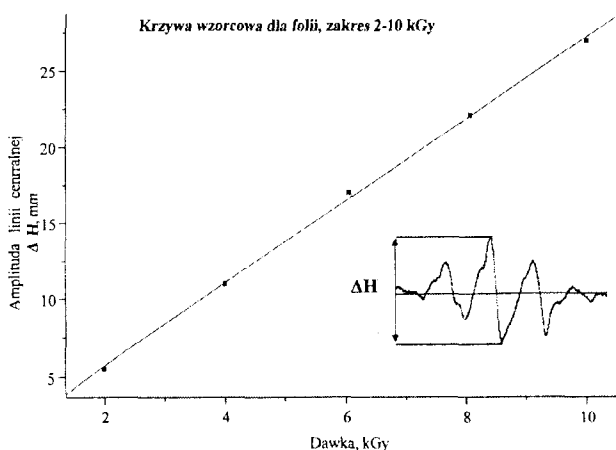
Pomiary prezentowane w tej pracy wykonano na spektrometrze EPR-10 MINI firmy Sankt-Petersburg Instruments Ltd. (Rosja), pracującym w paśmie X (generator Ganna, częstość 9,0-9,6 GHz, zakres przemieszczenia od 500 do 5000 gausów) i wyposażonym w cylindryczną wnękę mikrofalową. Cena przyrządu zbliżona jest do ceny spektrofotometru UV/VIS.

Zgodnie z niedawno wykonanymi badaniami [3] powtarzalność pomiarów dozymetrycznych wykonywanych na spektrometrze EPR-10 MINI jest rzędu 1% ( $1\sigma$ ) przy wielokrotnym pomiarze tej samej próbki bez wyjmowania z wnęki, a 1,4% – przy wyjmowaniu i ponownym umieszczeniu we wnękę. Powtarzalność pomiarów wykonywanych przy tych samych parametrach, ale w różnych dniach była znacznie gorsza. Rozwiązaniem problemu było wprowadzenie wzorca roboczego i normalizowanie wyników otrzymanych w danym dniu w stosunku do sygnału wzorca.

#### 4. DOZYMETRY ALANINOWE

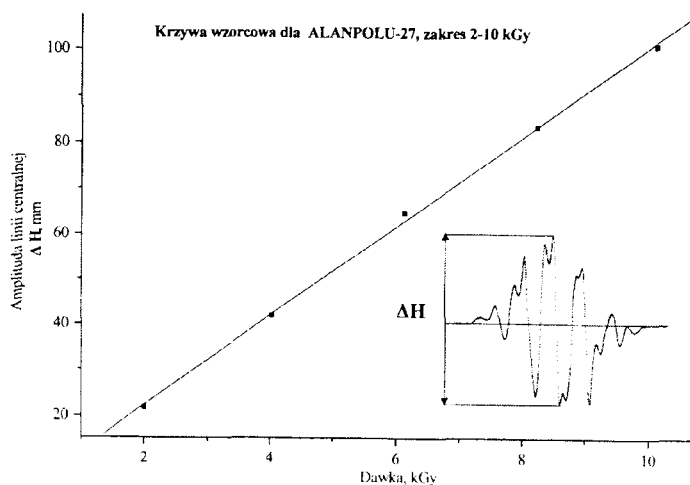
Najszerzej stosowaną w EPR-dozymetrii substancją czujnikową jest mikrokrystaliczna  $\alpha$ -alanina. Zakłada się, że głównym centrum paramagnetycznym odpowiedzialnym za wykorzystywany w dozymetrii sygnał EPR jest rodnik  $\text{CH}_3\text{C}^*\text{HCOO}^-$ , chociaż swój wkład wnoszą prawdopodobnie i inne rodniki.

Zgodny z normą ASTM [4] sposób mierzenia sygnału dozymetrycznego w dozymetrach alaninowych zaprezentowano na rys. 1 i 2 (inserty). Stosowanie się do zaleceń powyższej normy umożliwia pomiar dawki z niepewnością całkowitą  $\pm 3\%$  przy 95% poziomie ufności.



Rys. 1. Odpowiedź radiacyjna alaninowo-polimerowego dozymetru foliowego firmy Gamma Service wraz z sygnałem EPR (insert) wykorzystywanym jako sygnał dozymetryczny. Dozymetr napromieniano promieniowaniem gamma  $^{60}\text{Co}$ .

Możliwe jest wykorzystywanie wszystkich izomerów  $\alpha$ -alaniny. W medycynie najczęściej stosuje się optycznie czynną L- $\alpha$ -alaninę, w technologii – kilkakrotnie tańszą DL- $\alpha$ -alaninę (racemat). Mimo identycznej wartości wydajności radiacyjnej powstawania trwałych centrów paramagnetycznych [5], forma L- $\alpha$ - jest nieco czulsza (odmienna sieć krystalograficzna wpływa na kształt widma EPR dając w rezultacie nieco większą amplitudę linii centralnej.) Generowany w  $\alpha$ -alaninie sygnał dozymetryczny jest bardzo trwały (lata) i może być wielokrotnie mierzony bez wpływu na wynik pomiaru. Wartość sygnału jest niezależna od mocy dawki i identyczna dla promieniowania gamma i wysokoenergetycznych elektronów. Dozymetr alaninowy jest mało wrażliwy na warunki środowiskowe z wyjątkiem intensywnego naświetlania nadfioletem i wysokiej wilgotności. Odporność na te czynniki zależy od sposobu wykonania kształtki dozymetrycznej.



Rys. 2. Odpowiedź radiacyjna alaninowo-polimerowego dozymetru ALANPOL wraz z sygnałem EPR (insert) wykorzystywanym jako sygnał dozymetryczny. Dozymetr napromieniano promieniowaniem gamma  $^{60}\text{Co}$ .

Najbardziej użyteczną w praktyce technologicznej formą dozymetru alaninowego są kształtki z tworzywa alaninowo-polimerowego (pręciki, folie, kable). Ich atutem jest duża odporność mechaniczna, łatwość wykonywania operacji manualnych oraz mniejsza wrażliwość na czynniki atmosferyczne. Użytkowe właściwości kształtek alaninowo-polimerowych zależą od ich składu i sposobu wytwarzania.

Celem niniejszej pracy było zbadanie przydatności dwóch rodzajów dozymetrów alaninowo-polimerowych do mierzenia dawek promieniowania jonizującego z zakresu użytecznego w radiacyjnej obróbce żywności. Były to: opracowany w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) dozymetr pręc-

cikowy ALANPOL [6, 7] i dozymetr foliowy oferowany przez niemiecką firmę Gamma Service z Radebergu [8].

## 5. WYNIKI I DYSKUSJA

Dozymetry firmy Gamma Service mają kształt cienkich pasków o wymiarach 140x4x0,14 mm, przy czym warstwa alaninowa pokrywa dolną część paska o długości 40 mm. Pozostała część ma za zadanie ułatwić operacje manualne oraz procedury dokumentacyjne (firmowo nadrukowany numer partii, miejsce na zapisanie numeru porządkowego). Dozymetr ten może być z powodzeniem stosowany do badania rozkładu dawki w fantomie lub produkcie (kwalifikacja urządzenia lub produktu), a także do większości pomiarów rutynowych. Nie jest jednak polecany do mierzenia bardzo małych dawek. Pewnym utrudnieniem jest fakt, że dozymetry muszą być starannie pozycjonowane w trakcie pomiaru sygnału EPR i zabezpieczone przed wilgocią przez cały czas wykorzystywania. Koszt jednego dozymetru jest rzędu 1 zł.

Na rys. 1 zamieszczono przykładową krzywą wzorcową dozymetru foliowego oraz sygnał EPR, którego amplituda jest podstawą określenia dawki.

Dozymetr ALANPOL jest wytwarzany metodą wytłaczania z uprzednio przygotowanej, gorącej masy alaninowo-polimerowej. Charakteryzuje się on niską zawartością alaniny w masie próbki (<30%) oraz wykorzystaniem racemicznej odmiany tego związku (DL- $\alpha$ -alanina). Oba czynniki obniżają koszt jednostkowy dozymetru. Niska zawartość alaniny ułatwia proces formowania kształtek o stałych wymiarach i dobrej homogeniczności. Oferowane aktualnie (partia próbna) wersje tego dozymetru zawierają 10 i 27% alaniny. Koszt wytwarzania dozymetru ALANPOL jest o rząd wielkości niższy od kosztu zakupu dozymetru foliowego. Dozymetr ma formę pręcika o średnicy 3 mm i długości zależnej od modelu spektrometru EPR oraz realizowanej procedury pomiarowej. W niniejszej pracy wykorzystywano pręciki o długości 25 mm.

Silnie hydrofobowa powierzchnia ALANPOL-u chroni jego wnętrze przed wilgocią, a tym samym zapewnia wyjątkowo dobrą trwałość sygnału. Stosunkowo duża masa alaniny zawartej w dozymetrach ALANPOL sprawia, że są one kilka razy czulsze od folii oferowanych przez Gamma Service. Dozymetr ALANPOL nie wymaga precyzyjnego pozycjonowania próbek w trakcie pomiaru EPR ani wielokrotnego, wydłużającego pomiar skanowania. Jest szczególnie polecany do rutynowej kontroli dawek. Przykładową krzywą wzorcową dla tego dozymetru wraz z sygnałem EPR (insert) przedstawiono na rys. 2.

Odmienny kształt widm EPR (rys. 1 i 2) wynika z efektów orientacyjnych (różne ustawienie krystalitów w polu magnetycznym) i nie ma znaczenia przy wykorzystywaniu ich w pomiarach dawek. (Oczywiście, każdy typ dozymetru może być stosowany wyłącznie samodzielnie, a odczyt dawki musi być oparty o własną krzywą kalibracyjną).

Zaprezentowane krzywe wzorcowe są tylko przykładami możliwości omawianych dozymetrów. Charakterystyczne dla nich zakresy pomiarowe rozciągają znacznie dalej niż uwidoczniono to w podanych przykładach, dobieranych z myślą o zastosowaniu w technologiach radiacyjnego utrwalania żywności. Sprawdzona uprzednio [7] identyczność odpowiedzi radiacyjnej na promieniowanie gamma i wiązki wysokoenergetycznych elektronów ułatwia wykazanie spójności pomiarowej w napromienieniach akceleratorowych oraz obliczenie całkowitej niepewności pomiaru dawki.

## 6. PODSUMOWANIE

Metoda dozymetrii EPR-alaninowej oparta na badanych dozymetrach może być z powodzeniem stosowana w technologii radiacyjnego utrwalania żywności do dokładnego pomiaru dawek pochłoniętych promieniowania gamma lub elektronowego z zakresu 0,5-10 kGy. Cienkie dozymetry foliowe są szczególnie przydatne do badania rozkładu dawki w fantomie lub produkcji (kwalifikacja urządzenia lub procesu). Do pomiarów rutynowych, mierzenia małych dawek oraz w sytuacjach, gdy przewidujemy możliwość kontaktu z wodą polecany jest ALANPOL.

Autorzy serdecznie dziękują dr Uve Gohs z Gamma Service (Radeberg, Niemcy) za bezpłatne udostępnienie próbek dozymetrów foliowych.

## LITERATURA

- [1]. ASTM E 1431 Standard Practice for Dosimetry in Electron and Bremstrahlung Irradiation Facilities for Food Processing.
- [2]. Herrling T., Groth N., Klein F., Rehberg J.: Electron paramagnetic resonance for everybody – MICRO-specX – a new class of electron paramagnetic resonance spectrometer. *Spectrochim. Acta, Part A* **56**, 417-421 (2000).
- [3]. Peimel-Stuglik Z., Fabisiak S.: Badanie przydatności spektrometru EPR-10 MINI do mierzenia technologicznych dawek promieniowania jonizującego za pomocą dozymetrów „ALANPOL”. Raporty IChTJ. Seria B nr 6/2001.

- [4]. Practice for Use of the Alanine-EPR Dosimetry System. ASTM Standard E1607-96.
- [5]. Stuglik Z., Sadło J.: A comparison of three materials used in ESR dosimetry: L- $\alpha$ -alanine, DL- $\alpha$ -alanine and standard bone powder. Response to Co-60 gamma radiation. Raporty IChTJ. Seria A nr 1/95.
- [6]. Stuglik Z., Bryl-Sandelewska T., Mirkowski K.: Alaninowo-polimerowy dozymetr promieniowania jonizującego. Zgłoszenie patentowe P-338997.
- [7]. Peimel-Stuglik Z., Bryl-Sandelewska T.: ALANPOL – alaninowo-polimerowy dozymetr do mierzenia technologicznych dawek promieniowania jonizującego. Raporty IChTJ. Seria B nr 3/2001.
- [8]. Thin-film alanine dosimeter. Gamma Service Produktbestrahlung GmbH Information. Radeberg, Germany 2001.