

医疗保健产品和 食品的辐射加工

朱南康 王传祯 主编

中国原子能出版社

医疗保健产品和食品的 辐射加工

朱南康 王传祯 主编

中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

医疗保健产品和食品的辐射加工/朱南康,王传祯主编.

—北京:中国原子能出版社,2013.10

ISBN 978-7-5022-6051-4

I. ①医… II. ①朱… ②王… III. ①核技术应用—医疗器械—制造 ②核技术应用—食品加工 IV. ①TH77 ②TS205

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 249101 号

内 容 简 介

本书系统地总结了朱南康、王传祯两位学者及其团队从事辐射加工三十年取得的成果,主要内容有:辐射加工基础知识;辐射加工的装置;医疗保健产品和食品对辐射加工的需求和发展趋势;医疗保健产品和食品辐照质量控制的最佳实践;辐射加工的辐射安全等。本书可供从事辐射加工的科技工作者参考,也可供非动力民用核技术应用专业的师生参考。

医疗保健产品和食品的辐射加工

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 侯茸方

装帧设计 崔 彤

责任校对 冯莲凤

责任印制 潘玉玲

印 刷 保定市中国画美凯印刷有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 1000 mm×1400 mm 1/16

印 张 12.875

字 数 250 千字

版 次 2013 年 10 月第 1 版 2013 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-6051-4 定 价 60.00 元

网址:<http://www.aep.com.cn>

发行电话:010-68452845

E-mail:atomep123@126.com

版权所有 侵权必究

《医疗保健产品和食品的辐射加工》

编 委 会

主 编 朱南康 王传楨

副主编 王春雷 彭 伟

编 者 张赫瑚 王建昌 丛丽红

左都文 刘秋蓉

序

医疗保健产品的辐射灭菌和食品辐照是非动力民用核技术的重要应用领域之一。

在发达国家,非动力民用核技术取得的经济效益约占国民经济总收入的2%~5%,投入与产出比高达1:5至1:10。美国核学会原主席 Alan E. Walter 先生在《射线在宇宙一开始就存在了》一书中说:辐射技术是一项多功能、多用途、极重要的能源技术,在农业、医学、电力、现代工业、运输、公共安全、环境保护、空间发射、考古学和艺术等方面有着广泛的应用。2004 年美国辐射加工年产值 4 200 亿美元,提供 440 万个就业岗位,年增长率为 20%~25%,效益成本比平均为 5~10,而且在逐年增长。1997 年美国的辐照灭菌年产值超过 1 200 亿美元,其灭菌份额超过 60%。

日本同位素协会 1997 年开始了 3 年调查,同位素辐射技术的经济规模为 714 亿美元,是核电(606 亿美元)的 1.18 倍,占日本 GDP 的 1.7%。

我国的非动力民用核技术历经了 20 世纪 50 年代的开创时期,60~70 年代的研究开发时期,从 80 年代初起即进入了产业化发展期。据 2009 年的统计,我国大于 11.1 PBq 的 ^{60}Co γ 辐射装置为 380 座,总设计容量为 3.75 EBq, ^{60}Co 源实际装载量为 1.668 EBq;大于 5 kW 的工业加速器装置 140 台,总功率为 6 000 kW;2009 年同位素与辐射加工的总产值为 600 亿元,医疗保健产品的辐射灭菌和食品辐照占有较大的份额。但我国辐射灭菌的份额仅占灭菌产品总量的 15%左右。

朱南康教授和王传祯研究员的团队长期致力于医疗保健产品的辐射灭菌和食品辐照的研究、应用和开发,积累了丰富的经验,取得了较好的业绩,推动了我国的医疗保健产品和食品辐照与国际接轨。

这部专著是上述团队集体智慧的结晶。专著着重介绍了: γ 辐照装置和加速器装置的进展;辐射加工的市场需求及国际上的发展现状;医疗保健产品的辐射灭菌国际标准 ISO 11137-1、2、3 的主要内容及质量管理体系建设;食品辐照工艺及质量控制; γ 辐照装置及加速器的辐射安全等。本书对我国从事医疗保健产品辐射

灭菌及食品辐照行业的管理和工程技术人员具有重要的参考价值,是一本值得在业内普及的好教材。

我关注和支持这部专著的出版,并期望我国的辐射加工业进一步实现国际化、规范化、规模化和集约化。

吴季兰

2013年7月5日

前 言

1983年,原苏州医学院建成了一座2.37 PBq的实验型 ^{60}Co 装置。在该装置上,一批研究人员开展了一次性使用医疗器械辐射灭菌的系列研究,制定了医疗保健产品辐射灭菌的首个省级标准,并在苏南地区促成了首批一次性使用医疗器械生产企业建设。

1988年,我有机会参加了IAEA(国际原子能机构)在印度BARC举办的医疗保健产品辐射灭菌的培训班,之后向IAEA申请在国内承办了相应的培训班,为国内培训了辐射加工人才,推广了辐射加工技术。

1996年开始我主持苏州中核华东辐照有限公司(简称华东辐照)的工作。为推动医疗保健产品辐照灭菌的技术进步,并使我国的医疗保健产品走向世界,从1997年起华东辐照接受TUV SUD的认证,历经为期2年多的质量管理体系建设,终于在1999年获得了TUV SUD的证书,之后在2004年又通过了美国FDA的审核,使我国的辐照灭菌事业与国际接轨。

从1999年起,与北京三强核力辐射技术工程有限公司合作,开展了静态运行的 γ 辐照装置的改造,并建设了一批具有自主知识产权的大型 γ 辐照装置,这类装置的性能优于国外的同类装置,获得了国内外专业人士的赞誉和认同。从2006年起,该装置已走出国门,在泰国、越南等地相继落户。

食品辐照能有效地杀灭致病性微生物,在确保食品安全方面发挥着日益重要的作用。1997年我国卫生部发布了6个大类、18个品种的辐照食品国家标准,2002年国家质检总局批准了17种辐照食品加工工艺标准,2006年农业部组织有关专家制定了水产品、茶叶、饲料等辐照工艺规范,近年来国家正在修订新的食品安全法。

几年来,与王传祯研究员多次商量出版专著,以期总结我国医疗保健产品和食品辐射加工行业30年来积累的基本经验,为此双方的团队编写了此书。该书第1章由王建昌、王春雷编写;第2章由王传祯、张赫瑚等编写;第3章由朱南康等编写;第4章由朱南康、丛丽红、左都文等编写;第5章由彭伟、刘秋蓉等编写;另外三个附件分别由朱南康、彭伟等编写。全书由著名辐射化学专家吴季兰教授作

序,朱南康、王传祯对全书作了统稿。滕维芳、廖爱莲和钱卫平等同志在成书的过程中给予了帮助,值此表示感谢。

期望该书能对我国从事医疗保健产品和食品辐射加工的科技工作者、工程技术人员有所助益,该书也可供相关专业的师生参考,并可供相关企业作为培训教材。

朱南康

2013年7月

目 录

第1章 辐射加工基础知识	1
1.1 射线与物质的相互作用	1
1.1.1 放射性核素	1
1.1.2 γ 射线	3
1.1.3 ^{60}Co 放射源	4
1.1.4 γ 射线同物质的相互作用	4
1.1.5 电子束(β 射线)与物质的相互作用	7
1.2 放射性专用单位	9
1.3 放射性的探测与测量	11
1.3.1 电离室探测器	11
1.3.2 盖革-米勒(G-M)计数管	12
1.3.3 半导体探测器	13
1.3.4 热释光探测技术	14
1.3.5 辐射灭菌的吸收剂量测量	14
1.4 辐射化学	16
1.4.1 辐射化学的基本特征和基本过程	16
1.4.2 聚合物辐射效应	21
1.4.3 水和水溶液的辐射化学	28
1.4.4 生化物质的辐射化学	34
第2章 辐射加工的装置	39
2.1 γ 辐照装置	39
2.1.1 γ 辐照装置的发展概况	39
2.1.2 国内概况	40

2.2	γ 辐照装置分类	41
2.2.1	按装置中放射源的贮存方法分类	41
2.2.2	按装置的规模大小分类	42
2.2.3	按装置用途分类	42
2.2.4	按防护层结构特点分类	42
2.2.5	按辐照产品输送方式分类	44
2.2.6	按放射源排列方式分类	44
2.2.7	国家标准中 γ 辐照装置的分类	45
2.3	γ 辐照装置组成	47
2.3.1	放射源	47
2.3.2	源架及其操作系统	49
2.3.3	屏蔽防护系统	51
2.3.4	辐照物输送系统	52
2.3.5	控制系统	53
2.3.6	数据管理和监控系统	55
2.3.7	剂量系统	56
2.3.8	安全联锁系统	57
2.3.9	通风系统	59
2.3.10	贮源水井及水处理系统	61
2.3.11	其他	62
2.4	γ 辐照装置专项整治的技术要求	62
2.5	辐照用加速器	63
2.5.1	工业辐照用加速器	63
2.5.2	工业辐照用加速器的特点	65
2.5.3	束下传输系统及辐照工艺	70
2.5.4	典型辐照灭菌生产线	74

第3章 医疗保健产品和食品对辐射加工的需求和发展趋势 83

3.1	概况	83
3.2	医疗保健产品辐射灭菌的市场需求	84
3.2.1	医疗保健产品辐射灭菌的市场份额	85
3.2.2	医疗保健产品辐射灭菌的主要应用领域	87
3.3	食品的辐射加工	90

3.3.1	影响食品安全的主要因素	90
3.3.2	食品辐照的现状和差距	91
3.4	宠物饲料的辐射加工	93
第4章	医疗保健产品和食品辐照质量控制的最佳实践	94
4.1	医疗保健产品辐射灭菌和食品辐射加工相关标准简介	94
4.1.1	辐射灭菌的相关标准	94
4.1.2	食品辐照相关标准	95
4.1.3	ISO 11137 标准简介	98
4.1.4	关于食品辐照标准简介	104
4.2	辐射加工单位持有的资质	104
4.3	医疗保健产品辐射灭菌质量管理体系建设	106
4.3.1	质量管理体系建设的主要环节	106
4.3.2	关于质量体系文件	110
4.4	食品辐照工艺及质量控制	111
4.4.1	加工剂量的设定	112
4.4.2	安装鉴定	112
4.4.3	运行鉴定	112
4.4.4	性能鉴定	113
4.4.5	确认的评审和批准	114
4.4.6	日常加工控制	115
4.5	医疗保健产品辐射灭菌的剂量设定和审核	116
4.5.1	利用生物负载信息设定灭菌剂量——方法1	117
4.5.2	从递增剂量实验中得到的阳性分数的信息确定外推因子的剂量 设定方法——方法2	123
4.5.3	证实 25 kGy 或 15 kGy 作为灭菌剂量—— VD_{max} 方法	128
4.5.4	灭菌剂量审核	133
4.6	辐射加工剂量测量系统	139
4.6.1	剂量测量系统选择的原则	139
4.6.2	剂量计	140
4.6.3	分析仪器的选择、校准和性能验证	141
4.6.4	剂量测量系统的校准	142
4.6.5	^{60}Co 源辐射装置剂量测量系统建立	144

4.6.6	电子加速器剂量测量系统	146
4.6.7	量热计剂量测量系统	148
第5章	辐射加工的辐射安全	149
5.1	辐射安全的总要求	149
5.2	γ 辐照装置的辐射安全	151
5.2.1	放射源的安全	151
5.2.2	装置的辐射安全	152
5.2.3	装置的安全运行	155
5.2.4	辐射防护与监测	156
5.3	电子加速器辐照装置的辐射安全	157
5.3.1	装置的辐射安全	157
5.3.2	装置的运行安全	158
5.3.3	定期检查和维修	158
5.3.4	辐射防护与监测	159
	参考文献	160
附件1	第14届国际辐射加工大会介绍	163
附件2	第15届国际辐射加工大会介绍	167
附件3	第16届国际辐射加工大会介绍	189

第 1 章 辐射加工基础知识

1.1 射线与物质的相互作用

1.1.1 放射性核素

到 2007 年为止,共有 118 种元素被发现证实,其中 94 种存在于自然界,其余是人工制造的。这 118 种元素大约有近 2 000 种同位素。其中只有近 300 个是稳定的核素,其余 1 600 多种是不稳定的放射性核素。不稳定的核素可以自发地蜕变为另外元素的核素,这一过程叫做放射性衰变。在放射性衰变过程中,会从核内放出各种各样的粒子或能量,有的是实物粒子,比如 α 粒子(从原子核内飞出的氦核)、 β 粒子(从原子核内飞出的电子)等;而有的没有静止质量的能量粒子,比如 γ 射线,也称为光子等。这种不稳定核素放出射线的特性叫做放射性。能放出射线的不稳定核素叫做放射性核素。

当然,放射性衰变也存在着一定的规律,即并不是整个物质一下子全都发生衰变,而是在某一瞬间内,衰变的原子数目和已有的放射性原子数成正比。也就是说,只有一定量的原子参与衰变,其他原子则随后继续衰变。

通常用半衰期($T_{1/2}$)来描述放射性衰变的快慢,所谓半衰期就是指原有放射性原子的数量减少一半所需的时间,其单位为年、月、天、分或秒。对于不同的放射性元素,其数值相差很大。例如, ^{238}U 的半衰期为 45 亿 a, ^{226}Ra 的半衰期为 1 600 a,而镭射气—— ^{222}Rn 的半衰期为 3.82 d。

自然界中原子序数大于 83(Bi)的元素都是放射性元素。根据它们的衰变特性和衰变产物相互间的关系,可把某一种放射性元素的全部衰变产物排列在一起,这样就能组成该放射性元素的放射系。科学家们发现在自然界中存在三个放射系,即铀-镭系、钍系和铀-锕系。后来,由于对超铀元素的研究,找到了第四个系列,即镎系。

铀-镭系的原始核是 ^{238}U ,它共经过 14 次连续衰变,包括 8 次 α 衰变和 6 次 β 衰变,最后衰变为不带放射性的稳定核素 ^{206}Pb 。居里夫妇所发现的镭及钋都是这个衰变链的中间产物,故称为铀-镭系,见图 1-1。

新发现的镎系其起始核是 ^{241}Pu ,此放射系共经过 13 次连续衰变,包括 8 次 α 衰变和 5 次 β 衰变,终核是由半衰期为 3.25 h 的铅的同位素 ^{209}Pb 衰变后,得到的

稳定核素 ^{209}Bi 。

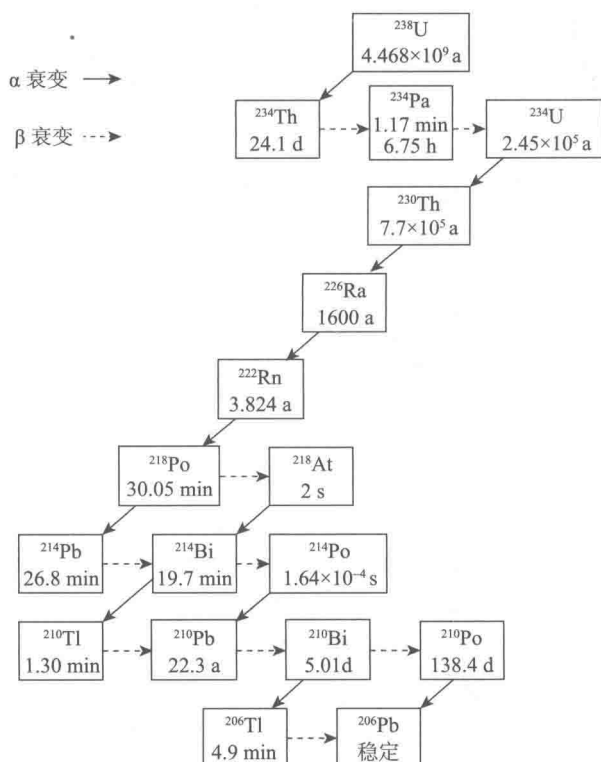


图 1-1 铀-钍放射系的衰变链

钍系衰变系的起始核是 ^{232}Th ,共经过 10 次连续衰变,包括 6 次 α 衰变,4 次 β 衰变,最后衰变成的终核是稳定核素 ^{208}Pb 。

铀-镭系衰变的起始核是铀的一种同位素 ^{235}U ,共经过 11 次连续衰变,包括 7 次 α 衰变和 4 次 β 衰变,终核是稳定核素 ^{207}Pb 。

现已知道,在 α 衰变中放射的是 α 粒子,其质量数和氦核相等,故衰变后的核质量数与原来相比要差 4 个原子质量单位。同时 α 粒子带 2 个单位正电荷,故衰变产物的原子序数相差 2。而 β 衰变时,衰变产物的质量数不变,原子序数要增加 1。

由此可知,在衰变链中,各种衰变产物的原子量都和 4 的正整数倍有关,并可得出以下结论,即钍系衰变链产物的原子量符合 $4n$ (n 为正整数) 规则,铀-钍系符合 $4n+2$ 的规则,铀-镭系符合 $4n+3$ 的规则。于是人们推测一定还存在符合 $4n+1$ 的放射系列。后来经过科学家的努力,结果在 20 世纪 50 年代中期,找到了镎系衰变链的产物,的确能满足 $4n+1$ 的规则。因此有人按照质量数规律将放射性核素分成 $4n$, $4n+1$, $4n+2$ 和 $4n+3$ 四个放射系。

此外,从衰变链中可以看出,在某些环节上某一放射性核素可能存在两种衰变方式。这些精细结构都是随着测量水平的提高而逐渐发现的,而且今后仍有可能找到某些更复杂的形式,对衰变链进行补充和修正。

更仔细地观察这些衰变链,还可以发现一个十分有用的规律:当发生 α 衰变时,由于失去2个单位正电荷,其子体位置将是位于周期表上母体前边两格的元素;发生 β 衰变时,生成的子体应是位于周期表中母体后边一格的元素。这就是索第首先发现的位移定律,它对近代原子核理论起过很大作用,即使今天仍非常有用。

另外,从衰变链中还可看到一些化学性质完全相同,并具有同样原子序数,在周期表中处于同一位置的元素。如原子序数为90的钍元素,在4个衰变链中共有 ^{227}Th 到 ^{234}Th 7种核素。它们的原子量各不相同,更重要的是它们的放射性衰变特性,即核特性截然不同。

如 ^{234}Th 衰变时放出 β 粒子,变成 ^{234}Pa 。而 ^{230}Th 却进行 α 衰变,变成 ^{226}Ra 。它们的半衰期也相差很大,前者为24.1 d,后者却是8万 a。我们把在元素周期表中占据同一位置、质子数相同而中子数不同的元素叫做同位素。稳定元素也有同位素,如三个天然放射系的最终产物都是稳定的铅同位素,它们分别为 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 。虽然稳定同位素不会衰变,但它们的核特性差别也很大, ^{207}Pb 吸收热中子的能力要比 ^{208}Pb 高出1 000多倍。

最后,从铀系衰变链中,可以看到一种奇特现象,即存在着两种半衰期不同的镆,一种是1.17 min的 ^{234}Pa ;另一种是6.75 h的 ^{234}Pa ,但它们的原子序数和原子量都相同。这种原子序数和原子量都相同,而衰变特性不同的放射性核素所处的状态,称作为同质异能态,这种状态在自然界中是比较少见的。

1.1.2 γ 射线

γ 射线是一种强电磁波,它的波长比X射线还要短,一般波长 $<0.001\text{ nm}$ 。在原子核反应中,当原子核发生 α 、 β 衰变后,往往衰变到某个激发态,处于激发态的原子核仍是不稳定的,并且会通过释放一系列能量使其跃迁到稳定的状态,而这些能量的释放是通过射线辐射来实现的,这种射线就是 γ 射线。

γ 射线具有极强的穿透本领。 ^{60}Co γ 射线穿透不同材料的能力见表1-1。利用这种穿透能力,可以对较大尺度的物品进行不开包的照射加工。同时, γ 射线具有较强电离能力,它们可以与生物活体内的细胞发生电离作用,电离产生的离子能侵蚀复杂的有机分子,如蛋白质、核酸和酶等,这些物质都是构成活细胞组织的主要成分,一旦它们遭到破坏,就会导致人体细胞死亡。所以,也可利用 γ 射线的这种特性对有害微生物(细菌、病毒等)进行杀灭,达到辐射灭菌的效果。

表 1-1 不同屏蔽材料对 ^{60}Co γ 射线的半值层(HVT)和 1/10 值层(TVT)

	水	混凝土	铅	贫铀
HVT/cm	17	8.0	1.2	0.7
TVT/cm	60	28	4.0	2.4

1.1.3 ^{60}Co 放射源

^{60}Co 放射源是目前使用最广泛的辐射加工用源。

^{60}Co 是元素钴的一种放射性同位素。

纯的 ^{60}Co 为银白色金属,是 β^- 衰变核素,衰变时发射 β^- 和 γ 射线, β^- 射线的最大能量为 0.315 MeV, γ 射线的能量有 1.17 MeV 和 1.33 MeV 两种。其半衰期为 5.27 a。 3.7×10^7 Bq(1 mCi)的 ^{60}Co 质量仅为 8.85×10^{-4} mg。 3.7×10^7 Bq 的 ^{60}Co 点源在 1 cm 远处的照射量率为 3.41×10^{-3} C/(kg · h)。 ^{60}Co 属高毒性核素,对人体的有效半减期为 9.5 d,在人体中的最大容许积存量为 3.7×10^5 Bq。 ^{60}Co 在辐照装置储源井水中的限值是 10 Bq/L。

在自然界中并不存在 ^{60}Co ,它是人工制备的放射性核素。实际生产中,用天然金属钴(^{59}Co 的丰度为 100%)或含钴的其他合适材料制成靶子,在高中子注量率反应堆中辐照适当时间,通过 $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ 反应,即可获得高比活度的 ^{60}Co 。

^{60}Co 常常是以放射源形式应用的。 ^{60}Co 放射源的制备工艺过程是:①将金属 ^{59}Co 加工成棒、丝、粒或片,再镀镍保护;②进行制靶前预处理,装入靶筒密封;③反应堆辐照;④出堆后送热室中切开靶筒,取出照好的 ^{60}Co ,测量活度;⑤定量装入源包壳;⑥焊封;⑦若为强放射源则再加第二层包装,焊封;⑧进行质量检验,保证不泄漏。

1.1.4 γ 射线同物质的相互作用

γ 射线在物质中具有较强的穿透本领。能量在 10 MeV 以下的 γ 射线同物质相互作用时,主要是发生光电效应、康普顿效应和电子对效应三种效应。

(1) 光电效应

γ 光子穿过物质时同原子中的束缚电子相互作用,光子把全部能量交给这一束缚电子,使之克服在原子壳层中的结合能(电离能)而发射出去,这就是光电效应。光电效应截面以一种复杂的方式随入射光子能量和吸收体原子序数而改变,但总的趋势是随光子能量增加而减小,随原子序数增加而增加。当光子能量小于 1 MeV 时,光电效应在三种主要效应中占优势,光电截面在总截面中占主要部分。

(2) 康普顿效应

当入射光子能量逐渐增大到 1 MeV 时, γ 射线同物质相互作用逐渐由光电效应过渡到康普顿效应。

康普顿效应是 γ 光子同电子之间的散射。入射 γ 光子把一部分能量传递给电子, 光子本身能量减少并向不同的方向散射, 散射效应中获得能量的电子叫反冲电子(见图 1-2)。能够发生散射效应的电子既可以是自由电子, 也可以是束缚于原子之中的电子。康普顿效应发生在 γ 光子和电子之间, 其作用截面是对单个电子而言的。因此, 对原子序数为 Z 的整个原子, 散射截面就是单个电子作用截面的 Z 倍。当入射光子能量较高时, 截面与光子能量近似成反比。

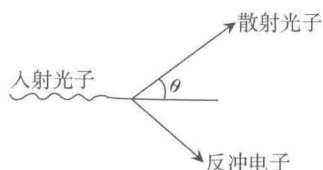


图 1-2 康普顿效应示意图

(3) 电子对效应

电子对效应是 γ 光子同物质的第三个重要的相互作用, 入射光子同原子核电场或电子电场相互作用都可以产生电子对效应, 发生这个效应的阈能是 1.02 MeV。在电子对效应中, 入射光子转化为一个正电子和一个负电子, 它们的动能是入射光子能量同 1.02 MeV 之差。

电子对效应的截面也是入射光子能量和吸收物质原子序数的函数。当入射光子能量稍大于 1.02 MeV 时, 电子对效应的截面随光子能量 E 线性增加; 在高能时, 其截面正比于 $\ln E$; 能量很高时, 截面趋近于一个常数。然而不论在高能或低能, 截面都正比于吸收体原子序数 Z 的二次方。

(4) 其他效应

除上述主要的三种效应外, γ 射线同物质的相互作用还有其他的效应, 如相干散射。在低能(100 keV)时, 相干散射是很重要的, 尤其是重元素中束缚得比较紧的电子有利于这种散射。这种散射长期以来一直是 X 射线晶体学的基础。另外在入射光子能量较高时还有光核反应等。

对于低能 γ 射线, 与物质的作用以光电效应为主, 如果 γ 射线能量接近 1 MeV, 康普顿效应将占主导地位, 而当 γ 射线能量超过 1.02 MeV 时, 就有可能产生电子对效应。

准直成平行束的 γ 射线, 通常称为窄束 γ 射线。单能的窄束 γ 射线在穿过物质时, 由于上述三种效应, 其强度会减弱, 这种现象称为 γ 射线的吸收。 γ 射线强度的衰减服从指数规律, 即