

Dug život negativnih iona nekih molekula u plinskoj fazi može se zahvaliti postojanju mnoštva vibracijskih razina na kojima se može pohraniti energija upadnog elektrona, tako da ne nastaje autoionizacija ili fragmentacija. U skladu s tim, dugoživeći negativni ioni dvoatomnih molekula nisu nikada opaženi u plinskoj fazi.

U kondenziranoj sredini zračenjem se mogu u drugoj generaciji selektivno proizvoditi pozitivni i negativni ioni i radikali, već prema svojstvima otapala i otopljene tvari. Negativni ioni i radikali nastaju u hvatom elektrona molekula otopljene tvari u otapalima koja solvativiraju elektrone, a pozitivni ioni i radikali nastaju u otapalima kojima su molekule vrlo reaktivne prema elektronima, kao što su npr. halogenugljikovodici. Toplinski raspad negativnih iona mnogo je brži od raspada neutralnih molekula. Prijenos elektrona s negativnog iona na neutralnu molekulu moguć je ako je elektronski afinitet molekule koja prima elektron veći od elektronskog afiniteta molekule koja ga predaje, te ako negativni ion živi dovoljno dugo da može sresti molekulu akceptora. Negativni ioni reagiraju kao Brønstedove baze i mogu primiti proton od Brønstedovih kiselina, npr.



Reaktivnost aniona koji se nalazi u ionskom paru veća je od reaktivnosti slobodnog iona i zavisi od prirode pozitivnog protuiona.

LIT.: A. O. Allen, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*. Van Nostrand Co., Princeton 1961. – A. K. Pikaev, *Pulse Radiolysis of Water and Aqueous Solutions*. Indiana University Press, Bloomington 1967. – P. Ausloos (Editor), *Fundamental Processes in Radiation Chemistry*. Interscience Publishers, New York 1968. – E. J. Henley, E. R. Johnson, *The Chemistry and Physics of High Energy Reactions*. Washington University Press, Washington, D. C. 1969. – A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg, *Einführung in die Strahlenchemie mit praktischen Anleitungen*. Verlag Chemie, Weinheim 1969. – M. S. Matheson, L. M. Dorfman, *Pulse Radiolysis*. The M. I. T. Press, Cambridge, MA 1969. – A. K. Лукаев, *Солватированный электрон в радиационной химии*. Наука, Москва 1969. – E. J. Hart, M. Anbar, *The Hydrated Electron*. Wiley-Interscience, London 1970. – I. G. Draganić, Z. D. Draganić, *The Radiation Chemistry of Water*. Academic Press, New York 1971. – L. G. Christophorou, *Atomic and Molecular Radiation Physics*. J. Wiley and Sons, New York 1971. – M. Haissinsky (Editor), *Actions chimiques et biologiques des radiations*. Masson et Cie., Paris, Vol. I do Vol. XV, 1955/1971. – A. J. Swallow, *Radiation Chemistry*. Longmans, London 1973. – J. K. Kochi (Editor), *Free Radicals*. Wiley-Interscience, New York 1973. – G. G. Hammes (Editor), *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions. Part II: Investigation of Elementary Reaction Steps in Solution and Very Fast Reactions*. Wiley-Interscience, New York 1974. – S. G. Lias, P. Ausloos, *Ion-molecule Reactions. Their Role in Radiation Chemistry*. American Chemical Society, Washington, D. C. 1975. – J. W. T. Spinks, R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York 1976. – M. Burton, J. L. Magee (Editors), *Advances in Radiation Chemistry*. J. Wiley and Sons, New York, Vol. I do Vol. V, 1969/1976. – J. Kroh, *Elektrony w chemii radiacyjnej układów skondensowanych*. Ossolineum, Wrocław 1980. – A. K. Лукаев, C. A. Кабакич, И. Е. Макаров, Б. Г. Ерусов, *Импульсный радиализ и его применение*. Атомиздат, Москва 1980. – G. Földiák, Gy. Cserép, I. György, M. Roder, L. Wojnárovits, *Radiation Chemistry of Hydrocarbons*. Elsevier, Amsterdam 1981. – J. H. Baxendale, F. Busi (Editors), *The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*. D. Reidel Publ. Co., Dordrecht 1982. – W. A. Pryor (Editor), *Free Radicals in Biology*. Academic Press, New York, Vol. I do Vol. V, 1976/1982. – J. Bednař, *První pikosekunda v radiaci chemii*. Academia, Prag 1983. – R. V. Bensasson, E. J. Land, T. G. Truscott, *Flash Photolysis and Pulse Radiolysis*. Contributions to the Chemistry of Biology and Medicine. Pergamon Press, Oxford 1983. – A. K. Лукаев, *Современная радиационная химия. Основные положения, экспериментальная техника и методы*. Наука, Москва 1985. – В. В. Сараева, *Радиализ углеводородов в жидкой фазе*. Изд. Московского ун-в., Москва 1985. – A. K. Лукаев, *Современная радиационная химия. Радиализ газов и жидкостей*. Наука, Москва 1986.

D. Ražem

**RADIJACIJSKA TEHNOLOGIJA**, operacije i procesi kojima se materijali ili proizvodi namjerno izlažu djelovanju ionizirajućeg zračenja (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 535) radi postizanja novih kvaliteta tih materijala ili proizvoda, ili sinteze novih tvari. Već prema vrsti materijala, nova kvaliteta posljedica je određenog kemijskog ili biološkog učinka zračenja. Kako je biološki učinak također posljedica kemijskih promjena u živoj tvari, radijacijska

tehnologija izravna je industrijska primjena radijacijske kemije (v. *Radijacijska kemija*).

Budući da je kemijski (stoga i tehnološki) djelotvorna samo apsorbirana energija zračenja, brzina nastajanja nove kvalitete ili novog spoja, tj. produktivnost  $B$  (u kg/kWh), dana je izrazom

$$B = \gamma \frac{3600}{D}, \quad (1)$$

gdje je  $\gamma$  udio emitirane energije zračenja koji se apsorbira u ozračenom materijalu (stupanj iskorištenja energije zračenja), a  $D$  apsorbirana doza (u kGy). Npr., za postupak sprečavanja klijanja krumpira, koji zahtijeva dozu od 0,1 kGy, produktivnost izvora zračenja snage 1 kW uz  $\gamma = 0,25$  bila bi 9 tona/sat.

Taj primjer pokazuje kako izvor zračenja snage samo 1 kW, dakle reda veličine običnog glačala, može biti moćan industrijski uređaj. Drugim riječima, energija predana u velikim kvantima na subatomskej razini, ima mnogo veći učinak nego kad se predaje u malim kvantima na molekularnoj i atomskoj razini kao toplinska energija. Toplinska energija većinom se raspoređuje na translaciju, rotaciju i vibraciju molekula i atoma, a tek vrlo mali dio na uzбудu elektronskih sustava prilikom toplinske aktivacije. Energiju potrebnu za uzбудu elektronskih sustava koja može dovesti do kemijskih reakcija posjeduje tek mali udio molekula na visokoenergetskom kraju Maxwelllove raspodjele. Nasuprot tome, energiju ionizirajućeg zračenja izravno apsorbiraju elektronski sustavi atoma i molekula, što s maksimalnom djelotvornošću rezultira nastajanjem reaktivnih čestica koje iniciraju kemijske reakcije. Slično se događa i prilikom fotokemijske aktivacije, ali tada se redovito radi o selektivnoj aktivaciji samo jedne komponente pomoću svjetlosti određene valne duljine (v. *Fotokemijska tehnologija*, TE 5, str. 605).

Na osnovi karakteristika međudjelovanja zračenja i tvari (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 545) slijedi nekoliko posljedica, koje su za radijacijsku tehnologiju vrlo bitne: a) Kemijski reaktivne čestice i skupine mogu se proizvoditi u vrlo velikom rasponu intenziteta i koncentracija, bez katalizatora i ostataka, i to u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju. b) Reaktivne čestice i skupine mogu se proizvesti u vrlo velikom rasponu temperatura, pa se stoga njihovo nastajanje i njihove reakcije mogu kontrolirati odvojeno. c) Kontroliranjem radijacijskokemijskih parametara može se postići selektivnost učinaka, usprkos neselektivnosti apsorpcije energije zračenja.

Radijacijska tehnologija zasniva se na uspješnom iskorištavanju tih prednosti zračenja s obzirom na toplinu, slično kao što se u fotokemijskoj tehnici iskorištavaju komparativne prednosti međudjelovanja energije svjetlosti i tvari.

Mjera *kemijskog učinka zračenja* jest radijacijskokemijski prinos  $G$ . Produktivnost izvora zračenja proporcionalna je tom prinosu i relativnoj molekularnoj masi  $M_r$ :

$$B = 3,74 \cdot 10^{-4} \gamma G M_r \left( \text{u } \frac{\text{kg}}{\text{kWh}} \right). \quad (2)$$

Da bi se dobila što veća količina produkta uz određenu uloženu energiju,  $G$  i  $M_r$  trebaju biti što veći. To znači da su za radijacijsku tehnologiju perspektivne one lančane reakcije inducirane zračenjem koje se odlikuju velikim prinosima ili koje daju produkte velike molekularne mase. Prilikom djelovanja zračenja na monomere ispunjena su oba ta zahtjeva, tj. visoki  $G$  i visoki  $M_r$ , a djelovanjem na polimerne materijale modificiraju se svojstva spojeva velike molekularne mase. Stoga su radijacijska polimerizacija i radijacijska modifikacija polimera kandidati za uspješne procese radijacijske tehnologije. Odluka o tehnološkoj primjeni, međutim, uvijek ovisi o pristupačnosti izvora zračenja i o cijeni energije zračenja. Glavne zakonitosti radijacijske polimerizacije iste su kao i zakonitosti konvencionalne polimerizacije inicirane slobodnim radikalima; radijacijskokemijsko djelovanje ograničeno je na primarne događaje koji dovode do pojave

slobodnih radikala, pa cijena energije zračenja konkurira cijeni inicijatora. Budući da je cijena inicijatora samo mali dio proizvodnih troškova, očito je da samo visoke vrijednosti  $G$  i  $M$ , nisu dovoljan kriterij za uspjeh tehnologije. Obradba zračenjem morala bi bitno povećati vrijednost proizvoda ili bi primjena zračenja morala imati takve prednosti da je moguće bitno smanjiti troškove proizvodnje. Tako se radijacijska polimerizacija u masi nije afirmirala u praksi, unatoč izvrsnim mogućnostima da se kontrolira brzina inicijacije. Međutim, neke reakcije cijepjenja monomera na površinu polimera ili površinska obradba premaza primjeri su uspjeha radijacijske polimerizacije. Još veći uspjesi postignuti su na području radijacijskog umrežavanja polimera.

**Biološki učinak zračenja**, tj. njegovo biocidno djelovanje, osnovica je radijacijske sterilizacije medicinske opreme i postupaka očuvanja namirnica pomoću zračenja. Tom se prilikom posebno očituju specifične prednosti zračenja s obzirom na postupke gdje se primjenjuju biocidna svojstva topline, odnosno kemijska sredstva. Te su prednosti sljedeće: a) Zračenju se može izložiti većina materijala (osim nekih polimernih materijala). Zračenjem se ne povisuje temperatura, što dozvoljava sterilizaciju predmeta i preparata osjetljivih na toplinu. Za preparate biološkog porijekla zračenje je najčešće i jedina moguća metoda sterilizacije. b) Zahvaljujući svojoj prodornoj moći, ionizirajuće zračenje prodire u sve dijelove izloženog objekta. Predmet može biti hermetički zatvoren u trajnom omotu, neprobojan za mikroorganizme, u kojemu ima praktički neograničen vijek trajanja. Pogodno je što se sterilizira nakon hermetičkog zatvaranja i pakovanja u kutije, jer to smanjuje zahtjeve za aseptičnost prostorija i postupaka. c) Kemijske promjene u materijalima što ih uzrokuje zračenje su slabije izražene u usporedbi s promjenama što ih uzrokuju reaktivni plinovi, pa je i mogućnost induciranja reakcija koje mogu rezultirati neželjenim produktima minimalna. Iz istog razloga zračenje pruža veću slobodu izbora materijala za pakovanje nego sterilizacija plinom ili toplinom. Budući da zračenje nepovoljno djeluje na neke polimerne materijale (poli(vinil-klorid), polipropilen), razvijene su stabilizirane smjese polimera otporne na zračenje, pa se i ti materijali mogu upotrebljavati. d) Djelovanje zračenja trenutno je i istodobno u svim dijelovima ozračenog predmeta, pa ne postoje problemi povezani s vođenjem topline i difuzijom plina. Postupak se može u svakom času zaustaviti, ili se može već postojećoj dozi dodati bilo koja potrebna nova doza. e) Za razliku od plinske sterilizacije, gdje se radi u šaržama, radijacijska se sterilizacija lako može prilagoditi kontinuiranom radu. f) Postupak je pouzdaniji od svih konkurentnih procesa zahvaljujući apsolutnoj sigurnosti da izvor emitira zračenje poznate energije i da je poznata snaga izvora. Zato je vrijeme jedina varijabla koja zahtijeva praćenje nakon što su jednom utvrđeni ostali parametri procesa. g) Utrošak energije zračenja potreban za uzrokovanje nekog biološkog učinka mnogostruko je manji od utroška toplinske energije za isti učinak. Tako bi, npr., sterilizacijska doza zračenja od 25 kGy, adijabatski apsorbirana u vodi, podigla temperaturu apsorbira svega za 6 °C. Sterilizacija toplinom zahtijevala bi 15 puta više energije samo za vladavanje temperaturne razlike i dodatnu energiju za održavanje visoke temperature za vrijeme inaktivacije mikroorganizama. Tehnološka primjena zavisi od cijene energije zračenja s obzirom na cijenu konkurentnih postupaka, ali je za primjenu zračenja u tom području važan i utjecaj socijalnih i medicinskih faktora.

Utjecaj netehničkih faktora još je izraženiji prilikom primjene zračenja za očuvanje trajnosti prehrambenih proizvoda, odnosno za poboljšanje zdravstvene ispravnosti namirnica. Ta se primjena također zasniva na biocidnom djelovanju zračenja i na činjenici da je kvarenje hrane uzrokovano djelovanjem mikroorganizama. U primjeni se očituju sve nabrojene komparativne prednosti. Nešto nedoumice među neupućenima, međutim, uzrokuje nedovoljno poznavanje činjenice da tako obrađene namirnice nisu nikakav problem s mikrobiološkog i toksikološkog gledišta, da radijacijska

obradba ne narušava njihovu zdravstvenu ispravnost i prehrambenu vrijednost, te da hrana time ne postaje radioaktivna.

Fenomenologija na kojoj se zasniva današnja tehnološka primjena zračenja bila je poznata već prije drugoga svjetskog rata, a do tada su bili prijavljeni i prvi patenti. Već sljedeće godine poslije otkrića rendgenskog zračenja otkriveno je biocidno djelovanje zračenja (F. Minch, 1896), a R. W. G. Wyckoff utvrdio je 1930. da se broj preživjelih mikroorganizama u ozračenju populaciji smanjuje eksponencijalno s dozom. D. E. Lea postavio je 1936. tzv. teoriju mete, prema kojoj je pojedinačni događaj međudjelovanja zračenja i vitalne molekule dovoljan da uzrokuje smrt mikroorganizma. U međuvremenu, predlagane su različite primjene biološkog učinka zračenja, pa je tako 1909. F. S. Smith u SAD patentirao radijacijsku dezinfekciju duhana (eliminacija insekta duhana-ra), a i prvi patent na području prehrane podijeljen je također u SAD za eliminaciju trihine u mesu (B. Schwartz, 1921). Radijacijsku pasterizaciju kao opću metodu za uklanjanje bakterija iz hermetički zatvorenih konzervi patentirao je O. Wüst 1930. u Francuskoj.

Prvu radijacijsku polimerizaciju vinilnog monomera inicirali su F. L. Hopwood i J. T. Phillips 1938.  $\gamma$ -zračenjem i neutronima, a F. Joliotu izdan je 1940. prvi patent za polimerizaciju metil-metakrilata iniciranu neutronskim zračenjem ciklotrona. Modifikacija svojstava polimernih materijala još je ranijeg datuma: E. B. Newton patentirao je 1929. u SAD radijacijsku vulkanizaciju gume pomoću snopa elektrona.

Razvoj radijacijske tehnologije, još više nego razvoj radijacijske kemije, bio je uvjetovan napretkom i pristupačnošću izvora zračenja. Tek je elektronika i tehnologija izolacijskih materijala omogućila gradnju snažnih akceleratora, a proizvodnju linearnih akceleratora osobito je mnogo pomogla radarska tehnika. Razvoj nuklearnih energetskih reaktora na sličan je način omogućio proizvodnju umjetnog kobaltova radioizotopa  $^{60}\text{Co}$ , koji se danas kao izotopni izvor u radijacijskoj tehnologiji najviše primjenjuje.

Za razliku od većine tradicionalnih tehnologija, koje su često dosezale visok stupanj rafiniranosti utemeljen isključivo na empiriji, dakle prije nego što su postupci znanstveno protumačeni, razvoju radijacijske tehnologije prethodile su znanstvene spoznaje koje su se zatim primjenjivale u praksi. Radijacijska tehnologija crpila je relevantna znanja iz radijacijske kemije i radijacijske biologije, koje su se osobito razvijale nakon što su se nuklearna istraživanja usmjerila miroljubivim primjenama. Posebno su bili važni rezultati programa nazvanog *Atomi za mir*, započetog 1953. u SAD, i aktivnosti Međunarodne agencije za atomsku energiju osnovane 1957. godine.

Poslijeratni razvoj radijacijske tehnologije pada u vrijeme probudene svijesti o mogućim štetnim posljedicama manipuliranja prirodom na globalnom planu. To vrijeme karakterizirano je nastojanjima da se štetni utjecaji unaprijed predvide i izbjegnu eventualne posljedice. Mogućnost upotrebe zračenja u nemiroljubive svrhe posebno je zasjenila procese u kojima se namirnice obrađuju pomoću zračenja. Pravo na stalnu opskrbljenost zdravom hranom jedno je od osnovnih ljudskih prava; pitanja prehrane tiču se svih i svi su na njih s pravom osjetljivi. Donekle je razumljivo da je dovođenje zračenja u vezu s hranom nespojivo za neupućene, ali je bilo potrebno da se i stručnjaci potpuno uvjere u neškodljivost zračenja hrane. Stoga su poduzeta nevideno opsežna istraživanja na međunarodnom planu. Ni jedan od zatečenih tradicionalnih postupaka konzerviranja hrane nije prošao takav put međunarodne verifikacije, pa je povijest usvajanja radijacijske tehnologije u prehrani počela kao ilustracija razvoja tehnologije i njene primjene, kojoj put utiru znanstvene spoznaje.

Potrebu da se razmotri zdravstvena ispravnost namirnica obrađenih zračenjem naglasile su 1961. tri specijalizirane agencije Ujedinjenih naroda: Organizacija za hranu i poljoprivredu (FAO), Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA) i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO). Zdrženi komitet eksperata tih organizacija smatrao je 1964. da zračenje stvara u ozračenju namirnici radiolitičke produkte, te da se, prema tome, ozračena hrana treba smatrati posebnom kemijskom tvari koja je ekvivalentna s dodatkom hrani. Zato se zdravstvena ispravnost ozračenih namirnica morala utvrđivati kao da se radi o dodacima, i to za svaku namirnicu posebno.

Do 1969. prikupljeni su mnogi podaci toksikoloških studija za nekoliko specifičnih namirnica. Komitet je usvojio načela ekstrapolacije podataka dobivenih na jednom varijetetu nekog soja na sve varijetete tog soja i preporučio izdavanje provizorne dozvole za dezinfestaciju žitarica i sprečavanje klijanja krumpira, jer je utvrđena zdravstvena ispravnost tako obrađenih namirnica. Razvoj radijacijske kemije u međuvremenu je omogućio da 1976. budu usvojena gledišta da namirnice slične vrste i sastava daju slične radiolitičke produkte sa sličnim prinosima. Stoga je opravdana ekstrapolacija podataka dobivenih za neku vrstu kemijskih spojeva u jednoj vrsti namirnica na istu vrstu kemijskih spojeva u drugoj vrsti namirnica. Zdravstvenu ispravnost ozračenih namirnica treba, dakle, procjenjivati na osnovi njihova kemijskog sastava, doze zračenja i koncentracije radiolitičkih produkata, što su sve mjerljive veličine. Konačno je 1980. zaključeno da namirnice ozračene dozom do 10 kGy nisu opasne s toksikološkog, mikrobiološkog ili prehrambenog gledišta, te da su radijacijskokemijski kriteriji praktički jedino mjerodavni za procjenu zdravstvene ispravnosti namirnica ozračenih dozom do 10 kGy. Svim je zemljama članicama Ujedinjenih naroda preporučeno da bezuvjetno dozvole tehnološki opravdano zračenje svih namirnica dozom do 10 kGy. Komisija Codex Alimentarius (zajednički organ FAO i WHO) usvojila je tu preporuku 1983. i otada počinje njeno ugrađivanje u nacionalne propise širom svijeta. Naša je zemlja regulirala ta pitanja savezним pravilnikom 1984. godine.

Radijacijska sterilizacija mnogo je manje kontroverzno područje primjene, pa se ona nesmetano razvijala. U prvo je vrijeme kobaltov radionuklid  $^{60}\text{Co}$  bio riječak, pa je energija snopa brzih elektrona bila jeftinija. Prvi komercijalni uređaj s Van de Graaffovim akceleratorom izgradila je tvrtka Ethicon 1956. u SAD, a prvi uređaj s kobaltovim radionuklidom proradio je u Australiji 1960. (za Westminster Carpet Company) za eliminaciju bacila antraksa iz ovčje vune i kozje dlake. Od šezdesetih godina cijena kobaltova radionuklida pada i on prevladava u uređajima za sterilizaciju. Iako cijena energije iz akceleratora

prati cijenu energije iz uređaja s kobaltom, veća prodornost  $\gamma$ -zračenja predstavlja za sterilizaciju prednost u praksi, jer su materijali za ozračivanje često u debelim slojevima.

Mogućnost da se akceleratori lako ugrade u proizvodnu liniju, da u kratkom vremenu predaju traženu energiju i da omogućuju brz protok materijala kroz snop zračenja učinila ih je preferiranim izvorima zračenja za obradu polimera. Budući da se tu radi o obradbi površina ili tankih slojeva, slaba prodornost njihovih elektrona nije smetnja. Velika brzina doze pogodna je i zbog toga što pritom reaktivne čestice nastaju istodobno u velikoj koncentraciji u ozračenom volumenu; stoga su njihove međusobne reakcije favorizirane s obzirom na moguće reakcije tih čestica s kisikom, tj. odvijaju se u poželjnom smjeru (umrežavanje), a ne u nepoželjne (peroksidacija i degradacija).

**Industrijski uređaji za ozračivanje.** Budući da je kemijski učinak  $\gamma$ -zračenja i elektrona uz jednaku apsorbiranu dozu jednak, u radijacijskoj se tehnologiji mogu ravnopravno upotrebljavati i radionuklidni izvori  $\gamma$ -zračenja (kobaltov radioizotop  $^{60}\text{Co}$  i cezijev radioizotop  $^{137}\text{Cs}$ ) i akceleratori elektrona. Cijena energije zračenja međusobno je usporediva, pa se izvor zračenja najčešće izabire prema tehničkim kriterijima, od kojih su najvažniji prodornost zračenja i brzina doze.

Zbog niže prodornosti elektrona primjena je akceleratora ograničena na materijale manje gustoće ili manje debljine, a sposobnost akceleratora da u kratkom vremenu preda veliku dozu zračenja zahtijeva brz protok materijala. Ta svojstva, međutim, predstavljaju komparativnu prednost akceleratora pri zračenju polimernih proizvoda. Oni mogu biti u obliku cijevi, folija, kabela, ploča ili tankih slojeva (namaza), pri čemu mala prodornost zračenja ne samo da ne smeta nego omogućuje i uštedu energije, jer se sva emitirana energija korisno upotrijebi apsorpcijom u materijalu. Još se bolje iskorištenje postiže ozračivanjem s dviju strana. Oblik proizvoda često omogućuje da se materijal kreće kroz snop zračenja velikom brzinom, i to premotavanjem s kalemova ili valjaka, ili putujući transporterom. Budući da snop elektrona iz akceleratora pada na površinu koja je vrlo mala s obzirom na dimenzije materijala što ga treba ozračiti, na izlazu iz akceleratorne cijevi nalazi se uređaj pomoću kojega se snop

otklanja određenom frekvencijom od izlaznog smjera za neki kut na jednu i drugu stranu. Ozračivani materijal putuje u ravnini okomitoj na ravninu snopa i jednoliko se po površini ozračuje (sl. 1). Budući da je protok materijala brz, takvi se akceleratori izvori zračenja mogu ugraditi u proizvodnu liniju folija, kabela, autokaroserija i sl.

Dok je zračenje elektronskog akceleratora usmjereno, radionuklidni zrače u prostor oko sebe. Stoga se konstrukcijom radionuklidnih izvora zračenja nastoji emitirati zračenje što bolje iskoristiti, tj. ozračivani materijal optimalno rasporediti oko radionuklida.

Industrijski radionuklidni izvori zračenja redovito su panoramskog tipa, što znači da se radionuklid nalazi u sredini komore za ozračivanje kroz koju putuje materijal koji se ozračuje. Radionuklid se iz tzv. sigurnog položaja izvlači u radni položaj u sredinu komore. Kad je radionuklid u sigurnom položaju, komora je zaštićena od zračenja i u nju se po potrebi može ući. Sigurni položaj velikih industrijskih radionuklidnih izvora zračenja (aktivnosti 40...200 EBq) najčešće se nalazi na dnu dubokog bazena u podu komore, gdje sloj vode pruža zaštitu od zračenja, a ujedno služi za hlađenje.

Mehanizam za transport materijala za ozračivanje kroz komoru može biti prilagođen vrsti i obliku materijala. Uređaji namijenjeni obradbi samo jedne vrste materijala, npr. sterilizaciji medicinskih potrepština za jednokratnu upotrebu, opremljeni su transporterom koji prihvaća kutije standardnih dimenzija. Nešto je fleksibilniji uređaj koji prihvaća palete (sl. 2).

U svim se izvorima zračenja panoramskog tipa kutije ili palete ozračuju s više strana, da bi se postigla što homogenija raspodjela doze. Postoji mnogo duhovitih rješenja koja omogućuju putovanje kutija ili paleta, zamjenu položaja i rotaciju radi što bolje homogenosti doze i iskorištenja energije zračenja.

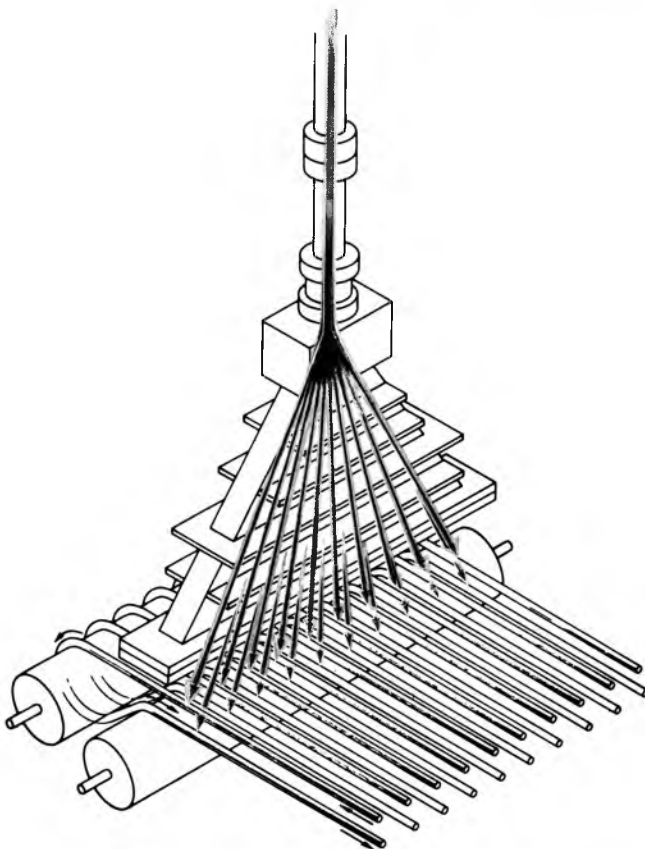
Pokušaj da se spoje prednosti što ih pružaju velika prodornost elektromagnetskog zračenja i svojstvo akceleratorâ da ne zrače kad nisu priključeni na izvor visokog napona, jest primjena akceleratora za proizvodnju zakočnog zračenja u metama od teškog metala. Slabo iskorištenje pri pretvorbi energije elektronskog snopa u energiju zakočnog zračenja predstavlja, međutim, zapreku široj upotrebi tog izvora zračenja.

### RADIJACIJSKA STERILIZACIJA

Svrha je sterilizacije inaktivacija svih mikroorganizama (bakterija, gljivica, drugih jednostaničnih organizama i virusa) na materijalu ili u materijalu koji se upotrebljava za izradbu medicinskog pribora i potrepština, a koji za vrijeme primjene mora biti steriliziran. Osim već tradicionalnih materijala (metal, staklo, tekstil, papir, drvo), danas se u te svrhe vrlo mnogo upotrebljavaju i različiti polimerni materijali. Svi se ti materijali mogu vrlo uspješno sterilizirati i ionizirajućim zračenjem, jer je ustanovljeno da ih doze zračenja kojima se postiže visok stupanj sterilnosti ne oštećuju. Iznimke su samo neki od polimernih materijala, npr. politetrafluoretilen, poli(etilen-tereftalat) te homopolimeri i kopolimeri acetala.

**Krivulje preživljenja.** U ranijim ispitivanjima sterilnosti, kao završna točka uzimala se potpuna odsutnost svih živih mikroorganizama na materijalu ili u njemu. Nedostatak je takva ispitivanja velika učestalost tzv. lažno pozitivnih rezultata koji nastaju zbog onečišćenja za vrijeme ispitivanja. Zbog toga je prihvaćen pristup da se populacija mikroorganizama izlaže djelovanju nekog sterilizacijskog sredstva u subletalnim obrocima; određivanjem udjela preživjelih mikroorganizama nakon izlaganja, što u ovom kontekstu znači sposobnih za razmnožavanje, može se konstruirati *krivulja preživljenja*, karakteristična za vrstu mikroorganizama, sterilizacijsko sredstvo i uvjete izlaganja.

Prilikom *toplinske sterilizacije* udio preživjelih mikroorganizama funkcija je vremena izlaganja na određenoj temperaturi, a oblik krivulje preživljenja može biti eksponencijalan, složen, s tzv. ramenom, ili sigmoidan (sl. 3a). Eksponenci-

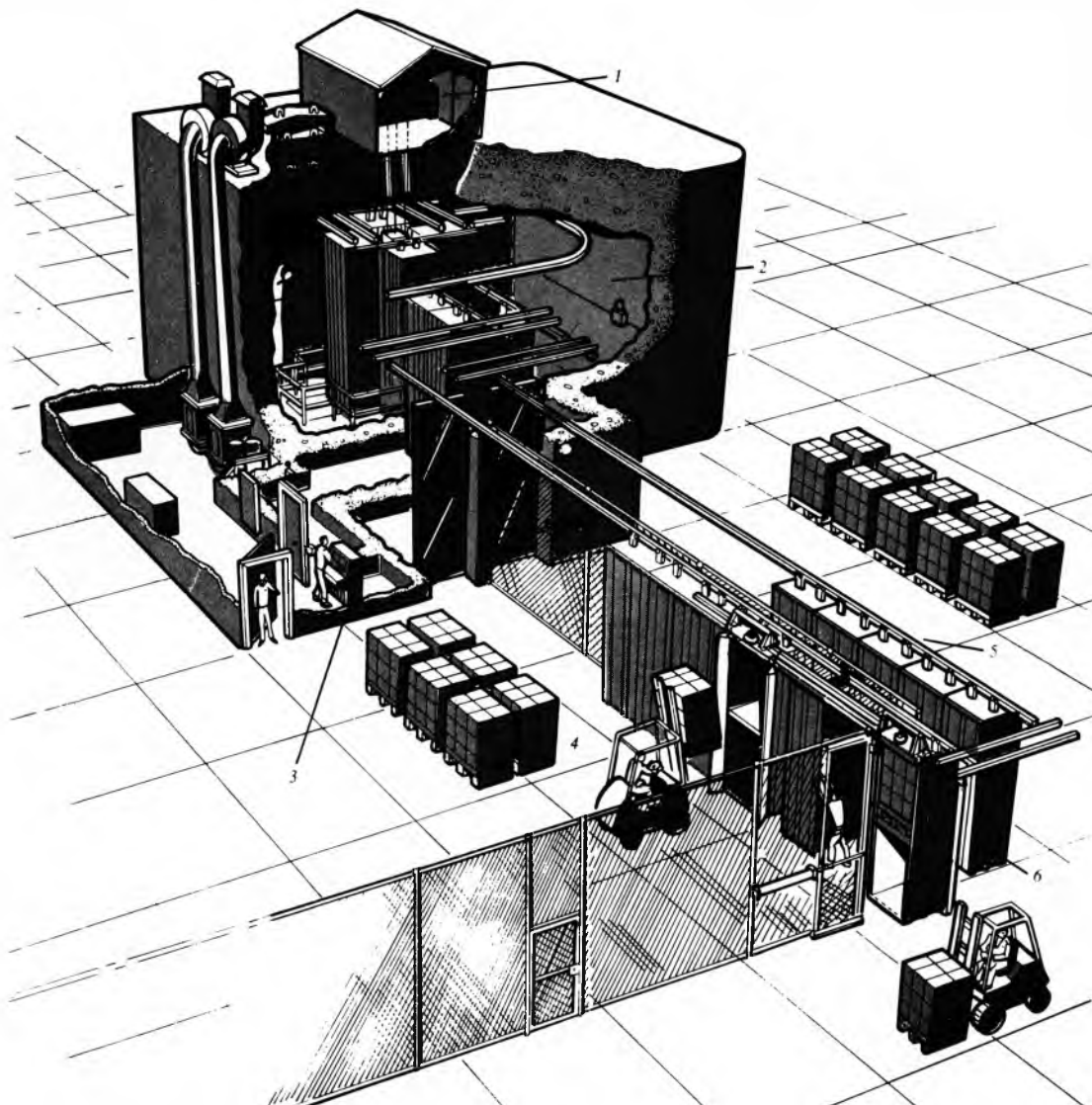


Sl. 1. Dvostrano ozračivanje ubrzanim elektronima s uređajem za otklanjanje elektronskog snopa.

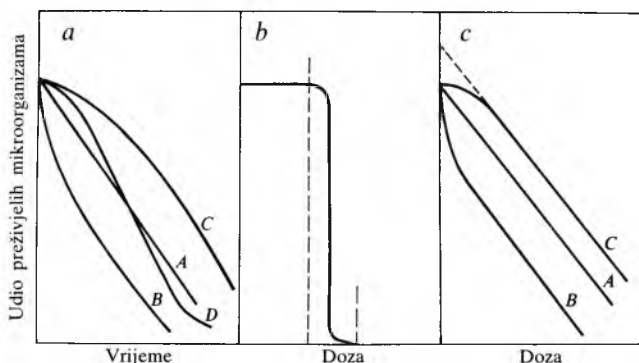
jalni oblik krivulje pokazuje da je ugibanje reakcija prvog reda; iz složenog oblika krivulje može se zaključiti da se populacija sastoji od dvije (ili više) vrsta mikroorganizama, od kojih je svaka karakterizirana svojom osjetljivošću prema toplini; krivulja s ramenom najčešće se susreće u praksi, a pokazuje da je u početku djelovanje usporeno; sigmoidni oblik analogan je krivulji s ramenom, tako da je ugibanje usporeno kad se populacija prorijedi.

Djelovanje *kemijskih sredstava* za sterilizaciju karakterizira prag doze ispod kojeg otrov ne djeluje i usko područje doza u kojemu se postiže potpuna djelotvornost sterilizacije (sl. 3b).

Krivulje preživljenja u funkciji *doze ionizirajućeg zračenja* (sl. 3c) slične su krivuljama toplinske sterilizacije, iako su mehanizmi djelovanja bitno različiti. Biocidno djelovanje vrela pare, npr., tumači se denaturacijom proteina, što



Sl. 2. Industrijsko postrojenje za ozračivanje materijala u paletama. 1 uređaj za podizanje izvora, 2 komora za ozračivanje, 3 upravljačko mjesto, 4 mjesto za ukrcavanje, 5 mjesto za iskrcavanje paleta, 6 nosač paleta



Sl. 3. Tipovi krivulja preživljenja, tj. udio preživjelih mikroorganizama kao funkcija: a trajanje izloženosti povišenoj temperaturi, b doze kemijskog otrova, c doze ionizirajućeg zračenja; A eksponencijalna krivulja, B složena, C s ramenom, D sigmoidna

uzrokuje inaktivaciju enzima i gotovo trenutnu smrt stanica. Prilikom ozračenja, međutim, smrt ne nastupa odmah, nego tek neko vrijeme nakon zračenja. Ako se misli na golem raspon vremenske skale djelovanja zračenja: od primarnog događaja depozicije energije ( $10^{-18}$  s) do opaženog biološkog učinka, koji se seže i do  $10^9$  s, ne začuđuje što mehanizam biocidnog djelovanja zračenja nije još potpuno poznat. Zato je odnos opaženog učinka i doze zračenja predmet različitih modela, koji pokušavaju tumačiti opažanja na osnovi nekih plauzibilnih pretpostavki.

Prema fotokemijskom načelu ekvivalencije iscrpак fotokemijske reakcije jednak je omjeru broja kemijskih promjena i broja apsorbiranih fotona. Budući da i ionizirajuće zračenje predaje svoju energiju u diskretnim paketima (kvantima), te da biološki sustavi posjeduju strukturnu hijerarhiju, spomenuto se načelo može primijeniti i na međudjelovanje zračenja i živih stanica, tj. ono se može promatrati kao omjer broja

bioloških jedinki koje pokazuju promjenu i broja pogođenih meta. Postavlja se, međutim, pitanje koja je to biološka struktura koja predstavlja kritičnu metu u koju pogodak uzrokuje opaženi učinak.

Prema teoriji o dvojnog djelovanju zračenja (A. M. Kellerer i H. H. Rossi, 1972), učinak zračenja na stanice posljedica je elementarnih oštećenja na supstancijskoj razini. Ta teorija ne pravi nikakve pretpostavke o identitetu mete ili o prirodi oštećenja. Molekularna teorija (K. H. Chadwick i H. P. Leenhouts, 1973) pretpostavlja da je glavna meta zračenja molekula dezoksiribonukleinske kiseline (DNA), a glavno oštećenje nepopravljivi prekid obiju njenih spirala. Obje teorije vode do iste linearno-kvadratne jednadžbe. Ta jednadžba definira ovisnost udjela preživjelih eukariotskih stanica ( $S/S_0$ ) o dozi zračenja  $D$  ( $\alpha$  i  $\beta$  su konstante).

$$\lg \frac{S}{S_0} = \alpha D + \beta D^2. \quad (3)$$

Za opis krivulja preživljenja bakterija najčešće se upotrebljava koncepcija o višestrukoj meti i pojedinačnom pogotku. Pretpostavlja se da stanica sadrži  $n$  jednakih meta i da se može reproducirati dok je barem jedna od njih neozlijeđena. Konstanta je inaktivacije za svaku metu  $-\lambda$ , tako da nakon zračenja dozom  $D$  vjerojatnost preživljenja neke mete iznosi  $e^{-\lambda D}$ . Vjerojatnost je inaktivacije mete  $1 - e^{-\lambda D}$ , a vjerojatnost da svih  $n$  meta bude inaktivirano iznosi  $(1 - e^{-\lambda D})^n$ , što je ujedno i vjerojatnost da ni cijela stanica neće preživjeti. Vjerojatnost da stanica ipak preživi, tj. udio preživjelih stanica je

$$\frac{S}{S_0} = 1 - (1 - e^{-\lambda D})^n. \quad (4)$$

Za visoke doze jednadžba (4) može se aproksimirati:

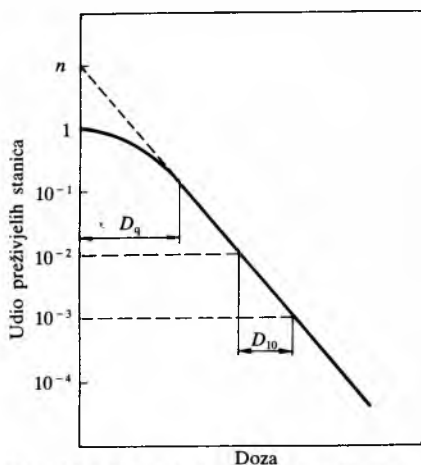
$$\frac{S}{S_0} = n e^{-\lambda D} \quad (5)$$

ili:

$$\lg \frac{S}{S_0} = \lg n - \frac{D}{D_{10}}, \quad (5a)$$

gdje je  $D_{10} = 2,303/\lambda$ .

U nagibu linearnog dijela krivulje,  $-1/D_{10}$ , nazivnik  $D_{10}$  predstavlja dozu decimalne redukcije koja je potrebna da bi se brojnost neke populacije mikroorganizama smanjila za faktor 10, odnosno na 10% svoje početne vrijednosti (sl. 4). Odsječak na ordinati, ekstrapolacijski broj  $n$ , mjera je za veličinu ramena krivulje tipa C (sl. 3a), odnosno za dozu kvazipraga  $D_q$  nakon koje je ovisnost preživljenja o dozi linearna.



Sl. 4. Krivulja preživljenja.  $D_{10}$  doza decimalne redukcije,  $D_q$  doza kvazipraga,  $n$  ekstrapolacijski broj

U nekim mjerenjima dobiveni su ekstrapolacijski brojevi veći od 1000; teško je razumjeti da stanica sadrži 1000 meta

koje sve moraju biti inaktivirane da bi stanica uginula. Koncepcija mete i pogotka prikladno je polazište za postavljanje matematičkog modela, ali se ne može očekivati da model pruži nedvosmislen dokaz za fizikalnu realnost pretpostavki na kojima je zasnovan.

Pristajanje uz filozofiju nekog određenog modela ne samo da određuje fizikalni smisao konstanti  $\alpha$  i  $\beta$  ili  $n$  nego snažno utječe i na tumačenje učinaka i na mogućnost predviđanja rezultata. Bez obzira na estetsku privlačnost elegantnih teorija ne može se, međutim, biološki učinak zračenja tumačiti samo na osnovi jednostavnih načela. Radijacijsko-kemijske reakcije radiolitičkih produkata i biokemija stanica također su veoma važne. S obzirom na kooperativnu funkcionalnu interakciju između DNA i membrane, radijacijsko oštećenje membrane može se prenijeti na DNA i obratno, te se može uzeti da su neki dijelovi ili cijela membrana također meta zračenja.

Jednadžbe koje definiraju različite modele matematičkim jezikom ipak su veoma primjenjive u praksi kao pogodan način opisivanja eksperimentalnih rezultata, tj. i bez uzimanja u obzir koncepcija mete i pogodaka. Eksponencijalni karakter krivulja preživljenja pokazuje da inaktivacija slijedi zakone vjerojatnosti, pa odatle za praksu vrlo važni zaključci: a) Djelovanjem topline ili zračenja na neku populaciju uvijek se po jedinici vremena ili doze inaktivira jednaki udio prisutnih mikroorganizama. Stoga je nemoguće definirati dozu kojom se postiže 100%-tna sterilnost; i uz najveću dozu postoji stanovita, makar i vrlo mala, vjerojatnost da neki mikroorganizam preživi. Djelotvornost procesa sterilizacije može se opisati jedino kao vjerojatnost nalaženja nekog određenog broja reproduktivno sposobnih mikroorganizama koji su preživjeli određenu dozu, odnosno kao vjerojatnost postizanja nekog određenog stupnja sterilnosti. b) Ako se inaktivira mnogo organizama, potrebna je veća doza nego kad se inaktivira manje organizama, uz jednake ostale uvjete. Stoga uvijek treba nastojati da onečišćenost materijala koji će se sterilizirati bude što manja. c) Glavni utjecaj na djelotvornost sterilizacije ima početni broj najotpornijih mikroorganizama.

**Izbor sterilizacijske doze.** Pojam sterilnosti primijenjen na pojedinačni predmet apsolutna je kategorija: predmet jest ili nije sterilan. Međutim, kad se to pokuša primijeniti na veliku skupinu predmeta, pojam gubi svoju vrijednost. Zato se upotrebljava *stupanj sterilnosti*, koji izražava udio sterilnih predmeta u skupini, i *stupanj kontaminacije* (1 minus stupanj sterilnosti). Ako je, npr., u skupini od 1000 predmeta podvrgnutih sterilizaciji jedan ostao nesterilan, tada je stupanj sterilnosti 0,999, a stupanj kontaminacije 0,001. Kad je stupanj kontaminacije 1, tada je svaki predmet kontaminiran. Sto je stupanj kontaminacije niži, to on postaje bliži broju mikroorganizama po predmetu. Tako stupanj kontaminacije 0,001 znači 0,001 mikroorganizam po predmetu, odnosno 1 mikroorganizam na 1000 predmeta. Omjer početnog broja mikroorganizama i konačnog stupnja kontaminacije naziva se *faktorom inaktivacije*.

Većina farmakopeja propisuje danas stupanj sterilnosti 0,999999 kao osnovicu za planiranje procesa sterilizacije, što znači da je dopušteno da jedan mikroorganizam u 1000000 predmeta preživi sterilizaciju.

Izbor sterilizacijske doze ovisi o stupnju sterilnosti koji se želi postići, tj. o stupnju kontaminacije koji se još može tolerirati u proizvodu određene namjene, o početnom broju mikroorganizama i o radioosjetljivosti prisutnih mikroorganizama u danim uvjetima.

Početni broj mikroorganizama na predmetu prije sterilizacije može se smatrati mjerom higijenskih uvjeta proizvodnje. Radioosjetljivost mikroorganizama dobro je definirana jedino pod uvjetima u kojima je određena, a najčešće se izražava dozom decimalne redukcije  $D_{10}$ , tj. dozom potrebnom za postizanje faktora inaktivacije 10. Radioosjetljivost mikroorganizama varira već prema njihovoj vrsti, a unutar iste vrste ovisi o soju. Stoga velike generalizacije nisu osobito informativne, ali su ipak moguća i neka poopćenja: gram-negativne

bakterije odlikuju se eksponencijalnim krivuljama preživljenja i uglavnom su osjetljivije prema zračenju (tabl. 1). Gram-pozitivne bakterije otpornije su prema zračenju i mnoge krivulje preživljenja posjeduju rame s ekstrapolacijskim brojevima i do nekoliko stotina (tabl. 2).

Tablica 1  
RADIOOSJETLJIVOST NEKIH GRAM-NEGATIVNIH BAKTERIJA

Bakterija	Uvjeti ozračivanja	Doza decimalne redukcije D <sub>10</sub> kGy	Ekstrapolacijski broj n
<i>Escherichia coli</i> Pol A1	FP, z	0,022	8
<i>Serratia marcescens</i>	FP, z	0,037	1
<i>Pseudomonas</i> sp.	FP, z	0,045	1
<i>Escherichia coli</i> B <sub>5-1</sub>	MM, z	0,050	1
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	morska voda	0,051	1
<i>Proteus vulgaris</i>	FP, z	0,067	1
<i>Aeromonas hydrophila</i>	FP, z	0,070	1
<i>Bacteroides puitidus</i>	anaerobno	0,078	1
<i>Escherichia coli</i> B/r	MM, z	0,11	1
<i>Salmonella typhi</i> murium	FP, z	0,12	1
<i>Escherichia coli</i> K12	FP, z	0,132	1
<i>Salmonella senftenberg</i>	FP, z	0,193	1
<i>Acinetobacter</i> sp.	FP, z	0,34	1
<i>Alcaligenes</i> sp.	FP, z	0,31	40

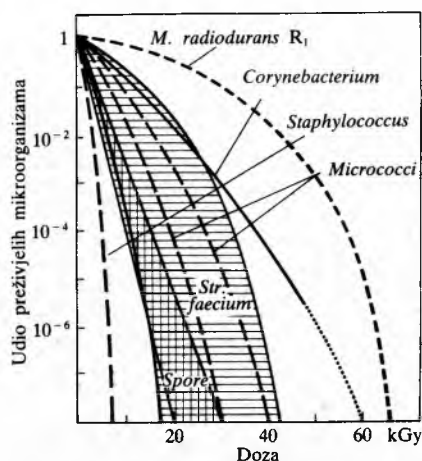
FP = fosfatni pufer, z = u ravnoteži sa zrakom, MM = minimalni medij

Tablica 2  
RADIOOSJETLJIVOST NEKIH GRAM-POZITIVNIH BAKTERIJA

Bakterija	Uvjeti ozračivanja	Doza decimalne redukcije D <sub>10</sub> kGy	Ekstrapolacijski broj n
<i>Eubacterium lentum</i>	razrjeđivač	0,060	1
<i>Corynebacterium</i> sp.	razrjeđivač	0,070	1
<i>Lactobacillus plantarum</i>	FP, z	0,080	300
<i>Bacillus pumilus</i>	FP, kisik	0,096	5,2
<i>Bacillus megaterium</i>	FP, kisik	0,145	2,5
<i>Staphylococcus aureus</i>	FP	0,200	200
<i>Bacillus pumilus</i>	anaerobno	0,210	10
<i>Streptococcus faecium</i>	FP, anaerobno	0,300	1
<i>Micrococcus sodonensis</i>	FP, z	0,300	400
<i>Micrococcus luteus</i>	FP, z	0,800	1,2
<i>Lactobacillus brevis</i>	FP, z	1,20	1,3
<i>Micrococcus radiodurans</i>	FP, kisik	2,10	600
<i>Micrococcus radiophilus</i>		2,80	10 000

FP = fosfatni pufer, z = u ravnoteži sa zrakom

Većina bakterija i gljivica koje se mogu izolirati iz prašine, i stoga najčešći kontaminanti medicinskih potrepština od plastike, odlikuju se visokom radioosjetljivošću, tj. niskom otpornošću prema zračenju. Takvi se kontaminanti eliminiraju već niskim dozama; ako se traži veliki faktor inaktivacije, važni postaju oni organizmi kojima broj i otpornost zahtijevaju najveće doze za postizanje određenog stupnja sterilnosti (sl. 5). Srećom, *Micrococcus radiodurans* i ostali sojevi



Sl. 5. Krivulje preživljenja različitih mikroorganizama izoliranih iz prašine

otporni na zračenje čine manje od 1% ukupne mikroflore u prašini.

Dok većina farmakopeja drži da se dozom zračenja od 25 kGy postiže adekvatan stupanj sterilnosti, skandinavske zemlje preporučuju 35 kGy ako je početni broj mikroorganizama na predmetima manji od 50, 45 kGy ako je početni broj 50...500, te 50 kGy ako je početni broj 500...5000. Održavanjem dobre proizvodne prakse može se postići da početni broj mikroorganizama na plastičnim predmetima bude mnogo manji od 50 po predmetu.

**Kontrola procesa sterilizacije.** Prilikom kontrole sterilnosti osnovni je problem pojava lažno pozitivnih nalaza zbog kontaminacije za vrijeme ispitivanja. Vjerojatnost kontaminacije i pojave lažno pozitivnog nalaza veća je od vjerojatnosti preživljenja kontaminanata. Stoga se radi kontrole kvalitete proizvoda definira doza zračenja kao onaj parametar koji uz poznate ostale uvjete (početni broj i radioosjetljivost mikroorganizama) osigurava traženi stupanj sterilnosti. Zahvaljujući tome što izvor zračenja emitira poznatu količinu energije u jedinici vremena, dovoljno je da se kontrolira samo jedan parametar: trajanje zračenja. Ostale metode sterilizacije (toplinska i plinska) zahtijevaju simultanu kontrolu više parametara (temperatura, tlak, difuzija, vlažnost).

**OZRAČIVANJE NAMIRNICA**

Zahvaljujući biocidnom djelovanju zračenja, njegovom primjenom na namirnice mogu se postići različiti učinci, već prema prirodi biološkog sustava na koji se djeluje, dozi zračenja i prirodi namirnice (tabl. 3). Općenito uzevši, organizmi su to osjetljiviji na zračenje što se nalaze na višem stupnju razvoja. Stoga su, npr., doze potrebne za uklanjanje insekata niže od doza potrebnih za parazite, a te pak niže od doza potrebnih za uklanjanje mikroorganizama. Namirnice se ozračuju da bi se spriječilo kvarenje i uklonili patogeni organizmi, što je težnja i klasičnih postupaka konzerviranja (v. *Konzerviranje hrane*, TE 7, str. 268).

Tablica 3  
UČINCI ZRAČENJA U NAMIRNICAMA I POTREBNE DOZE

Učinak	Tipične namirnice	Doza zračenja kGy
Sprečavanje klijanja	Krumpir, luk	0,05...0,15
Dezinsekcija	Žitarice	0,1...1
Uništavanje parazita	Meso	0,1...2
Odlaganje zrenja	Voće	0,2...3
Uklanjanje gljivica, plijesni i kvasaca	Voće i povrće	1...5
Produženje uskladištenja	Meso, riba	0,5...10
Uništavanje specifičnih patogenih mikroorganizama (npr. <i>Salmonella</i> )	Meso, perad, jaja, krmivo	5...10
Sterilizacija sastojaka	Začini	10...20
Sterilizacija	Meso i mesni proizvodi	40...60

**Sprečavanje klijanja.** Sezona berbe krumpira i luka relativno je kratka, pa je potrebno krumpir i luk posebno zaštititi da bi se osigurala stalna opskrba kućanstava i preradaivačke industrije. Skladištenjem na niskoj temperaturi produžava se održivost na 6...9 mjeseci poslije berbe, ali je ta metoda dosta skupa. Najraširenija je primjena različitih kemijskih sredstava, što je jeftino i pristupačno, ali je u posljednje vrijeme uglavnom opterećeno spoznajama o štetnom utjecaju kemikalija i smatra se nužnim zlom. Međutim ozračivanje kao fizikalni proces ne ostavlja štetnih kemijskih ostataka, pa je s obzirom na zdravlje poželjnije.

Neko vrijeme nakon berbe klice u krumpirovim gomoljima miruju. Pri kraju tog razdoblja mirovanja intenzivira se sinteza dezoksiribonukleinske kiseline. Zračenje, međutim, inhibira tu sintezu, što odlaže diobu stanica, a time i rast klica. Djelovanje zračenja može se neutralizirati dodatkom auksina, spojeva koji su poznati kao regulatori rasta biljaka. To pokazuje da osim sinteze spomenute kiseline zračenje remeti i sintezu auksina.

Sprečavanje je klijanja najuspješnije ako se ozračivanje obavi u razdoblju mirovanja gomolja i lukovica. Trajanje tog razdoblja uglavnom ne zavisi od vrste plodova i varira od 45 do 100 dana za različite varijetete krumpira. Unutar tog razdoblja uspješnost postupka ne zavisi od vremena koje protekne od berbe do ozračivanja krumpira. Razdoblje mirovanja za lukovice mnogo je kraće, oko 1 mjesec, i za to vrijeme klice ne miruju potpuno, zbog čega je potrebna to veća doza što je veće razdoblje između berbe i ozračivanja. Zato je preporučljivo obaviti ozračivanje lukovica najkasnije 1 do 2 mjeseca nakon berbe, dok se krumpir može ozračivati sve do kraja zime.

Prilikom pravodobne primjene zračenja dostaje doza od 30 Gy za krumpir i 20...30 Gy za luk. Optimum, koji osigurava dugotrajno uskladištenje i pri visokim temperaturama, ovisi o varijetetu i iznosi 50...150 Gy.

Ozračeni gomolji i lukovice imaju smanjenu sposobnost zacjeljivanja mehaničkih oštećenja na površini i osjetljiviji su na infestaciju, npr. gljivicama *Fusarium*. Stoga je racionalno zračenju podvrgnuti najbolje i najzdravije plodove, ili prije zračenja ostaviti plodove 1...2 tjedna u uvjetima pod kojima će mehanička oštećenja zacijeliti. Za krumpir je to visoka relativna vlažnost (95%) i dobra cirkulacija zraka, a luk treba prije ozračivanja prosušiti.

**Dezinsekcija.** Insekti napadaju hranu bilnog porijekla u svim fazama uzgoja, od sjemenja do žetve, a i kasnije, na njezinu putu od polja do blagovaonice. Dok se za zaštitu rastućeg bilja i plodova mogu primjenjivati različita kemijska sredstva, ozračivanje se može primijeniti tek nakon završetka fizioloških procesa zrenja, tj. nakon žetve, odnosno berbe. S obzirom na kemijska sredstva, prednost je zračenja njegova prodornost; zbog toga se insekticidni učinak postiže u svim dijelovima ozračenih plodova, i tamo gdje fumiganti ne dopiru u dovoljnim koncentracijama, kao što su sjemenke u koštici voća. Nadalje, poznata je pojava da insekti postaju otporni na neka kemijska sredstva (npr. na kontaktne insekticide), što nije tako sa zračenjem.

Redovno isti proizvod napada istodobno više vrsta insekata. Zato postupak dezinsekcije, bez obzira na metodu, treba provesti tako da djelotvorno eliminira vrstu najotporniju na insekticid u danim uvjetima, te da to bude, zbog ekonomičnosti, ujedno i najniža efektivna doza.

Budući da se radioosjetljivost pojedinih vrsta insekata ne može predvidjeti, potrebno ju je empirijski odrediti. Na osjetljivost insekata prema zračenju djeluje mnogo faktora, kao što su spol, starost, soj, prehrana, temperatura, vrsta zračenja i brzina doze. Tome treba dodati i varijacije metodologije u eksperimentalnom uzgoju insekata, te varijacije kriterija za procjenjivanje smrtnosti, odnosno sterilnosti, pa ne iznenađuje da se podaci u literaturi često međusobno ne slažu.

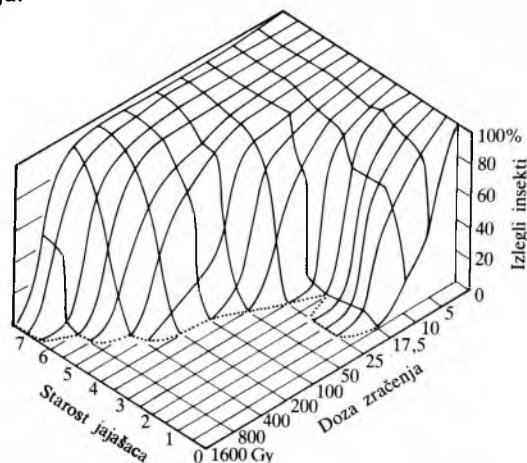
Doza za postizanje 100%-tne smrtnosti nije dobar kriterij jer smrtnost u različitim stupnjevima pretvorbe insekata izrazito zavisi od starosti pojedinog oblika.

Sva živa bića najosjetljivija su na ozračivanje dok su u zametku, pa ni insekti nisu izuzetak. Kako se zametak u jajašcu razvija, tako raste i otpornost na ozračivanje (sl. 6). Izražena kao letalna doza za 50% jajašaca, LD<sub>50</sub>, otpornost jajašca starog 7,5 dana 250 puta je veća od otpornosti jajašca starog 0,5 dana.

Ličinke različito reagiraju na zračenje, već prema starosti, dozi, fiziološkim uvjetima i uvjetima u okolišu. Tipična je posljedica ozračenja produžetak života na stupnju ličinke, tj. odlaganje zakukuljenja. S porastom doze smanjuje se broj zakukuljenja do konačnog uginuća ličinki. Što je ličinka starija, to je potrebna veća doza da bi se spriječilo zakukuljenje, ali je porast otpornosti na zračenje sa starošću slabije izražen nego za jajašca. Odrasli insekti koji se ipak razvijaju iz ozračenih ličinki smanjene su plodnosti i kraćeg životnog vijeka.

Stadij kukuljice po intenzivnoj diobi i diferencijaciji stanica u mnogome podsjeća na embrionski stadij. Stoga i radioosjetljivost kukuljice podsjeća na onu u jajašca. Otpor-

nost na zračenje raste sa starošću kukuljice, a osobito je velik porast po završetku diobe stanica tkiva odraslog insekta. Zapravo, zračenjem se odlaže izlazak iz kukuljice, a zavisno od doze može uzrokovati malformacije ili prijevremenu smrt odraslih insekata te smrt kukuljica. Potpuno razvijeni odrasli insekti otporniji su na zračenje nego u ranijim stupnjevima razvoja.



Sl. 6. Utjecaj starosti jajašaca (u danima) i doze zračenja na broj izleglih insekata *Tenebrio molitor* (L.) (veliki brašnar)

Jedinstveni kriteriji za procjenjivanje radioosjetljivosti insekata ne postoje. Stoga je vrlo teško uspoređivati rezultate istraživanja kad se radi o istoj vrsti insekata, a usporedbe različitih vrsta na osnovi različitih istraživanja praktički su nemoguće. Tek podaci dobiveni sistematskom primjenom ujednačenih eksperimentalnih uvjeta i kriterija za vrednovanje rezultata dopuštaju međusobne usporedbe osjetljivosti među vrstama insekata. Takvi su podaci prikazani u tablici 4, gdje doza sterilizacije služi kao osnovica za usporedbu. Iz tablice se vidi da unutar kornjaša postoje velike razlike u osjetljivosti među pojedinim vrstama insekata. Ako je osjetljivost spolova različita, ženke su najčešće osjetljivije na sterilizaciju. To dozvoljava da se primijeni niža doza dovoljna samo za sterilizaciju ženki. U prisutnosti više vrsta insekata treba primijeniti dozu koja će spriječiti reprodukciju najotpornijih vrsta.

Zahtjev za radijacijskim istrebljenjem odraslih insekata pretjeran je; budući da su odrasli insekti metamorfni oblik najotporniji prema zračenju, zahtijevalo bi to neekonomično visoku dozu. Za leptire to je i nepotrebno jer se oni u svom kratkom životu ne hrane istom hranom kao i ličinke, pa se u tom obliku čak ni ne smatraju štetnicima u skladištima. Pokazalo se da doze koje uzrokuju sterilnost kornjaša ujedno oštećuju i njihov probavni sustav, pa ozračenja populacija troši bitno (i do 97%) manje hrane. Stoga se može zaključiti da je s gledišta ekonomičnosti razuman cilj radijacijske dezinsekcije sterilizacija prisutnih insekata i sprečavanje njihova razvojnog slijeda.

Zanimljiva je varijanta dezinsekcije zračenjem u kojoj ne treba zajedno s insektima ozračivati i onečišćenu hranu. To je tzv. tehnika sterilnih insekata, koja se zasniva na pripuštanju mnoštva insekata, uzgojenih i zatim steriliziranih u laboratoriju, u neku zatvorenu populaciju iste vrste, gdje će parenje s autohtonom populacijom proizvesti neoplođena jajašca. Kornjašima zračenje, osim plodnosti, narušava i kompetitivnost s neozračenim jedinkama. Više uspjeha postiže se s leptirima, zahvaljujući nekim njihovim biološkim karakteristikama: odrasli se insekti ne hrane, onečišćenje proizvoda najčešće je samo jednom vrstom leptira, većina ličinki hrani se s površine, a odrasli leptiri izlaze iz onečišćenog proizvoda prije parenja. Ta je tehnika zabilježila veliki uspjeh u istrebljivanju spiralnog crva (voćni nametnik) u jugoistočnim državama SAD, a mnogo se radi i na istrebljivanju voćnih mušica u karijskom i sredozemnom bazenu.

**Uništavanje parazita.** Primjena kemoterapeutskih sredstava protiv parazita u čovjeku i domaćim životinjama često

je osuđena na neuspjeh, jer su domaćini osjetljivi na ista sredstva kao i paraziti. Onečišćenje hrane parazitima mnogo se smanjilo zahvaljujući poboljšanju općih higijenskih uvjeta, ali parazitizam ljudi i stoke stalno je prisutan u različitim dijelovima svijeta, pa je potrebna dodatna zaštita koja bi ga suzbila. Ozračivanje namirnica animalnog porijekla jedan je od alternativnih načina borbe protiv parazita. Zasniva se na radioosjetljivosti parazita, koja zavisi od stupnja razvoja, temperature, postupka s namirnicom nakon zračenja, prisutnosti spojeva koji zaštitno djeluju i različitih individualnih faktora. Osjetljivost parazita na zračenje najveća je na stupnju intenzivne diobe stanica. Tkiva kojima se stanice aktivno dijele, osjetljivija su od somatskih tkiva, pa je doza potrebna za sterilizaciju organizama niža od letalne doze. Ta je činjenica važna za određivanje najniže potrebne doze za uništavanje parazita, jer mnogi paraziti nisu patogeni ako se ne mogu razmnožavati u domaćinu. Nadalje, muške su spolne stanice osjetljivije od ženskih, pa je, da bi se istrijebili paraziti, dovoljna ona doza zračenja koja sterilizira mužjaka. Unutar iste vrste parazita opažene su individualne razlike prema radioosjetljivosti (tabl. 5).

gljivica na zračenje, osim o genetskim, ovisi i o mnogim drugim činiocima. Diploidne stanice otpornije su na zračenje jer imaju i drugi set kromozoma. Slično, i otpornost stanica s više jezgara veća je jer je dovoljno da i jedna jezgra preživi.

Za postizanje učinka nije potrebna potpuna eliminacija mikroflora, posebno za voće s kratkim fiziološkim vijekom (npr. jagode); za privremeno zaustavljanje razvoja gljivica dostaje i niža doza, oko 2 kGy, pri čemu preživljavaju ne samo eventualno prisutni streptokoki i bakterijske spore nego i neke otpornije spore gljivica. Zato voće s dužim fiziološkim vijekom zahtijeva i veću dozu zračenja.

Većina gljivičnih spora može se nakon radijacijskog oštećenja oporaviti, posebno ako je razvoj usporen. Ta se sposobnost, međutim, može znatno smanjiti sniženjem temperature ili eliminacijom kisika, pa se ta kombinacija primjenjuje za dugotrajnije uskladištenje ili transport.

S obzirom na druge postupke konzerviranja, kao što je odlaganje zrenja, ili na druge proizvode, kao što su meso i mesni proizvodi, primjena ionizirajućeg zračenja za konzerviranje voća i povrća neprikladnija je iz sljedećih razloga: domaćin je osjetljiv na zračenje dozama kojima se postiže

Tablica 4  
INSEKTI KOJI NAPADAJU USKLADIŠTENE POLJOPRIVREDNE PROIZVODE I NJIHOVA OSJETLJIVOST PREMA IONIZIRAJUĆEM ZRAČENJU

Vrsta insekta	Najviša doza uz koju je moguće razmnožavanje, kGy			Sterilizirajuća doza kGy		
	Mušjaci	Ženke	Nerazdvojeni spolovi	Mušjaci	Ženke	Nerazdvojeni spolovi
<b>Kornjaši</b>						
<i>Ahasverus</i> (oštrokutni žitar)	0,20	0,10		0,30	0,20	
<i>Lasioderma serricorne</i> (F.) (duhanar)	0,175	0,132		0,25	0,175	0,25
<i>Rhizopertha dominica</i> (F.) (žitni kukuljičar)			0,132			0,175
<i>Sitophilus granarius</i> (L.) (žitni žižak)	0,05	0,05		0,10	0,10	
<i>Sitophilus oryzae</i> (L.) (rižin žižak)	0,132	0,132		0,132	0,132	
<i>Sitophilus zeamais</i> (kukuruzni žižak)	0,05	0,05		0,10	0,10	
<i>Tribolium castaneum</i> (Herbst) (kestenjasti brašnar)	0,10	0,10		0,20	0,20	
<i>Tribolium confusum</i> (J. du Val) (mali brašnar)			0,132			0,175
<b>Leptiri</b>						
<i>Ephestia cautella</i> (Walker) (bademov moljac)	0,50	0,20		1,0	0,30	
<i>Plodia interpunctella</i> (Hübner) (bakrenasti brašneni moljac)	1,0	1,0		1,0	1,0	
<i>Sitotroga cerealella</i> (Olivier) (žitni moljac)	1,0	1,0		1,0	1,0	

Tablica 5  
UČINAK ZRAČENJA NA NEKE PARAZITE

Organizam	Doza zračenja kGy	Učinak zračenja
<b>Praživotinje</b>		
<i>Entamoeba histolytica</i>	0,167 0,250 1,4	99%-tno uništenje cista 100%-tno uništenje cista Djelomična inhibicija rasta <i>in vitro</i>
<i>Toxoplasma gondii</i>	0,09 0,3	Gubitak infektivnosti Smrt parazita
<b>Crvi</b>		
<i>Anisakis</i> sp.	6 10 (u 6%-tnoj otopini NaCl)	Smanjena prodornost larvi 100%-tna smrtnost
<i>Cysticercus bovis</i>	4 30	Sprečavanje razvoja 100%-tna smrtnost
<i>Cysticercus cellulosae</i>	2...6	Zaraženo meso sigurno za konzumiranje
<i>Trichinella spiralis</i>	42 0,033 0,093 0,112 0,140 2,3...7	100%-tna smrtnost Sprečavanje invazije mišića Sterilizacija odraslih parazita Sterilizacija 60...100% ženki Sprečavanje sazrijevanja Smrt parazita

optimalna kontrola patogena; već prema uvjetima u okolišu stupanj onečišćenosti i veličina populacije prisutnih mikroorganizama veoma se promjenljivi; ne može se pod istim uvjetima i na istom stupnju zrelosti uzgojiti neinfestirano voće i povrće koje bi služilo kao kontrola za određivanje optimalne doze; nema općenitih, pogodnih i djelotvornih metoda za određivanje veličine populacije infestirajućih mikroorganizama.

Posljednji je razlog uzrokom što podaci o radioosjetljivosti gljivica na voću i povrću nisu međusobno usporedivi. Iz istog je razloga teško propisati neku dozu zračenja kao adekvatnu, pa se često daje raspon doza (tabl. 6).

Po rasprostranjenosti upotrebi u prehrani, ali i po učestalosti i visini mikrobiološke kontaminacije, važnu skupinu proizvoda čine začini. Kontaminirani papar može sadržati i 100 milijuna mikroorganizama u 1 gramu, pa će i mali dodatak papra uzrokovati kontaminaciju suhomesnatih proizvoda. Stoga se trajnost takvih proizvoda može produžiti dekontaminacijom najonečišćenijih sirovina, odnosno začina. U uskladištenim začinima uz nisku relativnu vlažnost mogu se razmnožavati jedino plijesni. Doza ionizirajućeg zračenja od 4 kGy eliminira u mljevenoj paprici 99% plijesni i produžava joj skladišnu stabilnost nekoliko puta.

**Uništavanje bakterija.** Mikrobiološki problemi u vezi s ozračivanjem namirnica slični su kao i za ostale, uobičajene metode konzerviranja (v. *Konzerviranje hrane*, TE 7, str. 268). S obzirom na cilj dekontaminacije namirnica u radijacijskoj se tehnologiji razlikuju sljedeći specifični postupci

**Uništavanje gljivica i plijesni.** Poznato je da su gljivice i plijesni vrlo česti uzročnici kvarenja hrane. Osjetljivost



Tablica 6

## UČINAK ZRAČENJA NA GLJIVICE I PLIJESNI NA VOĆU I POVRĆU

Voće ili povrće	Bolest	Uzročnik	Doza kGy	Učinak zračenja
Jagoda	Siva plijesan	<i>Botrytis cinerea</i>	2	Zaustavljen razvoj patogena 10...14 dana na 50 °C
	Gnjilež	<i>Cladosporium herbarum</i>	2	Usporen rast patogena uz hlađenje
Naranča	Zelena plijesan	<i>Penicillium digitatum</i>	1,4...1,9	Zaustavljeno kvarenje 12 dana na 24 °C i 17 dana na 13 °C
	Plava plijesan	<i>Penicillium italicum</i>	1,4...1,9	Zaustavljeno kvarenje 12 dana na 24 °C i 17 dana na 13 °C
	Gnjilež peteljke	<i>Alternaria citri</i>		Patogen vrlo otporan prema zračenju
Kajsija, breskva, trešnja, šljiva, nektarina	Smeđa gnjilež	<i>Rhizopus stolonifera</i>	2,5...3	Nedjelotvorno; omekšanje voća i gubitak arome
	Siva plijesan	<i>Botrytis cinerea</i>	2...3	
	Plava plijesan	<i>Penicillium expansum</i>	2...3	
Jabuka, kruška	Siva plijesan	<i>Botrytis cinerea</i>	2	Zaustavljen razvoj patogena 10 dana na 21...24 °C
	Plava plijesan	<i>Penicillium expansum</i>	2	Zaustavljen razvoj patogena 10 dana na 21...24 °C
	Crna plijesan	<i>Aspergillus niger</i>	2...3	Omekšanje voća
Krumpir	Mekana gnjilež	<i>Erwinia carotovora</i>	0,2...4,8	Nedjelotvorno; omekšanje i obezbojenje gomolja
	Mekana gnjilež	<i>Pythium debaryanum</i>	1,4	
Rajčica	Gnjilež	<i>Alternaria tenuis</i>	2,5...3	Usporeno kvarenje, ali rajčica omekša i postaje pjegava
	Gnjilež	<i>Rhizopus stolonifera</i>	2...3	

dekontaminacije: radapertizacija, radacidacija i radurizacija. Mogućnost primjene pojedinih postupaka zavisi od prirode namirnice i prirode kontaminirajuće mikroflora.

**Radapertizacija** je eliminacija svih bakterija iz namirnice, a odgovara pojmu komercijalne sterilnosti u konzerviranju drugim postupcima. U uvjetima u kojima je onemogućeno ponovno onečišćenje, bakterije ili njihovi toksini ne mogu se razviti bez obzira koliko je dugo i pod kakvim je uvjetima namirnica uskladištena. Radapertizacija se primjenjuje za namirnice u kojima se mogu razmnožavati opasne patogene bakterije kao što su *Clostridium botulinum*, *Clostridium perfringens* i eventualno *Bacillus cereus*. Prva je od njih najotpornija prema zračenju, pa je eliminacija te bakterije kriterij djelotvornosti postupka. U namirnicama koje pokazuju kiselu reakciju (pH 4,5), sadrže šećer ili sol (>10%) ili se odlikuju niskim udjelom vode, *Clostridium botulinum* ne može se razviti. Naprotiv, meso, riba, perad, jaja i njihovi proizvodi lako su pokvarljivi u smislu mogućnosti pojave te bakterije. Stoga takve namirnice treba prvo toplinski obraditi i postići faktor inaktivacije od  $10^{12}$ , a nakon toga zračiti dozom potrebnom za postizanje istog faktora radijacijske inaktivacije od  $10^{12}$ . Ti postupci ujedno eliminiraju i *Cl. perfringens* i *B. cereus* zahvaljujući njihovoj većoj radioosjetljivosti. Namirnice koje se podvrgavaju tom postupku namijenjene su za dugo čuvanje, pa je bitno spriječiti ponovno onečišćivanje, što se postiže hermetičkim zatvaranjem konzervi.

Visoke doze zračenja potrebne za radapertizaciju primjenjuju se za dekontaminaciju nekih vrlo kontaminiranih dodataka i začina te za eliminaciju spora antraksa iz hrane za životinje.

**Radacidacija** je postupak eliminiranja specifičnih patogenih nesporulirajućih mikroorganizama, a odgovara pojmu pasterezacije. Njen je cilj da se do zanemarljive razine smanji rizik od takvih mikroorganizama, ali se pritom pojavljuju i dodatni mikrobiološki problemi. Naime, radacidacija produžava trajnost namirnice, dajući vremena preživjelim mikroorganizmima da se razviju. Osim toga, mikroflora koja zaostaje nakon zračenja promijenjena je s obzirom na normalnu mikrofloru, pa može uzrokovati netipično kvarenje koje ne mora biti prepoznatljivo.

Najvjerovatnije je da postupak prežive najotpornije bakterije. Ako se radi o eliminaciji salmonela, stafilokoki i enterokoki mogu preživjeti postupak ako su u početku prisutni u velikom broju. Stoga namirnice u prvom redu moraju udovoljavati općim bakteriološkim zahtjevima, a

proces se radacidacije ne smije držati zamjenom za dobru proizvodnu praksu. Nadalje, pakovanje mora onemogućiti ponovno onečišćivanje, a ako se ne radi o suhom proizvodu, namirnice se moraju čuvati na temperaturi nižoj od 3 °C ili u zamrznutom stanju.

Izbor radacidacijske doze zavisi od razine na kojoj je specifični patogeni mikroorganizam još moguće detektirati, od radioosjetljivosti mikroorganizma, početnoj kontaminaciji, prirodni namirnice i njezinu fizičkom stanju. Obično se smatra da je faktor inaktivacije od  $10^7$  zadovoljavajući za eliminaciju salmonela.

Radacidacija je pogodna za prepakovane namirnice namijenjene za dalje kuhanje i za kuhane poluzaštićene mesne proizvode pakovane pod vakuumom koji se čuvaju na sniženoj temperaturi.

**Radurizacija**, slično kao i radacidacija, uklanja samo neke skupine bakterija koje uzrokuju kvarenje namirnice. U obzir stoga dolaze samo namirnice koje su definirane kao pokvarljive u smislu proliferacije mikroorganizama (svježe meso, perad, riba, sjeckano povrće i neki delikatni proizvodi). Ponovno onečišćivanje i razmnožavanje eventualno prisutnih i preživjelih patogenih bakterija mora se spriječiti adekvatnim pakovanjem i čuvanjem na sniženoj temperaturi. Međutim, produžena trajnost povećava vjerojatnost razvijanja toksina i pojavu netipičnog i teško prepoznatljivog kvarenja. Zbog vjerojatnosti da radurizirane namirnice dolaze izravno do potrošača, potrebna je još stroža kontrola temperaturnog režima poslije ozračivanja. Postupak ipak predstavlja djelotvoran način uklanjanja psihrofilne flore, koja većinom nestaje ozračivanjem dozom do 5 kGy, a primjenjuje se i za dekontaminaciju sirovina, začina, dodataka i različitih drugih sastojaka hrane.

**Zdravstvena ispravnost ozračenih namirnica.** Bez obzira da li je neka namirnica ozračena ili nije, ne može se dokazati da ne postoji apsolutno nikakav rizik ili nepoželjni učinak što bi ga mogla uzrokovati njena upotreba. Zbog toga pojam apsolutna sigurnost nije prikladan za zdravlje i prehranu, nego treba težiti svestranom i detaljnom istraživanju svih mogućnosti i potom procjeni rezultata u kontekstu dostupnog znanja. Pojam koji se upotrebljava za opisivanje prikladnosti namirnice za ljudsku upotrebu jest zdravstvena ispravnost.

Smatra se da su ozračene namirnice zdravstveno ispravne ako u njima nema mikroorganizama i njihovih toksina, ako ozračivanje nije proizvelo nikakve toksične tvari ili induciralo radioaktivnost, te ako nije narušena prehrambena vrijednost

namirnica s obzirom na iste takve namirnice koje nisu obrađene zračenjem ili su obrađene uobičajenim postupcima.

Doze zračenja uz koje se postižu određeni učinci u namirnicama većinom su nedovoljne za sterilizaciju. To znači da se u ozračenim namirnicama i nakon zračenja nalazi stanovit broj mikroorganizama koji predstavljaju potencijalnu opasnost ako bi se razmnožili. Stoga su istraživanja mikrobioloških aspekata zdravstvene ispravnosti ozračenih namirnica bila usmjerena osobito na sljedeća 4 pitanja: da li preživjeli mikroorganizmi pokazuju povećanu otpornost na zračenje; da li patogeni mikroorganizmi imaju povećanu virulenciju; da li se fiziološka svojstva mikroorganizama mijenjaju tako da otežavaju njihovu identifikaciju; da li promjena mikroflora uzrokuje nekarakteristično kvarenje namirnica, koje je to opasnije što se teže prepoznaje? Istraživanja su na prva 3 pitanja dala negativne odgovore. Problem nekarakterističnog kvarenja, uzrokovanog pomakom spektra mikroflora, mogao bi se pojaviti samo u namirnicama s većim udjelom vode (meso, perad, riba), jer se u suhim namirnicama mikroorganizmi koji su preživjeli zračenje ne mogu razmnožavati. Što je primijenjena doza zračenja niža, manja je i opasnost od kvarenja uzrokovanog nekarakterističnim mikroorganizmima, jer preživjela raznolika i aktivna mikroflora uzrokuje kvarenje, što predstavlja odgovarajuće upozorenje. Najveća je opasnost toksin *Clostridium botulinum* tip E. Međutim, na temperaturi nižoj od 3°C, proizvodnja toksina bitno je sporija od procesa kvarenja, pa je čuvanje na tim temperaturama ozračenih namirnica u kojima se može pojaviti *Clostridium botulinum* tip E obveza dobre proizvodne prakse. Ta praksa nije jedinstvena za ozračene namirnice iz te grupe, nego se to za njih zahtijeva i bez obzira na zračenje. Tako se zračenjem ne uvode nikakve dodatne komplikacije, a eliminira se cijeli niz specifičnih patogenih mikroorganizama.

Zračenje proizvodi radijacijskokemijske promjene u ozračenim namirnicama i u stanicama organizama koji se nalaze u namirnicama. Radijacijskokemijske promjene malih molekula događaju se tek u jednoj molekuli od njih nekoliko tisuća, dok se u svakoj molekuli velike relativne molekularne mase (npr. DNA) događa nekoliko kemijskih promjena. Stoga je konačni rezultat djelovanja zračenja biocidni učinak uz minimalne kemijske promjene. Međutim, iako minimalne, radijacijskokemijske promjene u ozračenim namirnicama bile su predmetom mnogih istraživanja. Cilj tih istraživanja bila je radijacijskokemijska karakterizacija namirnica, koja, polazeći od namirnica kao kemijskih sustava, omogućuje znanstveni pristup zračenju namirnica.

S obzirom na kompleksan sastav gotovo svih namirnica, ne može se očekivati potpuna kemijska analiza svih produkata. Ako se, međutim, poznaju osnovne kinetičke i mehaničke zakonitosti, nastajanje mnogih skupina spojeva može se predvidjeti ili eliminirati s velikim stupnjem pouzdanosti iz mnoštva raznovrsnih mogućnosti. Razumijevanje mehanizama radiolize pomaže da se rasprše sumnje zbog nužno nepotpune analize produkata, omogućuje ekstrapolacije s pojedinačnih na šire skupine namirnica i predstavlja osnovicu za procjenu tehnološke izvedivosti i zdravstvene ispravnosti.

Kemizam ozračivanja namirnica mnogo je jednostavniji od, npr., kemizma pečenja ili prženja. Dok se za vrijeme prženja parametri procesa kontinuirano mijenjaju, predaja energije zračenja je ujednačena i razmjerna udjelu elektronske gustoće (u prvom približenju: masenom udjelu) komponenta. To znači da se količina energije (doza zračenja) koju apsorbira svaka komponenta može točno izračunati. Budući da je kemijska promjena uglavnom razmjerna s apsorbiranom dozom, može se izračunati i iznos izravne kemijske promjene svake od glavnih komponenti namirnica (vode, masti, škroba, proteina). Neizravne kemijske promjene uzrokuju reaktivne čestice nastale izravnom djelovanjem zračenja na glavne komponente, reagirajući s komponentama koje su prisutne u niskim koncentracijama. Budući da se samo male reaktivne čestice mogu difuzijom bitnije udaljiti od mjesta nastanka, neizravne učinke najviše uzrokuju primarni produkti radiolize

vode. Pritom se njihove reakcije u svemu podvrgavaju zakonitostima kemijske kinetike i radijacijske kemije.

Raspodjela reaktivnih čestica u ozračenim namirnicama nikako nije slučajan proces. Za čestice nastale izravnom djelovanjem raspodjela je posljedica ionizacije najlabilnije veze C-H ili C-C; raspodjela reaktivnih čestica nastalih neizravnim djelovanjem također je utemeljena na kemijskim načelima, tj. na relativnim reaktivnostima različitih komponenata s primarnim produktima radiolize vode. Za razliku od proteinskih komponenta, na nastajanje slobodnih radikala u lipidnim komponentama neće utjecati produkti radiolize vode, jer lipidi nisu u vodi topljivi. Za radijacijskokemijske promjene u lipidima veoma je važna prisutnost kisika. Poznavanje načela radijacijske kemije omogućuje i druga predviđanja, npr. da zračenje neće stvarati kondenzirane arome kao što ih stvaraju pirolitički procesi, ili da se nitrozamini neće naći u ozračenim namirnicama jer su vrlo reaktivni sa slobodnim radikalima, pa ih oni odmah razgrađuju.

Slobodni radikali vrlo su reaktivni i stoga kratkoživeći u uvjetima slobodne difuzije. U dehidriranim sredinama, u kojima je otežana difuzija, mogu preživjeti i duže vrijeme, ali nestaju prilikom rehidracije čim se smanji viskoznost i omogući difuzija. Nestajanje radikala ubrzano je na povišenoj temperaturi, pa u ozračenju hrani koja je pripremljena za konzumaciju nema slobodnih radikala.

Mnogo je istraživačkog napora u prošlosti utrošeno na traganje za hipotetičkim jedinstvenim radiolitičkim produktima, koji su definirani kao spojevi nepoznati u neozračenim namirnicama. Takvi spojevi nisu nađeni. U ozračenim namirnicama uvijek su nađeni samo spojevi koji se i inače nalaze u tim ili drugim neozračenim namirnicama, ili spojevi koji nastaju u istraživanim ili drugim namirnicama pripremljenima uobičajenim postupcima.

Za ozračivanje namirnica dopuštena je upotreba  $\gamma$ -zračenja koje emitiraju kobaltov radionuklid  $^{60}\text{Co}$  i cezijev radionuklid  $^{137}\text{Cs}$ , zatim rendgenskog zračenja energije do 5 MeV i elektrona energije do 10 MeV. Ta zračenja ne mogu u namirnicama inducirati radioaktivnost.

Iz opisanih činjenica o kemijskim promjenama u ozračenim namirnicama slijedi da se ne mogu očekivati bitne promjene prehrambene vrijednosti koje bi bile uzrokovane izravnim djelovanjem zračenja na glavne komponente namirnica.

Ugljikohidrati kao škrob, pektin i celuloza cijepaju se na fragmente s manje saharidnih jedinica, što nema posljedice za prehrambenu vrijednost, jer se to isto događa s njima i u probavi.

Masnoće se oksidiraju, polimeriziraju, dekarboksiliraju i dehidrogeniraju. Oksidacija je nepoželjna jer uzrokuje užeglost, a može se potisnuti eliminacijom kisika ili zračenjem na niskoj temperaturi. Pojava manjih fragmenata triglicerida masnih kiselina (ugljkovodika, aldehida, estera, slobodnih masnih kiselina) nije samo karakteristična posljedica zračenja, nego i toplinske obradbe, a pojava alifatskih i aromatskih cikličkih spojeva karakteristična je samo za primjenu topline.

Glavna promjena proteinske komponente u ozračenim namirnicama sastoji se u cijepanju makromolekula na manje proteine, koji u probavi daju iste aminokiseline kao i originalni protein, pa je ta promjena bez posljedica za prehrambenu vrijednost.

Vitamini se u namirnicama nalaze u niskim koncentracijama i zato je njihova radiolitička razgradnja uglavnom određena njihovom reaktivnošću s primarnim i sekundarnim slobodnim radikalima. Vitamini A, C, E, riboflavin, B<sub>12</sub>, tiamin i kinin vrlo su reaktivni s organskim i peroksidnim radikalima; niacin, piridoksin, vitamin D, pantotenska kiselina i biotin relativno su slabo reaktivni sa slobodnim radikalima i ostaju stabilni u ozračenim namirnicama. Općenito, vitamini osjetljivi na toplinsku obradbu osjetljivi su i na zračenje. Komparativne studije pokazuju, međutim, da je retencija vitamina nakon zračenja veća nego nakon toplinske obradbe za isti učinak. Retencija vitamina može se poboljšati sniženjem temperature i primjenom veće brzine doze (tj. akcelera-

tora elektrona). Neke promjene koje su u vitaminima uzrokovane zračenjem, npr. konverzija askorbinske u dehidroaskorbinsku kiselinu, s istom aktivnošću kao vitamin C, značajne su s prehrambenog gledišta.

### RADIJACIJSKA POLIMERIZACIJA

Ionizirajuće zračenje stvara u ozračenim monomerima elektrone, pozitivne i negativne ione i slobodne radikale (v. *Radijacijska kemija*). Sve te čestice mogu inicirati lančanu polimerizaciju, pa je u načelu moguća simultana inicijacija kationskog, anionskog i slobodnoradikalnog tipa (v. *Polimerizacija*, TE 10, str. 573). Na ukupnu brzinu polimerizacije najviše utječu brzine propagacije i terminacije, koje pak zavise od prirode kratkoživećih čestica i sredine u kojoj se nalaze. Stoga se u praksi, uz definirane eksperimentalne uvjete, zračenjem inicirana polimerizacija odvija uz neki određeni mehanizam koji prevladava, a ne uz više ravnopravnih mehanizama, iako bi se na osnovi nespecificnosti djelovanja ionizirajućeg zračenja očekivalo suprotno.

Do 1955. godine pretpostavljalo se da je mehanizam polimerizacije slobodnim radikalima jedini mogući mehanizam, jer je teorija negirala mogućnost postojanja dugoživećih iona u sredinama s malom dielektričnom konstantom. U takvoj klimi potvrda ionskih mehanizama nije ni tražena, a treba istaknuti da je takvo potvrđivanje veoma otežano, jer već vrlo male količine vlage ili drugih akceptora kationa djeluju usporavajuće. Međutim, mehanizam ionske polimerizacije ipak je utvrđen, i to prvo na niskim temperaturama, a zatim u strogo bezvodnim sustavima.

O mehanizmu zračenjem inicirane polimerizacije može se zaključiti ako se usporede karakteristike polimerizacije s poznatim ponašanjem monomera u prisutnosti katalizatora, ako se razmotri utjecaj vanjskih parametara (temperatura, brzina doze) na brzinu polimerizacije i učinak aditiva kao što su akceptori radikala ili iona.

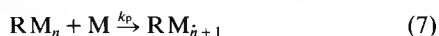
Poznata polimerizabilnost monomera s različitim tipovima inicijatora u homopolimerizaciji služi kao indikacija mogućeg mehanizma radijacijske polimerizacije. Dok neki monomeri (stiren) ne pokazuju nikakve specifičnosti, neki drugi, kao izobutilen, ciklopentadien i vinilni eteri, izrazito preferiraju polimerizaciju kationskim mehanizmom. Pojedini monomeri ( $\alpha$ -metilstiren) mogu polimerizirati kationskim i anionskim mehanizmom, a metil-metakrilat može polimerizirati anionskim i mehanizmom slobodnih radikala.

Većina monomera polimerizira brže na povišenoj temperaturi, uz energiju aktivacije karakterističnu za reakcije slobodnih radikala. Na mehanizam slobodnih radikala u polimerizaciji vinilnih monomera u otopinama upućuje inhibicija polimerizacije spojevima koji su poznati kao akceptori radikala, npr. kisik i benzokinon. Na sniženoj temperaturi i uz prisutnost zraka reakcije slobodnih radikala umnogome su potisnute, ali to nisu ionske reakcije. Prisutnost metanola i acetona inhibira radijacijsku polimerizaciju stirena u metilen-kleridu na  $-78^\circ\text{C}$ , što pokazuje da u tim uvjetima prevladava kationski mehanizam.

**Kinetika radijacijske polimerizacije u homogenoj fazi mehanizmom slobodnih radikala.** Mehanizam slobodnih radikala dominantan je u mnogim reakcijama polimerizacije u otopini i plinskoj fazi pobuđenima toplinom, svjetlošću ili ionizirajućim zračenjem. Reakcija se odvija u tri osnovna stupnja. Prvi je stupanj nastajanje inicirajućih radikala:



Prilikom inicijacije zračenjem s malim gradijentom gubitka energije može se pretpostaviti homogena raspodjela radikala po volumenu tekućine ili plina. U sljedećem stupnju (propagacija lanca) inicirajući radikal adira se na dvostruku vezu molekule monomera, na koji se potom adira sljedeća molekula monomera, itd.:



Konačni je stupanj terminacija, koja u homogenoj fazi nastaje

zbog interakcije dvaju rastućih polimernih lanaca:



U uvjetima stacionarnog stanja brzina nastajanja inicirajućih radikala jednaka je brzini uklanjanja radikala terminacijom:

$$v_i = k_t [RM_n]^2, \quad (9)$$

a brzina nastajanja polimera P dana je izrazom

$$v_p = k_p [RM_n][M], \quad (10)$$

koji se pomoću izraza (9) može napisati u obliku

$$v_p = k_p \sqrt{\frac{v_i}{k_t}} [M]. \quad (11)$$

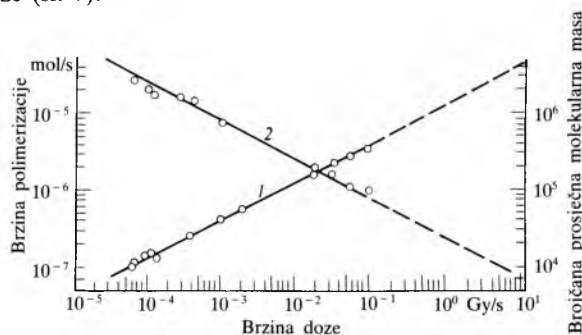
Brzina inicijacije jednaka je brzini kojom u sustavu nastaju slobodni radikali. Stoga je proporcionalna s radijacijskokemijskim prinosom za nastajanje radikala, pa zato i s brzinom doze. Iz toga slijedi da je ukupna brzina polimerizacije proporcionalna drugom korijenu iz brzine doze (sl. 7). Ista se kinetička shema može primijeniti za ocjenu relativne molekularne mase nastalog polimera. Prosječna duljina polimernog lanca dobiva se iz sljedećeg omjera:

$$\bar{P}_n = \frac{\text{količina nastalog polimera}}{\text{broj iniciranih lanaca}} = \frac{v_p}{v_i} = \frac{k_p [M]}{\sqrt{v_i k_t}} \quad (12)$$

Omjer  $\bar{P}_n$  predstavlja brojčani prosječni stupanj polimerizacije

$$\bar{P}_n = \frac{\sum N_i P_i}{\sum N_i}, \quad (13)$$

gdje je  $N_i$  broj molekula stupnja polimerizacije  $P_i$ . Produkt stupnja polimerizacije i relativne molekularne mase monomera đaje brojčanu prosječnu molekularnu masu  $M_n$ . Vidi se da je  $M_n$  obrnuto proporcionalno drugom korijenu iz brzine doze (sl. 7).



Sl. 7. Zavisnost brzine radikalske polimerizacije (1) i relativne molekularne mase stirena (2) od brzine doze

Osim brzinom doze, na radijacijsku se polimerizaciju u otopini može utjecati i posredovanjem reakcije propagacije (7). Dok međusobne reakcije slobodnih radikala (8) trebaju vrlo malu energiju aktivacije (svaki je sudar uspješan), brzina propagacije zavisi od temperature; što je temperatura niža, to je konkurencija za slobodne radikale veća i reakcija je sporija. Smanjivanje koncentracije monomera u otopini ima sličan učinak na smanjenje brzine propagacije. Nadalje, priroda monomera, tj. reaktivnost dvostruke veze u molekuli, izravno utječe na brzinu propagacije. Što je ta reaktivnost manja, to je veća vjerojatnost da će procesi koji konkuriraju za primarne radikale biti djelotvorniji.

Pri vrlo visokim konverzijama monomera u polimer viskoznost sustava postaje vrlo velika, što sprečava međusobnu terminaciju rastućih lanaca, ali i manje utječe na difuziju monomernih jedinica. Zato se i brzina polimerizacije i molekularna masa polimera povećavaju iznad iznosa očekivanih na osnovi proporcionalnosti (11). Ta je pojava poznata kao *efekt gela*. U polimeru istaloženom iz otopine slobodni radikali mogu biti ekstremno duga života i polimerizacija se može nastaviti na trajanju od nekoliko dana poslije prestanka zračenja.

**Kinetika radijacijske ionske polimerizacije u tekućoj fazi.**

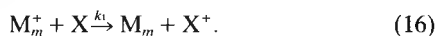
Djelovanjem ionizirajućeg zračenja na molekulu monomera primarno nastaje pozitivni ion i elektron:



Pozitivni ioni iniciraju propagaciju prijenosom protona na monomer ili adicijom druge molekule monomera:



U prisutnosti neke strane molekule X lanac se može prekinuti (terminacija):



Kinetička razmatranja slična onima za mehanizam slobodnih radikala daju izraz za brzinu polimerizacije:

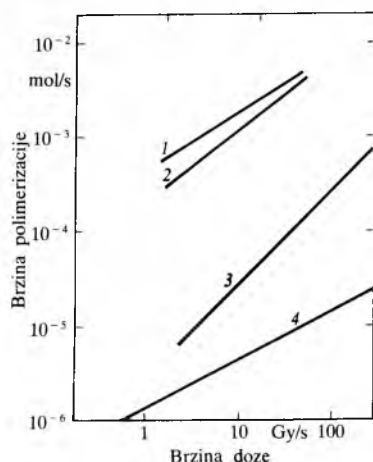
$$v_p = \frac{k_p}{k_t[X]} v_i[M] \quad (17)$$

iz kojega se vidi da je brzina kationske polimerizacije proporcionalna s brzinom inicijacije  $v_i$ , pa je zato proporcionalna i s brzinom doze. Analogan izraz vrijedi za anionsku polimerizaciju.

Osobitost je radikalne polimerizacije da se već pri niskim dozama zračenja potroše molekule strane tvari (nečistoće) koje bi mogle uzrokovati terminaciju, pa se nakon toga polimerizacija odvija prema zakonitostima opisanim u izrazu (11). Međutim nečistoće u ionskoj polimerizaciji (npr. voda u tragovima) mogu se regenerirati neutralizacijom naboja i opetovano uzrokovati terminaciju lanaca. Tek pri ekstremno niskim koncentracijama nečistoća nastaje terminacija drugim procesima; u sredinama s velikom dielektričnom konstantom i koje imaju veliku solvativirajuću sposobnost, ioni nastali radiolizom prelaze u otopinu i postaju slobodni. Tada je za terminaciju odgovorna rekombinacija iona:



a brzina polimerizacije dana je izrazom (11), koji vrijedi i za polimerizaciju mehanizmom slobodnih radikala. S obzirom na brzinu radikalne polimerizacije (sl. 7), brzina je ionske polimerizacije nekoliko redova veća (sl. 8). Ionska se polimerizacija također odlikuje vrlo niskom energijom aktivacije. Tako se općenito može zaključiti da utjecaji brzine doze i temperature na brzinu polimerizacije ne omogućuju potpuno razgraničenje ionskih i radikalnih mehanizama zračenjem inicirane polimerizacije i da je njihova jasna identifikacija moguća tek u sklopu s drugim dokazima.



Sl. 8. Zavisnost brzine ionske polimerizacije stirena od brzine doze u različitim uvjetima. 1 i 2 različiti pripravci bezvodnog stirena, 3 stiren s primjesom trimetilamina ( $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), 4 stiren u prisutnosti vode

fazi svakako je uređenost strukture nastalog polimera, što je posljedica strukturne uređenosti čvrste faze. Kad polimerizacija zahtijeva samo mali pomak strukturnih jedinica, kristalna rešetka monomera može red i usmjerenost prenijeti i na polimer. Kad je udaljenost monomernih jedinica u polimeru manja nego u izvornom kristalu monomera, polimerizacija uzrokuje kontrakciju volumena i rezultira amorfnim polimerom.

Polimeri dobiveni radijacijskom polimerizacijom u čvrstoj fazi odlikuju se posebnim svojstvima. Tako je, npr., polioksimetilenu čvrstoća na istezanje veća pedeset puta, a Youngov je modul elastičnosti deset puta veći nego u polioksimetilena dobivenog drugim metodama polimerizacije. Kompozit načinjen s takvim polioksimetilenom pokazuje čvrstoću na udar sličnu čvrstoći polimernog materijala ojačanog staklenim vlaknima, a niti polioksimetilena ugrađene u komercijalne smole povećavaju viskoznost bolje od kazeina, karboksimetilceluloze i drugih dodataka. Rezultat visokog stupnja orijentacije polimernih lanaca jesu također poboljšana toplinska svojstva tog polimera.

**OZRAČIVANJE POLIMERA**

Zahvaljujući svojoj velikoj molekularnoj masi, polimeri doživljavaju bitne fizikalne promjene već uz relativno niske doze zračenja. Ako radijacijskokemijski prinos za kemijsku promjenu induciranu ionizirajućim zračenjem je  $0,5 \mu\text{mol/J}$ , tada će doza od 10 kGy uzrokovati oko  $3 \cdot 10^{18}$  kemijskih promjena u 1 g tvari jedinične gustoće. Ako je relativna molekularna masa te tvari 100, udio molekula koje doživljuju kemijsku promjenu bit će  $5 \cdot 10^{-4}$  ili 1 molekula od 2 000. Ako je, međutim, relativna molekularna masa  $10^6$ , tada svaka molekula pretrpi u prosjeku 5 kemijskih promjena. Ako je, npr., ta kemijska promjena prekid kemijske veze u polimernom lancu, molekularna masa polimera smanjuje se šest puta, što rezultira mjerljivom promjenom fizikalnih svojstava; ako je pak u pitanju reakcija umrežavanja, molekularna masa polimera porast će za faktor 6, što će također uzrokovati znatnu promjenu fizikalnih svojstava.

Poznavanje kemijskih promjena u ozračenim polimerima temelj je za razumijevanje fizikalnih promjena uzrokovanih ozračivanjem polimera. Kemijske promjene polimernih molekula u načelu su analogne promjenama što ih zračenje uzrokuje u niskomolekularnim spojevima sličnog sastava, ali su modificirane čvrstom fazom i efektom kaveza. Navedeni primjeri, u kojima molekularna masa polimera raste ili opada kao posljedica ozračivanja, čine osnovicu za podjelu polimera na one koji se ozračivanjem pretežno umrežuju i na one koji se pretežno degradiraju. Općenito se polimeri tipa  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  pretežno umrežuju, dok za polimere tipa  $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}-)_n$  prevladava degradacija (tabl. 7). Pretpostavlja se da se tercijarni ugljikov atom nalazi pod velikom steričkom napetošću, pa je na tom mjestu veza među ugljikovim atomima oslabljena.

Stupanj nezasićenosti polimera također se može mijenjati djelovanjem zračenja. Početno visokonezasićenim polimerima

Tablica 7  
UTJECAJ IONIZIRAJUĆEG ZRAČENJA  
NA POLIMERE

Pretežno se umrežuju:	Pretežno se degradiraju:
Polietilen	Poliizobutilen
Polipropilen	Poli(viniliden-klorid)
Poli(vinil-klorid)	Politetrafluoretilen
Klorirani polietilen	Polimetakrilonitril
Poliakrilonitril	Polimetakrlna kiselina
Poliakrlna kiselina	Polimetakrilati
Poliakrilati	Poli( $\alpha$ -metilstiren)
Poliakrilamid	
Poli(vinil-pirolidon)	
Polistiren	
Sulfonirani polistiren	
Polisiloksani	
Poliamidi	
Poli(etilen-oksidi)	
Poliesteri	

**Radijacijska polimerizacija u čvrstoj fazi.** Zavisno od prirode monomera i uvjeta ozračivanja čini se da su moguća oba mehanizma radijacijske polimerizacije, slobodnoradikal-ski i ionski. Najzanimljivija odlika polimerizacije u čvrstoj

(npr. prirodnoj gumi) smanjuje se nezasićenost, a nezasićenost početno zasićenih polimera raste s dozom. Pojava nezasićenih dvostrukih veza u ozračenim polimerima može rezultirati konjugacijom, što se očituje kao obojenost. Ponekad obojenost potječe i od slobodnih radikala stabiliziranih u stupicama.

Umrežavanje i degradacija simultane su pojave i konačni učinak ozračivanja zavisi od odnosa radijacijskokemijskih prinosa tih dvaju procesa. Odziv polimera na ozračivanje zavisi i od različitih tvari koje se redovito nalaze u industrijskim polimerima (antioksidansi, omeškivači, boje, punila).

Odnos umrežavanja i degradacije u ozračenim polimerima opisan je sljedećom osnovnom jednadžbom:

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = \frac{1}{\bar{M}_w^0} + \left( \frac{1}{2} p_0 - q_0 \right) \frac{D}{M_r}, \quad (19)$$

gdje je  $\bar{M}_w^0$  težinska prosječna molekularna masa neozračenog polimera,  $\bar{M}_w$  težinska prosječna molekularna masa polimera ozračenog dozom  $D$ ,  $p_0$  udio monomernih jedinica prekinutih po jedinici doze,  $q_0$  udio monomernih jedinica umreženih po jedinici doze, a  $M_r$  relativna molekularna masa monomerne jedinice.

Ako je  $p_0/q_0 > 2$ ,  $\bar{M}_w$  se smanjuje s dozom i polimer ostaje topljiv u svojim uobičajenim otapalima; ako je  $p_0/q_0 < 2$ ,  $\bar{M}_w$  raste s dozom zračenja do točke u kojoj se u prosjeku uspostavlja jedna poprečna veza između svakih dviju početnih prisutnih molekula. Takva umrežena trodimenzionalna struktura netopljiva je u otapalima koja otapaju izvorni polimer i zove se *gel*, a pripadna se doza zove *doza gela*,  $D_{gel}$ :

$$D_{gel} = \frac{M_r}{\bar{M}_w^0} \cdot \frac{1}{\left( q_0 - \frac{1}{2} p_0 \right)}. \quad (20)$$

Ozračivanje dozom većom od  $D_{gel}$  povećava udio polimera u gelu, ali i nakon ozračivanja vrlo visokim dozama postoji dio polimera koji ostaje topljiv (*sola*). Udio *sola*  $S$  u polimeru ozračenom dozom većom od  $D_{gel}$  opisan je Charlesby-Pinnerovom jednadžbom:

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{M_r}{q_0 \bar{M}_w D}, \quad (21)$$

koja omogućuje mjerenje radijacijskokemijskih prinosa umrežavanja i degradacije.

Umreženje uzrokovano zračenjem uzrok je nekih neuobičajenih svojstava polimera. Tako se, npr., polietilen niske gustoće tali na 115 °C, ali zračenjem umreženi polietilen ne prelazi zagrijavanjem u tekuće, nego u stanje slično gumi. Ta je promjena ozračivanjem blizu doze gela relativno nagla, a doza gela predstavlja točku diskontinuiteta i za niz drugih svojstava polimera. Dimenzijska stabilnost umreženih polietilena i poli(vinil-klorida) na povišenim temperaturama nalazi svoju industrijsku primjenu: za elektroizolaciju kabela zahtijeva se oko 70% gela, dok su zahtjevi kod folija za pakovanje niži, oko 30% gela, pa su tada potrebne i niže doze.

Važno je svojstvo zračenjem umreženih polukristaliničnih polimera tzv. efekt pamćenja oblika. Polimer se prvo ozrači dozom većom od doze gela, zatim se zagrije da bi se rastalile kristalične regije i da se polimer istegne. Dok je još napregnut, naglo se ohladi, čime se reformira kristalichnost i materijal zadrži nametnuti oblik i na sobnoj temperaturi. Ako se sada ponovno zagrije na temperaturu višu od tališta kristalita, napregnuta umreženja uzrokuju kontrakciju materijala u početni oblik. Taj se efekt primjenjuje prilikom izradbe elektroizolacijskih spojnica u obliku crijeva i za izradbu folija za pakovanje.

Za industriju je potencijalno važna cijepljena kopolimerizacija inicirana ionizirajućim zračenjem. Komparativne su prednosti ionizirajućeg zračenja prema ultraljubičastom zračenju ili kemijskim inicijatorima (peroksidima) u tome što je stvaranje slobodnih radikala u polimeru jednoliko, nezavisno od temperature, i zahvaljujući tome što je proporcionalno brzini doze, može se lako kontrolirati, pa se tako kontrolira i molekularna masa produkta. Osim površine, tako se mogu

modificirati i svojstva polimera u masi. Podloge kojima se svojstva modificiraju mogu biti i različiti prirodni polimeri (drvo, tekstilna vlakna, papir), a tako se poboljšavaju njihova mehanička, kemijska ili estetska svojstva.

Kombinacija cijepljene kopolimerizacije i umrežavanja jest radijacijsko otvrdnjavanje nezasićenih poliesterskih smola; industrijski važna primjena nalazi se u otvrdnjavanju boja i površinskih premaza koji sadrže nezasićene poliestere, npr. na automobilskim karoserijama.

LIT: A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers. Pergamon Press, London 1960. – A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Wiley-Interscience, New York 1962. – S. J. Jefferson (Editor), Massive Radiation Techniques. G. Newnes Ltd., London 1964. – Ionizing Radiation and the Sterilization of Medical Products. Proceedings of the First International Symposium on the Use of Ionizing Radiation for the Sterilization of Medical Products, Roskilde, Denmark, 6–9. 12. 1964. Taylor and Francis, London 1965. – Food Irradiation. Proceedings of the IAEA Symposium, Karlsruhe, 6–10. 6. 1966. IAEA, Vienna 1966. – Radiosterilization of Medical Products. Proceedings of the IAEA Symposium, Budapest, 5–9. 6. 1967. IAEA, Vienna 1967. – Large Radiation Sources for Industrial Processes. Proceedings of the IAEA Symposium, München, 18–22. 8. 1969. IAEA, Vienna 1969. – G. G. Eichholz, Radioisotope Engineering. Marcel Dekker Inc., New York 1972. – W. Stolz, Strahlensterilisation. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1972. – M. Dole (Editor), The Radiation Chemistry of Macromolecules, Vol. I, II. Academic Press, New York 1972, 1973. – E. R. L. Gaughran, A. J. Goudie (Editors), Sterilization by Ionizing Radiation. Proceedings of the Johnson and Johnson International Conference, Vienna, 1–4. 4. 1974. Multiscience Publication Ltd., Montreal 1974. – Radiosterilization of Medical Products 1974. Proceedings of the IAEA Symposium, Bombay, 9–13. 12. 1974. IAEA, Vienna 1975. – F. A. Makhlis, Radiation Physics and Chemistry of Polymers. John Wiley and Sons, New York 1975. – P. S. Elias, A. J. Cohen (Editors), Radiation Chemistry of Major Food Components. Elsevier, Amsterdam 1977. – J. Silverman, A. R. van Dyken (Editors), Radiation Processing, Vol. I, II. Proceedings of the First International Meeting, Puerto Rico, 9–13. 5. 1976. Pergamon Press, Oxford 1977. – J. Silverman (Editor), Advances in Radiation Processing, Vol. I, II. Proceedings of the Second International Meeting, Miami, 22–26. 10. 1978. Pergamon Press, Oxford 1979. – J. Silverman (Editor), Trends in Radiation Processing, Vol. I, II, III. Tokyo, 26–30. 10. 1980. Pergamon Press, Oxford 1981. – E. S. Josephson, M. S. Peterson, Preservation of Food by Ionizing Radiation, Vol. I-III. CRC Press, Boca Raton, FL 1982, 1983. – P. S. Elias, A. J. Cohen, Recent Advances in Food Irradiation. Elsevier, Amsterdam 1983. – V. Marković, Radiation Processing, Vol. I, II. Proceedings of the Fourth International Meeting, Dubrovnik, 4–8. 10. 1982. Pergamon Press, Oxford 1983. – Food Irradiation Processing. Proceedings of the IAEA/FAO Symposium, Washington, D. C., 4–8. 3. 1985. IAEA, Vienna 1985. – S. V. Nablo, Progress in Radiation Processing, Vol. I, II. Proceedings of the Fifth International Meeting, San Diego, 21–26. 10. 1984. Pergamon Press, Oxford 1985. – W. M. Urbain, Food Irradiation. Academic Press, Orlando, FL 1986.

D. Ražem

**RADIOAKTIVNOST**, pojava pri pretvorbi atoma u kojoj atomske jezgre zrače čestice ili elektromagnetsko zračenje. Mnoge atomske jezgre nisu u stanju svoje najniže energije. Kako svaki sustav u prirodi teži da se mijenja prema stanju niže energije, takve se jezgre raspadaju i oslobađaju višak energije emisijom čestice ili fotona (kvanata elektromagnetskog zračenja). U tim pretvorbama treba atom, tj. nukleone u jezgri i elektrone u omotaču razmatrati kao cjelinu (v. *Atom*, TE 1, str. 456; v. *Atomska jezgra*, TE 1, str. 479; v. *Defektoskopija*, TE 3, str. 183; v. *Detekcija nuklearnog zračenja*, TE 3, str. 240; v. *Elektronička instrumentacija u nuklearnoj fizici*, TE 4, str. 443; v. *Fizija atomskog jezgra*, TE 5, str. 445; v. *Kemijski elementi*, TE 7, str. 50; v. *Mehanika, kvantna*, TE 8, str. 188; v. *Nuklearna energija*, TE 9, str. 431; v. *Nuklearna fizika*, TE 9, str. 448; v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513; v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 535; v. *Radiokemija i radionuklidi*).

Otkriće rendgenskog zračenja (W. C. Röntgen, 1895) i otkriće radioaktivnosti (H. Becquerel, 1896) uzbudili su znanstvenu i širu javnost potkraj XIX. i početkom XX. stoljeća. Otkriće radioaktivnosti bilo je slučajno. U svojim istraživanjima luminiscencije Becquerel je ostavio sol na fotografskoj ploči koja je bila umotana u crn papir. Nakon razvijanja na ploči se pojavilo neočekivano zacrnjenje (jedino ranije poznato zračenje koje je moglo prodirati kroz crn papir bilo je rendgensko zračenje, a ploča nije bila izložena tom zračenju). Pažljivim ponavljanjem Becquerel je ustanovio da uranove soli, bez vanjskih utjecaja, zrače do tada nepoznato prodorno zračenje. Našao je također da se to zračenje otklanja u magnetskom polju poput negativno nabijenih čestica.