DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAMA IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ IHLAMUR ÖRNEKLERİNİN ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) VE TERMOLÜMİNESANS (TL) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

Ufuk PAKSU

Temmuz, 2013

İZMİR

GAMA IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ IHLAMUR ÖRNEKLERİNİN ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) VE TERMOLÜMİNESANS (TL) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ufuk PAKSU

Temmuz, 2013

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

UFUK PAKSU, tarafından **PROF. DR. BİROL ENGİN** yönetiminde hazırlanan **"GAMA IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ IHLAMUR ÖRNEKLERİNİN ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) VE TERMOLÜMİNESANS (TL) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Birol ENGİN

Yönetici

Prof. Dr. Hamza Polat

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Nuray Horasan

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışma sürecinde ilgi ve desteğini her zaman hissettiren, deneyimleriyle beni yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Birol ENGİN ’e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca sabır ve hoşgörüsü ile destek olan çalışma arkadaşlarım Kübra EREN ’e teşekkür ederim.

Tez kapsamında incelenen Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termolüminesans (TL) ölçümleri konusunda yardımcı olan Doç. Dr. Canan AYDAŞ, Talat AYDIN, Dr. Ülkü Rabia YÜCE ve Hacettepe Üniversitesi fizik mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Mustafa POLAT ’a içtenlikle teşekkür ederim.

Bütün bu süreçleri benimle beraber yaşayan, anlayışını ve desteğini her zaman hissettiren eşim Özge PAKSU ’ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamım boyunca arkamda olduklarını ve her daim olacaklarını bildiğim, babam Hüseyin PASKU, annem Esma PAKSU ve kardeşim Mehtap PAKSU ’ya teşekkürlerimi sunarım.

Ufuk PAKSU

GAMA IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ IHLAMUR ÖRNEKLERİNİN ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) VE TERMOLÜMİNESANS (TL) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

ÖZ

Araştırmalar, ışınlanmış gıda örneklerinin teşhis edilmesinde en güvenilir, duyarlı ve ümit verici tekniklerden ikisinin Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termolüminesans (TL) olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada ışınlanmış gıda örneklerinin tespiti kapsamında selüloz içeren gıda örneklerinden olan ıhlamur çayı çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan ıhlamur çayı örnekleri Ankara'da yerel bir aktardan satın alınmıştır. Örnekler Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termolüminesans (TL) teknikleri ile çalışılmıştır. Çalışmalarda ıhlamur örneklerinin yaprakları kullanılmıştır.

Işınlanmamış ıhlamur örneklerinde spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0088 olan tek çizgili bir ESR sinyali gözlendi. Işınlama ile bu tek çizgili spektrumun yanı sıra bunun yaklaşık 30 mT sol (g=2,0267) ve sağ (g=1,9883) yanlarında iki sinyal daha gözlenmiştir. Işınlanmamış örnek sinyali ile ışınlanmış örneklerde ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyallerinin spektral parametrelerdeki değişimlerin mikrodalga gücüne, zamana, ısıtma sıcaklığına ve ışınlama dozuna bağlılıkları incelenmiştir. Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda sinyal şiddetlerinde zamana bağlı değişimlerin, üstel olarak azalan iki fonksiyonun toplamı olarak ifade edilebileceği belirlenmiştir. Ihlamur örnekleri oda sıcaklığında değişik doz değerlerinde ışınlanarak, ESR spektrumlarındaki tekli merkezi sinyal ile (g=2,0088) bunun sol yanında ışınlama sonucunda oluşan sinyal (g=2,0267) için doz-cevap eğrileri elde edilmiştir. Yapılan eğri benzetişim hesaplamaları, 0-10 kGy'lik ışınlama dozu aralığında ESR sinyal şiddetlerinin ışınlama dozuna, üstel olarak doygunluğa giden iki fonksiyonun toplamı biçiminde bağımlılık gösterdiği belirlendi. Bu eğrilerden yararlanarak, incelenen ıhlamur örneklerinin endüstriyel ve sağlık alanları ile nükleer kazalarda doz ölçümünde kullanılıp kullanılamayacakları araştırılmıştır.

Ihlamur örneklerinin TL tekniği ile incelenmesinde fiziksel ve kimyasal işlemler sonucunda ıhlamurların yapraklarından ayrıştırılan inorganik yapıdaki toz örnekler kullanılmıştır. Ayrıştırılan bu toz örneklerde yapılan X-ışını kırınımı deneyleri bu örneklerin temel olarak "kuvars" ve "berlinit" minerallerini içerdiğini göstermiştir. Bu çoklu mineral yapısındaki toz örnekler kullanılarak ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış ıhlamur örneklerine ait TL "ışıma eğrileri" incelendi.

Anahtar kelimeler: Elektron Spin Rezonans (ESR), Termolüminesans (TL), gıda ışınlaması, ıhlamur.

INVESTIGATION OF GAMMA IRRADIATED LINDEN SAMPLES BY ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) AND THERMOLUMINESCENCE (TL) TECHNIQUES

ABSTRACT

Researches have shown that both Electron Spin Resonance (ESR) and Thermoluminescence tecniques are the most reliable, sesitive and promising ones for the detection of irradiated food samples. In this study, linden tea, which is one of the cellulose containing foods, was used within the aim of detection of irradiated food samples. The linden samples were bought from a local market in Ankara. Samples were studied by both Electron Spin Resonance (ESR) and Thermoluminescence (TL) tecniques. In this study, only leaves of linden samples were used.

Singlet ESR signal which has spectroscopic splitting factor g=2.0088, was observed from unirradiated linden samples. After the irradiation, in addiation to the singlet signal, two signals were observed almost 30 mT left (g=2.0267) and right (g=1.9883) sides of the central singlet signal. Microwave power, time, temperature and radiation dose dependence of changes in the spectral parameters were investigated in ESR signals of unirradiated (control) and irradiated samples. Time-dependent changes in signal intensities at room and high temperatures were determined as the sum of two exponentially decay functions. Dose-response curves were obtained for singlet central signal (g=2.0088) and radiation induced left (g=2.0267) ESR signal at different dose values at room temperature. Curve simulation calculations showed that ESR signal intensities depend on irradiation dose with sum of two exponential saturation function between 0-10 kGy dose range. The usability of linden samples were investigated to measure doses of nuclear accidents, industrial and health sectors by using these curves.

Inorganic dust samples which were separated from linden leaves after physical and chemical processes were used to investigate linden leaves by TL tecnique. X-ray diffraction experiments showed that these dust samples mainly included “quartz” and “berlinite” minerals. TL "glow curves" of unirradiated (control) and irradiated linden samples were investigated using these polymineral dust samples.

Keywords: Electron Spin Resonance (ESR), Thermoluminescence (TL), food irradiation, linden.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU..... ii

TEŞEKKÜR..... iii

ÖZ..... iv

ABSTRACT..... vi

ŞEKİLLER LİSTESİ..... xi

TABLOLAR LİSTESİ.....xiv

BÖLÜM BİR – GİRİŞ..... 1

BÖLÜM İKİ – GIDA IŞINLAMASI..... 5

2.1 Gıda Işınlamasının Uygulamaları..... 8

2.2 Işınlama Kaynaklarının Yapısı ve Özellikleri.....9

2.2.1 Gama Işın Kaynakları..... 9

2.2.1.1 Gama Kaynağında Ticari Işınlama İşlemi..... 12

2.2.2 Elektron Demeti Kaynakları..... 12

2.2.3 X – Işınları Kaynakları.....13

2.3 Işınlamanın Gıdalar Üzerindeki Etkisi.....15

2.4 Türkiye'de Gıda Işınlaması.....16

BÖLÜM ÜÇ – ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)..... 19

3.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği..... 19

3.1.1 Manyetik Moment.....20

3.1.2 Rezonans Koşulu..... 23

3.1.3 ESR sinyal Şiddeti..... 25

3.1.4 Spektroskopik Yarılma Çarpanı (g).....25

3.1.5 Çizgi Genişliği..... 26

3.1.6 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi..... 26

BÖLÜM DÖRT – TERMOLÜMİNESANS..... 29

4.1 Termolüminesans (TL) Tekniği.....29

BÖLÜM BEŞ – DENEYSEL YÖNTEM..... 34

5.1 ESR Tekniği.....35

5.1.1 Kullanılan ESR Spektrometresi.....35

5.1.2 Örneklerin Hazırlanması.....38

5.1.3 Örneklerin Işınlanması.....39

5.2 TL Tekniği..... 39

5.2.1 TL Okuyucu.....39

5.2.2 Örneklerin Hazırlanması..... 41

BÖLÜM ALTI – DENEYSEL BULGULAR..... 43

6.1 ESR Tekniği ile Yapılan Çalışmalar..... 43

6.1.1 Işınlanmamış (kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin ESR Spektrumları..... 43

6.1.2 Mikrodalga Güç Çalışması..... 49

6.1.3 Doz – Cevap Eğrisi..... 50

6.1.4 Işınlanmış Örnek Spektrumunun Sıcaklıkla Değişimi..... 54

6.1.5 ESR Sinyal Şiddetlerinin Oda Sıcaklığında Zamana Bağlı Değişimleri. 55

6.1.6 Kinetik Çalışması..... 58

6.2 TL Tekniği ile Yapılan Çalışmalar..... 62

BÖLÜM YEDİ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 66

KAYNAKLAR..... 68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Gıda örneklerinin ışınlanmış olduğunu gösteren Radura sembolü.....6

Şekil 2.2 Ticari gama ışınlama tesisi..... 11

Şekil 2.3 Ticari ışınlama amaçlı elektron hızlandırıcı..... 14

Şekil 3.1 Dış manyetik alan altında spin yönelimleri..... 19

Şekil 3.2 Çekirdek etrafında dolanan elektronun açısal momentumu ve manyetik momenti arasındaki ilişki.....20

Şekil 3.3 Paramanyetik sistemlerde dış manyetik alanın spin sistemine etkisi..... 23

Şekil 3.4 Elektronik spinlerin manyetik alan içerisindeki enerji düzeyleri..... 24

Şekil 3.5 $\dot{C}$-CH_2 serbest radikalinin enerji seviyelerindeki yarılmalar, geçişler ve bu geçişlerin oluşturduğu ESR spektrumu.....28

Şekil 4.1 (a) Floresans ışıma (b) fosforesans ışıma oluşması için enerji seviyeleri arasındaki geçişler.....29

Şekil 4.2 Termolüminesans, fosforesans ve floresans ışıma ile soğurulan radyasyon arasındaki ilişki. t_r ışınlamanın bittiği ve fosforesans ışımanın azalmaya başladığı zamandır.....31

Şekil 4.3 Termolüminesans ışınlama şiddeti I(t) ile tuzak merkezlerinde tuzaklanmış elektron yoğunluğunun zamanla değişimi..... 33

Şekil 5.1 Deneylerde kullanılan ıhlamur örnekleri.....34

Şekil 5.2 X-bant ESR spektrumunun şematik gösterimi..... 36

Şekil 5.3 Bruker e-scan X – Bant ESR Spektrometresi.....37

Şekil 5.4 ESR deneylerinde kullanılan ıhlamur yaprakları..... 38

Şekil 5.5 Termolüminesans okuyucudaki temel birimler..... 40

Şekil 6.1 400mT tarama aralığında (a) ışınlanmamış (kontrol) ve (b) 5 kGy ışınlanmış ıhlamur örneklerine ait oda sıcaklığında alınmış ESR spektrumları..... 46

Şekil 6.2 100mT tarama aralığında (a) ışınlanmamış (kontrol) ve (b) 5 kGy ışınlanmış ıhlamur örneklerine ait oda sıcaklığında alınmış ESR spektrumları..... 47

Şekil 6.3 10mT tarama aralığında (a) ışınlanmamış (kontrol) ve (b) 10 kGy ışınlanmış (4 kez büyütülmüş) ıhlamur örneklerine ait oda sıcaklığında alınmış ESR spektrumları..... 48

Şekil 6.4 Işınlanmamış (kontrol) ve 5kGy ışınlanmış ıhlamur örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücüne bağlı değişimleri..... 50

Şekil 6.5 Işınlama ile oluşan sol uydu sinyali (g=2,0267) için doz-cevap eğrisi..... 51

Şekil 6.6 Işınlanmamış (kontrol) örneğin tekli merkezi sinyaline (g=2,0088) ait doz-cevap eğrisi..... 53

Şekil 6.7 8 kGy doz değerinde ışınlanmış ıhlamur örneklerinde sol uydu sinyal (g=2,0267) şiddetinin sıcaklıkla değişimi (içi dolu kareler 290 K→130 K (soğutma), içi boş daireler 130 K→390 K (ısıtma) ve içi dolu üçgenler 390 K→290 K (soğutma))..... 55

Şekil 6.8 Laboratuvar koşullarında bekletilen 8 kGy ışınlanmış ıhlamur yaprağı örneklerinde sol uydu sinyalin (g=2,0267) şiddet değerlerinin zamana bağlı değişimi..... 56

Şekil 6.9 Laboratuvar koşullarında bekletilen 8 kGy ışınlanmış ıhlamur yaprağı örneklerinde merkezi sinyal (g=2,0088) şiddetinin zamanla değişimi..... 58

Şekil 6.10 5 kGy doz değerinde ışınlanmış ıhlamur yaprağı spektrumunda gözlenen sol uydu sinyal (g=2,0267) şiddetinin yüksek sıcaklıklarda ısıtılma zamanına bağlı olarak değişimi..... 59

Şekil 6.11 Sol uydu ESR sinyali (g=2,0267) için reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri..... 60

Şekil 6.12 Ihlamur örneklerinin yapraklarından ayrıştırılan inorganik yapıdaki taneciklerinin XRD spektrumu.....62

Şekil 6.13 (a) Işınlanmamış ve (b) 5 kGy gama dozu ile ışınlanmış ıhlamur örneklerinden toplanan inorganik yapıdaki taneciklerin TL sinyalleri.....63

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 Teknolojik amaçlarına göre gıdalara uygulanılmasına izin verilen ışınlama doz değerleri.....7

Tablo 2.2 Farklı dozlarda ışınlanmış Yam örneklerinin saklama süresine bağlı filizlenmesi.....16

Tablo 2.3 Gıdalar üzerinde bulunabilecek bazı mikroorganizmaların dayanabildikleri doz değerleri.....17

Tablo 5.1 ESR spektrumlarının gözlenmiş olduğu X-bant ESR spektrometresinin çalışma parametreleri.....37

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Gıdalar birçok farklı nedenlerden ötürü bozulma veya çürümeye uğrayabilir. Bu bozulma ve çürümeler insan sağlığını olumsuz etkilediği gibi üretici içinde maddi kayıplara yol açar. Günümüzde dünya genelinde üretilen gıdaların üçte biri çeşitli nedenlerle çöpe atılmaktadır (Food and Agriculture Organization [FAO], 2011). Bu nedenlerden biride saklama koşullarına bağlı olarak gerçekleşen bozulmalardır.

Geçmişten günümüze gıdaların raf ömürlerini arttırmak diğer bir deyişle bozulmalarını önlemek için birçok yöntem kullanılmıştır. Bunlardan bazılarını kurutma, tuzlama, dondurma, pastörizasyon vb. şeklinde sıralayabiliriz. Bu yöntemlerden birçoğu hem maliyetlerinin yüksek olması hem de uygulama süresince maruz kaldığı dış etkiler yüzünden besin değerlerinde değişiklikler olması bakımından tercih edilmezler. Hatta zirai ürünler üzerindeki böceklenmenin önüne geçebilmek için kullanılan kimyasalların insan sağlığı üzerinde de olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir.

Bu yöntemlerin dışında kullanılan diğer bir yöntem de ışınlama yöntemidir. Gıda ışınlaması, gıdaların filizlenmelerinin önlenmesi, olgunlaşmalarının geciktirilmesi, bunlarda ortaya çıkan bakteri ve böceklerin öldürülmesi ve bu yolla raf ömürlerinin uzatılması gibi alanlarda oldukça başaralı bir yöntemdir.

Gıdaların ışınlanması için üç farklı iyonlaştırıcı ışın kullanılır. Bunlar; radyoaktif çekirdekler (^{60}Co, ^{137}Cs) tarafından üretilen gama ışınları, 5 MeV'i aşmayan enerjili X–ışınları ve 10 MeV'i aşmayan enerjili elektron demetleridir (Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, 1999). Bunların arasında ise en yaygın olarak kullanılan iyonlaştırıcı ışın türü, radyoaktif çekirdekler tarafından üretilen gama ışınlarıdır (Arvatinoyannis 2010).

Ticari olarak ilk gıda ışınlaması 1957 yılında Almanya'nın Stuttgart kentinde yapılmıştır. Günümüzde ise dünya genelinde 40'dan fazla ülkede 50'den fazla gıda çeşidi üzerinde uygulanmaktadır (Nordion, bt.).

Türkiye'de gıda ışınlama işlemi, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Sağlık Bakanlığı ve Türkiye Atom Enerjisi Kurumunun işbirliğiyle hazırlanan "Gıda Işınlama Yönetmeliği" 'nin 6 Kasım 1999 tarihli resmi gazetede yayımlanması ile yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelik kapsamında yedi (7) gıda gurubunun ışınlanmasına izin verilmiştir. Bu gıda grupları ise;

Grup 1: Soğanlar, kökler ve yumrular.

Grup 2: Taze sebze ve meyveler (grup 1 dışındakiler).

Grup 3: Hububat, öğütülmüş hububat ürünleri, kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, baklagiller, kurutulmuş sebzeler ve kurutulmuş meyveler.

Grup 4: Çiğ balık, kabuklu deniz hayvanları ve bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş), dondurulmuş kurbağa bacağı.

Grup 5: Kanatlı, kırmızı et ve bunların ürünleri (taze vaya dondurulmuş).

Grup 6: Kuru sebzeler, baharatlar, kuru otlar, çeşniler ve bitkisel çaylar (Bu tez kapsamında kullanılan ıhlamur örnekleri bu grupta yer almaktadır).

Grup 7: Hayvansal orjinli kurutulmuş gıdalar.

şeklindedir.

Tüketiciyi bilgilendirmek amacıyla ışınlanmış gıdaların işaretlenmeleri zorunludur. Bunun için tüm dünyada geçerli olan "Radura" isimli işaret kullanılır.

Gıda Işınlama Yönetmeliği'ne göre, gıdaların ışınlanmasında dikkat edilmesi gereken sınır doz değerleri vardır. Bu sınır doz değerleri, Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nın (IAEA) oluşturduğu bir komite tarafından belirlenmiştir. Bu komitenin belirlediği sınır doz değerleri gıda grubuna bağlı olarak 0,2 – 10 kGy arasında değişmektedir.

Ticareti yapılan ışınlanmış gıda gruplarının uygun doz değerlerinde ışınlanıp ışınlanmadıklarını kontrol etmek veya ışınlandığı halde bunu belli edecek bir işaret taşımayan gıdaları belirlemek, gıda ışınlaması zincirinin önemli bir halkasıdır. Bu

denetimi yapabilmek için iki fiziksel teknik kullanılır. Bunlardan birisi Elektron Spin Rezonans (ESR) diğeri de Termolüminesans (TL) tekniğidir.

ESR tekniği, örnek üzerinde ışınlama ile oluşan paramanyetik merkezleri doğrudan inceleme olanağı veren bir spektroskopi dalıdır (Engin 1996). Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) olarak da bilinen Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi, 1944 yılında Sovyet fizikçi Yevgeny K. Zavoisky tarafından keşfedilmiştir (About the Museum, b.t.). ESR spektroskopisi, manyetik alan içine konmuş, elektron kaynaklı manyetik momenti olan atom, molekül veya molekül parçalarının, uygun şartlarda elektromanyetik dalgadan enerji soğurmasından yararlanarak maddenin özelliklerini inceler. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi de ESR ile aynı prensiple çalışır fakat burada atomun elektron spini yerine çekirdek spini dikkate alınır.

ESR tekniği, madde içerisindeki serbest radikallerin dış bir manyetik alan altında, elektronların spin yönelimlerine bağlı olarak farklı enerji seviyelerine yarılması ve bu seviyeler arasına gönderilen elektromanyetik dalgadan enerji soğurarak seviyeler arası geçiş gerçekleşmesi ilkesine dayanır. ESR spektrometreleri ise bu soğurma spektrumunun birinci türevini sinyal çıkışı olarak verir. ESR spektrumlarının şiddeti, ışınlama ile incelenen örnekte oluşan serbest radikallerin, diğer bir deyişle paramanyetik merkezlerin sayısıyla orantılıdır.

Termolüminesans (TL) tekniği ise, inorganik yapıdaki yalıtkan veya yarı iletken kristallerin geçmişte maruz kaldığı bir radyasyondan aldığı enerjisini, ısıtıldığında ışık yayarak vermesi şeklinde tanımlanabilir. Kristallerde değerlik (valans) bandındaki bir elektronun radyasyon kaynağından enerji soğurmasından sonra 10^{-8}s içinde kristalin yapacağı lüminesans ışımaya floresans, 10^{-8}s'den sonra yapacağı ışımaya ise fosforesans denir (Curie, 1960; McKeever, 1985; Engin, 1996). Fosforesans ışımadaki gecikmeyi, katılarda değerlik ve iletim bandı arasındaki yasak enerji aralığında bir yarıkararlı (metastable) enerji seviyesinin varlığı ile açıklayabiliriz (Engin 1996). Bu yarıkararlı seviyeye tuzak denir. TL tekniği ile incelenen örneklerde bu yarıkararlı seviyede bulunan elektronlar herhangi bir yolla uyarılıncaya kadar bu tuzaklarda kalabilirler. Örneklerin aldığı radyasyon dozu ne

kadar fazlaysa tuzaklardaki elektron sayısı da o kadar fazladır. Başka bir deyişle, TL sinyal şiddeti tuzaklardaki elektron sayısıyla orantılıdır.

Literatürde ışınlanmış baharat ve şifalı otların ESR ve TL teknikleri ile tespitine yönelik birçok çalışma mevcuttur (Tepe Çam, S. ve Engin, B. 2010; Delincee, H. ve Soika, C. 2002; Kim, B.K. et. al. 2012; Yordanov, N.D., Aleksieva, K. ve Mansour, I. 2005; Yordanov, N.D., Lagunov, O. ve Dimov, K. 2009; Mammoon, A., Abdul-Fattah, A.A. ve Abulfaraj, W.H. 1994). Bu çalışmada ise bu güne kadar literatürde hiç çalışılmamış ıhlamur örneklerinin ESR ve TL teknikleri ile incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasında Ankara'da yerel bir aktardan alınan ıhlamur örneklerinin ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış durumdaki yaprakları kullanılmış ve ışınlama ile yapraklarda oluşan serbest radikallerin vermiş olduğu ESR sinyalleri incelenmiştir. TL tekniğinde ise ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış ıhlamur örneklerinin yapraklarından ayrıştırılmış inorganik yapıdaki toz örneklerinin vermiş olduğu TL sinyalleri incelenmiştir. Bu tez çalışmasının ana amacı, selüloz içeren ışınlanmış ıhlamur örneklerinin tespitinde ESR ve TL tekniklerinin kullanılıp kullanılamayacaklarını araştırmaktır. Ayrıca her iki teknik kullanılarak elde edilecek deneysel veriler yardımıyla, ıhlamur örneklerinin dozimetrik materyal olarak kullanılabilirliğinin test edilmesi ve ticari olarak ışınlanmış ıhlamur örneklerinin denetiminde yol gösterici olması amaçlanmıştır.

BÖLÜM İKİ

GIDA IŞINLAMASI

Gıda ve Tarım Organizasyonu'nun (FAO) verilerine göre, her yıl dünya üzerinde üretilen gıdaların yaklaşık % 25 'i hasat sonrasında oluşan böceklenme ve çürümeye bağlı olarak çöpe atılmaktadır (İAEA, bt.). Bu kayıpları önlemek ve gıdaların kalitesini arttırmak amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Günümüzde gıdaların böceklenmeye bağlı oluşan kayıplarını önlemek amacıyla kimyasal maddelerin (pestisit) kullanımı oldukça yaygındır. Fakat kullanılan bu pestisitler çevreye zarar verebildikleri gibi gıdalar üzerinde kalan kimyasal artıklar insan sağlığını olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Kökler ve yumrularda ise hasat sonrası oluşan kayıpların büyük bir kısmı filizlenme sonucu oluşmaktadır. Tüm bunların yanı sıra gıdalar üzerinde bulunan bakteri ve virüslerden kaynaklanan hastalıklar da insan sağlığını ciddi şekilde tehdit etmektedir. İnsan sağlığını korumak ve gıda kayıplarını önlemek için ticari olarak gıdaların ışınlanması işlemi 1957 yılından beri yapılmaktadır. Gıdaların ışınlanması, hem gıda kaynaklı hastalıklar hem de böceklenme ve bozulmaya bağlı kayıpların büyük ölçüde önlenmesi için kullanılan etkili bir yöntemdir.

Gıda ışınlaması, iyonlaştırıcı ışınlar kullanılarak gıdaları teknolojik amaçlarına uygun doz değerlerinde ışınlanması işlemidir. Işınlama işlemindeki amaçlar başlıca;

- Sterilizasyon,
- Böceklenmeyi ve parazit oluşumunu önlemek,
- Filizlenmeyi önlemek,
- Raf ömrünü uzatmak,

şeklinde sıralanabilir. Gıda örneklerinde amaca göre izin verilen ışınlama doz değerleri 0,2-10 kGy arasında değişiklik gösterir (Tablo 2.1) (Gammapak, bt.).

Bu amaçlar için kullanılan üç farklı tipte iyonlaştırıcı ışın kaynağı bulunur. Bunlar;

I. Gama ışınları kaynakları,
II. Elektron hızlandırıcılar,
III. X-ışınları kaynaklarıdır.

En yaygın şekilde kullanılan iyonize ışın kaynağı gama ışını kaynaklarıdır.

Örnek tarafından soğurulan radyasyon dozu genelde Gray(Gy) birimi ile ifade edilir. 1 Gy, bir kilogramlık örneğe bir Joule enerji aktarabilen radyasyonun doz değeridir.

Ticari olarak gıdaların ışınlanması işlemi ilk kez 1957 yılında Almanya'nın Stuttgart kentinde (Nordion, bt.) gerçekleştirilmiş ve o tarihten günümüze kadar olan süreçte gıda kayıplarını önlemek ve kalitelerini arttırmak amacıyla birçok ülkede ışınlama işlemlerine devam edilmiştir.

Gıda ışınlaması, Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) tarafından onaylanan ve desteklenen bir yöntemdir. 1980 yılında bu üç kuruluş ortaklığında oluşturulan Gıda Işınlaması Uzman Komitesi bugün hala kullanılan ışınlama sınır doz değerlerini belirlemişlerdir (WHO, 1999).

Işınlanmış gıdaların ticareti yapılırken tüketiciyi bu konuda bilgilendirmek oldukça önemli bir gereksinimdir. Ticareti yapılan gıdanın ışınlanmış olup olmadığını bildirmek üretici veya aracı firmaların görevidir. Bu amaç doğrultusunda tüm dünyada, ışınlanmış gıdaları ışınlanmamış gıdalardan ayırt edebilmek için ışınlanmış gıda örnekleri üzerine "RADURA" olarak adlandırılan ve şekil 2.1'de gösterilen bir işaret konulmaktadır.



Şekil 2.1 Gıda örneklerinin ışınlanmış olduğunu gösteren Radura sembolü.(Gıda Işınlama Yönetmeliği).

Tablo 2.1 Teknolojik amaçlarına göre gıdalara uygulanılmasına izin verilen ışınlama doz değerleri.(Gamma-pak).

Teknolojik amaçlarına göre gıdalara uygulanılmasına izin verilen ışınlama doz değerleri		
Gıda grubu	**Amaç**	**Maksimum Doz (kGy)**
Soğanlar, kökler, yumrular	Depolama sırasında filizlenme, çimlenme ve tomurcuklanmayı önlemek	0,2
Taze sebze ve meyveler	- Olgunlaşmayı geciktirmek - Böceklenmeyi önlemek - Raf ömrünü uzatmak -Karantina kontrolü	1,0 1,0 2,5 1,0
Hububat, öğütülmüş hububat ürünleri, kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, baklagiller, kurutulmuş sebze ve meyveler	- Böceklenmeyi önlemek - Mikroorganizmaları azaltmak - Raf ömrünü uzatmak	1,0 5,0 5,0
Çiğ balık, kabuklu deniz hayvanları ve bunların ürünleri (taze vaya dondurulmuş)	- Patojenik mikroorganizmaları azaltmak - Raf ömrünü uzatmak - Paraziter enfeksiyonların kontrolü	5,0 3,0 2,0
Kanatlı, kırmızı et ve bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş)	- Patojenik mikroorganizmaları azaltmak - Raf ömrünü uzatmak - Paraziter enfeksiyonların kontrolü	7,0 3,0 3,0
Kuru sebzeler, baharatlar, kuru otlar, çeşniler ve bitkisel çaylar	- Patojenik mikroorganizmaları azaltmak - Böceklenmeyi önlemek (Tez çalışmasına konu olan ıhlamur örnekleri bu kategoridedir).	10,0 1,0
Hayvansal orijinli kurutulmuş gıdalar	- Böceklenmeyi önlemek - Küflerin kontrolü	1,0 3,0

2.1 Gıda Işınlamasının Uygulamaları

Ticari gıda ışınlanması işlemlerinde üç çeşit iyonlaştırıcı radyasyon kullanılır (International Atom Energy Agency [IAEA], 1982). Bunlar; yüksek enerjili gama ışınları, X-ışınları ve hızlandırılmış elektronlardır. Gıda Işınlaması için Codex Genel Standartları (Codex Alimentarius, 2003)'na göre sadece bu üç ışın türü ile gıda ışınlaması yapılabilir. Bu ışın türlerine, atom ve moleküllerden elektron koparabilecek ve onları iyon adı verilen elektrik yüklü parçacıklar haline getirebilecek kadar yüksek enerjiye sahip oldukları için "iyonlaştırıcı ışınlar" adı verilir.

Bu iyonlaştırıcı ışın kaynakları:

- Gama ışınları; radyoaktif çekirdekler (radyoizotoplar) tarafından üretilirler. Gıda ışınlaması için onaylanmış gama ışını kaynakları Kobalt-60 (^{60}Co; en yaygın kullanılan) ve Sezyum-137(^{137}Cs) 'dir. Bunların foton enerji seviyeleri ise sırasıyla ortalama 1,25 MeV (^{60}Co) ve 0,622 MeV (^{137}Cs)'dir.
- Elektron demetleri, elektronların, hızlandırıcılarda ışık hızına yakın hızlarda hızlandırılması ile elde edilirler. Maksimum enerjileri 10 MeV 'i aşmaz.
- X-ışınları, hızlandırıcılar tarafından elde edilen elektron demetlerinin bir hedefe çarptırılarak hızlarının ani değiştirilmesi ile elde edilirler fakat maksimum enerjileri 5 MeV 'i aşmaz.

Gama ışınları ve X-ışınları, radyo dalgaları, mikrodalga, ultraviyole ve görünür ışık dalgaları gibi elektromanyetik dalga spektrum bölgelerindedir. Spektrumun kısa dalgaboylu ve yüksek foton enerjili bölgesinde yer alırlar. Gama ve X-ışınlarının her ikisinin de giricilikleri gıdalarda birkaç desimetre mertebesindedir.

Yukarıda belirtilen radyasyon kaynaklarından çıkan foton veya hızlandırılmış elektron enerjileri gıdalar dahil herhangi bir malzemede radyoaktiflik oluşturamayacak kadar düşüktürler.

Günümüzde başta Hollanda, Fransa, Belçika, Güney Afrika ve Ukrayna olmak üzere birçok ülkede gıda ışınlaması yapılmaktadır (Nordion, bt.). Ülkemizde de Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi ve

Tekirdağ-Çerkezköy Gamapak ışınlama tesislerinde ticari amaçlı gıda ışınlaması işlemleri yapılmaktadır.

Bir gıda ışınlama tesisi aşağıda belirtilen bileşenlerden oluşur.

- Radyasyon kaynağı (radyonüklid veya elektron demetleri),
- Tesisi işleten personelin radyasyona maruz kalmalarını önlemek için biyolojik kalkan,
- Işınlama işlemi için gıdaları kaynağa taşıyacak hareketli bant ya da asansör,
- Hava tahliye sistemi,
- Güvenli kilitleme/kontrol kumanda sistemi.

Gıda ışınlama tesisleri radyoaktif hale gelmezler ve radyoaktif atık üretmezler. ^{60}Co ticari amaçla çalışan nükleer santrallerde radyoaktif olmayan kobalt izotoplarının reaktör çekirdeğinde şiddetli radyasyona maruz bırakılması ile üretilirler. Işınlama tesislerinde kullanılan kobalt kaynakları ilk 5 yıl içerisinde % 50 oranında etkinliklerini kaybederler, bu yüzden periyodik olarak değiştirilmeleri gerekir. Kaynakların radyoaktiflikleri başlangıç seviyesinin % 6-12 'si değerine düştüğü zaman ışınlayıcıdan çıkartılırlar. Bu süre ^{60}Co için 16-21 yıl civarındadır. Çıkartılan küçük kobalt çubukları taşıma sırasında kırılmayan özel muhafazalar içinde reaktöre geri götürülürler. Elektron demetleri ve X-ışınları da radyoaktif maddeler kullanmazlar veya üretmezler. Işınlama tesislerinde çoğunlukla gama kaynakları kullanılır çünkü elektron demetleri ile X-ışınlarının giricilikleri gama ışınlarına göre daha düşüktür.

2.2 Işınlama Kaynaklarının Yapısı ve Özellikleri

2.2.1 Gama Işın Kaynakları

Belirli enerjilerdeki gama ışınları kendiliğinden parçalanan radyonüklidler tarafından üretilirler. Doğada bulunabilecekleri gibi laboratuvar ortamında da elde edilebilirler ve bunlara radyoaktif izotoplar veya radyoizotoplar da denir. Kararsızdırlar ve kararlı hale geçebilmek için kendiliğinden parçalanarak gama ışınları yayarlar. Gıda ışınlaması için en sık kullanılan radyonüklid ^{60}Co 'dır. Nükleer

reaktörlerde metal ^{59}Co ‘un nötron ile bombardıman edilmesiyle elde edilirler ve ışınlama tesislerinde kullanılana kadar sızdırmayı önlemek amacıyla çift katlı paslanmaz çelik kapsüller içerisinde muhafaza edilirler. Bu teknoloji tıbbi, dental ve ev aletleri gibi ürünler üzerinde düzenli olarak 30 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır (Arvanitoyannis, 2010). Radyoaktif maddeler sürekli olarak gama ışınları yayarlar. Gama ışın kaynakları kullanımda olmadıkları sürelerde ışınların zararlı etkilerini tamamen emen su havuzlarında bekletilirler. Gıda veya diğer ürünler ışınlanacakları zaman, kaynak su havuzundan çıkartılarak kalın beton duvarlarla çevrili ışınlama odasında ışınlama işlemi gerçekleştirilir. Kullanıldıktan sonra kaynak yeniden su havuzunda bekletilir.

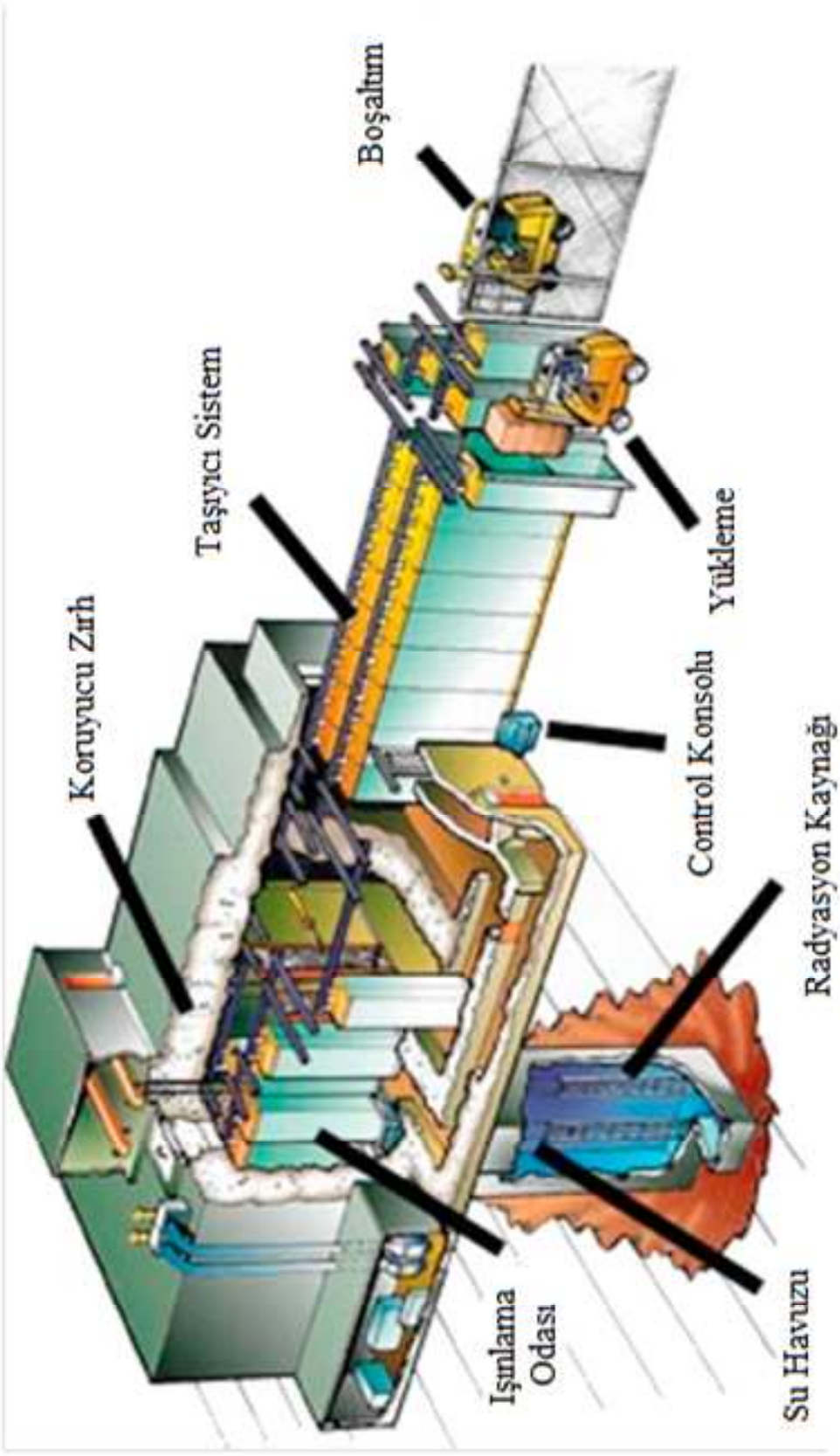
Gama ışınları iyonlaştırıcı ışınlardandır. İyonlaştırıcı ışınlar madde ile etkileştiklerinde onların atomlarından elektron kopartıp serbest elektronlar oluşturabilirler. Serbest elektronlar kimyasal reaksiyona girebilirler veya DNA zincirinde onarılamaz tahribatlara yol açabilirler. Bu işlem ışınlama ile mikroorganizmaların yok edilmesi prensibinin temelini oluşturur.

^{60}Co gama kaynaklarının avantajları (Arvanitoyannis, 2010).

- Yayımladıkları enerjilerden % 95 ‘e kadar yararlanılabilir.
- Giricilikleri fazladır.
- Gıdalara, önemli ölçüde aynı oranda doz verirler.
- Radyoaktif olmayan nikel ‘e bozunurlar.
- Çevre için düşük risk grubunda değerlendirilirler.

Fakat yarı ömürleri 5,3 yıl olduğu için bazı olumsuz yönleri de vardır.

- ^{60}Co çubuklarının sıklıkla değiştirilmesi gerekir.
- Gıdaların işlenmesi diğer kaynaklara oranla daha yavaştır.



Şekil 2.2 Ticari gama ışınlama tesisi (Arvanitoyannis, 2010).

2.2.1.1 Gama Kaynağında Ticari Işınlama İşlemi

Bütün ışınlama tesisleri genellikle aynı yapıdadırlar. Bir gama ışınlama tesisi ışınlama kaynağı, biyolojik zırh ile kaplı ışınlanma hücresi, kaynak paneli, su havuzu, ürün taşıyıcı bant, kaynak taşıyıcı sistem, depo ve otomatik kontrol sisteminden oluşur (Farkas, 1988; Arvanitoyannis, 2010) (Şekil 2.2).

Işınlama işlemi biyolojik zırh ile kaplı 2 m kalınlığındaki beton duvarlar arasında gerçekleşir. Işınlayıcı kapalı konumda iken kaynak 6 m derinliğindeki su havuzu içerisinde muhafaza edilir. Işınlayıcı açık konuma getirildiğinde ise hava basınçlı pistonlar ile yukarı çekilerek ışınlama odasına alınır. Paketlenmiş ve piyasaya sürülmeye hazır ürünler taşıyıcı sistem ile hareket ettirilerek ışınlama hücresine alınırlar ve burada radyasyona maruz bırakılırlar. Ürünlerle dolu kutular kaynak etrafında dur-kalk tarzında hareket ettirilerek farklı pozisyonlarda ışınlanması sağlanır. Işınlanmış ürünler taşıyıcı sistem ile otomatik olarak ışınlama odasının dışına alınırlar. Işınlama cihazı ve taşıyıcı sistem tamamen bilgisayardan kontrol edilirler.

2.2.2 Elektron Demeti Kaynakları

Elektron demetleri, elektron tabancalarından çıkan yüksek enerjili elektron akımlarıdır. Bu elektron tabancaları standart televizyon tüplerinin daha büyük versiyonlarıdır. Elektron demeti üreteçleri basit bir şekilde bir düğme ile açılıp kapanabilirler. Gıdaların iyonlaştırıcı elektronlarla işlemi sürecinde radyoaktif maddeler bulunmadığı için daha kolay kabul edilirler. Elektronların gıdalardaki giricilikleri sadece 3 cm civarındadır bu yüzden ışınlanacak örneklerin 3 cm ‘de daha kalın olmamaları gerekir (Arvanitoyannis, 2010). Radyoizotoplardan üretilen gama ışınları ile karşılaştırıldığında bu olumsuz bir özelliktir. Birbirine zıt yönlendirilmiş iki elektron tabancası kullanılarak bu kalınlık iki katına çıkartılabilir. Elektron demetleri tıbbi sterilizasyon amacı ile 15 yıldır kullanılmaktadır.

Elektron demetlerinin avantajları;

- Sadece ihtiyaç olduğunda çalıştırılırlar.
- ^{60}Co kaynaklarında olduğu gibi yenileme ihtiyacı yoktur.
- Radyoaktif atıkları yoktur.

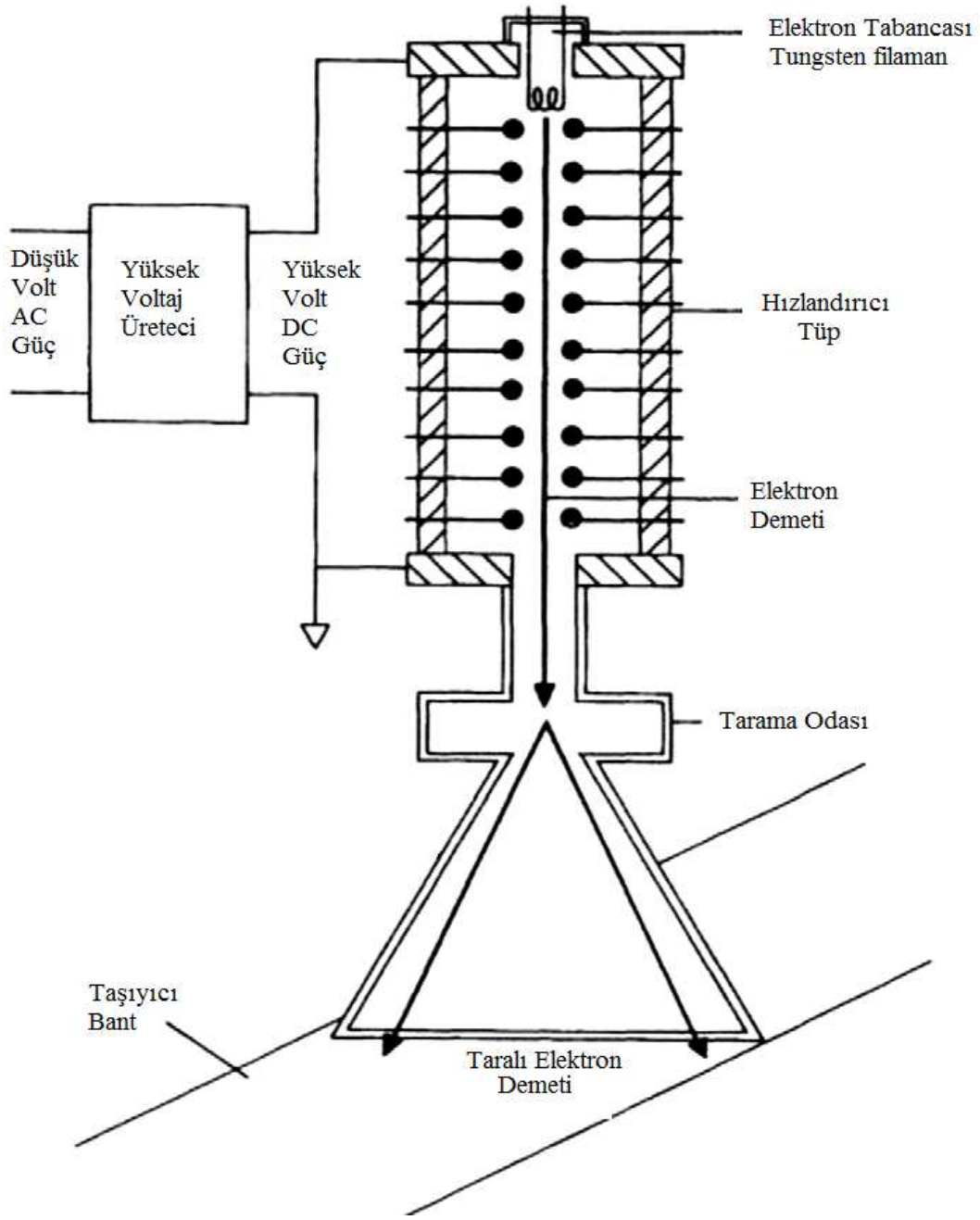
Elektron demetlerinin olumsuz tarafları;

- Giricilikleri çok fazla değildir.
- Giriciliklerini arttırmak için X-ışınlarına çevrilmelidirler.
- Yüksek elektrik gücü tüketirler.
- Karmaşık bir teknolojidir ve fazla bakıma ihtiyacı vardır.

Bir ticari elektron hızlandırıcısı üç bölümden oluşur: elektron kaynağı ya da tabancasına bağlı yüksek voltaj üreteci; kontrollü hızlandırma tüpü; hedef ya da tarama/odaklama sistemi (Şekil 2.3). Elektron tabancasından yayılan elektron akımları hızlandırıcı tüp içerisine girerler Makine elektronları üretir ve vakum altında hızlandırır. (Wilkinson ve Gould, 1996; Arvanitoyannis, 2010). Elektron demetlerinin giricilikleri az olduğundan gıda ışınlamasına uygun hale getirilmeleri için en az 5 MeV mertebesindeki enerjilerde hızlandırılmalıdırlar. Gıdalarda kullanmak için ise en fazla 10 MeV mertebesindeki enerjilerde hızlandırılmış elektronlara onay verilir. Elektron demetlerinin enerjileri arttıkça giricilikleri de artar. Her iki taraftan da 5 MeV ‘lik elektron demetleri ile ışınlanan bir örnek için olması gereken maksimum kalınlık 3.8 cm iken her iki taraftan da 10 MeV ‘lik elektron demetleri ile ışınlanmış bir örnekte elektronların giricilikleri 8.9 cm ‘dir(Olson, 1995; Woods ve Pikaev, 1994; Arvanitoyannis, 2010).

2.2.3 X-Işınları Kaynakları

X-ışınları elektromanyetik ışın spektrumunun kısa dalgaboylu kısmının geniş bir bölümünü kapsar. Atomik enerji seviyeleri arasındaki geçişler sırasında meydana gelirler ve enerjileri gama ışınlarına göre genellikle daha düşüktür. Maddeler üzerinde aynı etkileri gösterirler, aralarındaki en büyük fark orijinleridir. X-ışınları



Şekil 2.3 Ticari ışınlama amaçlı elektron hızlandırıcı. (Arvanitoyannis, 2010).

çeşitli enerjilerde üretilebilirler. Elektron demeti üreticileriyle aynı teknolojiyi kullanırlar fakat giricilik seviyeleri daha yüksektir. Gama ışınları gibi X-ışınları da kalın gıdalardan geçebilirler. Ayrıca elektron demeti üreteçleri gibi kolaylıkla kapatılıp açılabilirler. X-ışınları üreteçleri hastane ve dişçilerde görüntüleme amaçlı kullanılan cihazlardan çok daha güçlüdürler.

X-ışınlarının üretilmesinde en önemli yöntem, *bremsstrahlung* olarak bilinen, parçacıkların hızlarının ani değiştirilmesine dayanan yöntemdir. Yüksek hızlarda hareket eden yüklü parçacıklar bir hedefe çarptırılıp hızları ani bir şekilde azaltılarak X-ışınları üretilir. Yüksek hızlı bir elektron demeti ince bir metal levha (genellikle tungsten veya tantal) üzerine yönlendirilerek, X-ışınları akımı oluşturulur.

Gıdalar üzerinde işlem yapılabilmesi için X-ışınları üreteçleri 5 MeV veya daha az enerjili X-ışınları üretecek şekilde ayarlanmalıdır. Bu kısıtlamanın temel nedeni radyoaktiflik indüklenmesini önlemektir. Aynı ışınlama tesisinde X-ışınları ile birlikte elektron demetlerinin kullanılması daha etkilidir (Farkas, 1988; Wilkinson ve Gould, 1996). Ticari olarak X-ışınları ile ışınlama birimleri 1996 'dan beri inşa edilmektedir (Arvanitoyannis, 2010).

Sonuç olarak, gıda ışınlaması için birkaç farklı teknik olsa da bunlardan en yaygın şekilde kullanılanı gama ışınları ve onu takip eden elektron hızlandırıcılarıdır. Fakat elektron demetlerinin giriciliklerini arttırmak ve daha geniş bir ışınlama aralığına sahip olabilmek için X-ışınlarına dönüştürülmelidirler.

2.3 Işınlamanın Gıdalar Üzerindeki Etkisi

Işınlama işlemi ile gıdaların üzerinde bulunan bakteriler, virüsler ve bozulmaya yol açan mantar türleri gibi mikroorganizmalar yok edilir veya popülasyonları azaltılır. Bu sayede uzun süre dayanıklı ve insan sağlığı için daha güvenilir gıdaların elde edilmesi amaçlanır.

Patates benzeri nişasta içeren bir yumru çeşidinde (yam) yapılan bir çalışmada 6 farklı gruba ayrılan yumrular farklı doz değerlerinde ışınlanarak filizlenmeye karşı dayanıklılıkları 7 ay boyunca takip edilmiştir. Bu çalışmada ışınlanmamış örneklerde 3 ay sonra bütün yumrular filizlenirken, 60 Gy ışınlanan örneklerin 3. ayın sonunda % 20 'si filizlenmiştir. 120 Gy ve üzeri ışınlamış örneklerde ise 7. ayın sonunda hiçbir filizlenme etkisi görülmemiştir (Imeh, J., Onimisi, M.Y. ve Jonah, S.A. 2012).

Tablo 2.2 Farklı dozlarda ışınlanmış Yam örneklerinin saklama süresine bağlı filizlenmesi (Imeh, J., Onimisi, M.Y. ve Jonah, S.A. 2012).

Doz (Gy)	Gruptaki yam sayısı	Her Ay Filizlenen Örneklerin Sayısı							Toplam (%)
		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	
60	10	-	-	2	3	2	2	-	90
80	10	-	-	-	1	1	1	-	30
100	10	-	-	-	-	-	1	-	10
120	10	-	-	-	-	-	-	-	0
140	10	-	-	-	-	-	-	-	0
0	10	2	6	2	-	-	-	-	100

Gıdalar üzerinde bulunan mikroorganizmalar, üretim, işleme veya depolama süreçlerinin herhangi birinden kaynaklı olabilir. Kaynak çeşitliliğinin yanında bakteriler, virüsler ve mantarlarında birçok farklı çeşidi vardır. Gıdalar üzerinde bulunabilecek farklı türdeki bazı mikroorganizmaların dayanabilecekleri radyasyon doz değerleri Tablo 2.3'de verilmiştir (Jay, Loessner ve Golden, 2005). Gıdaların ışınlanması işlemi sırasında yok edilmesi amaçlanan mikroorganizma grubunun dayanabileceği sınır doz değerleri doğrultusunda ışınlama yapılır. Örneğin; et ve bunların ürünlerinde bulunabilecek *E-coli* ve *Salmonella* gibi bakterileri 1 kGy 'lik doz değerinde yok etmek mümkündür.

Virüsler DNA molekülüne sahip en küçük canlılardır ve radyasyona karşı dayanıklılıkları diğer mikroorganizmalara göre daha fazladır. Bakteri ve mantarların etkisiz hale getirilmeleri için 1 kGy 'in altında ki doz değerlerinde ışınlama yapmak yeterli iken virüslerin yok edilmesinde 5 kGy ve üzerinde ki dozlarda ışınlama yapmak gerekir.

2.4 Türkiye'de Gıda Işınlaması

Türkiye'de gıda ışınlaması, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Sağlık Bakanlığı ve Türkiye Atom Enerjisi Kurumunun işbirliğiyle hazırlanan "Gıda Işınlama Yönetmeliği" 'nin 6 Kasım 1999 tarihli resmi gazetede yayımlanması ile yürürlüğe

Tablo 2.3 Gıdalar üzerinde bulunabilecek bazı mikroorganizmaların dayanabildikleri doz değerleri (Jay, J.M., Loessner, M.J. ve Golden, D.A. 2005).

Mikroorganizma türleri	Doz Değeri (kGy)
Bakteriler	
Aeromonas hydrophila	0.14
Bacillus cereus	1.485
Campylobacter jejuni	0.175-0.235
Clostridium botullinum	0.8-2.79
Clostridium botullinum (kıyma içerisindeki bir türü)	36.08
Escherichia coli (Ihlamur gibi şifalı ot ve baharatlarda bulunabilir)	0.2-0.98
Listeria monocytogenes	0.35-1.21
Moraxella phenylpyruvica	0.86
Salmonella (Ihlamur gibi şifalı ot ve baharatlarda bulunabilir)	0.13-0.98
Staphylococcus aureus	0.16-0.88
Yersinia enterocolitica	0.195-0.388
Mantarlar	
Aspergillus flavus	0.055-0.06
Aspergillus niger	0.042
Penicillium citrinum	0.88
Virüsler	
Adonrvirus	4.1-4.9
Coxsackievirus	4.1-5.0
Echovirus	4.4- 5.1
Herpes simplex	4.3
Poliovirus	4.1-5.4

girmiştir. Biri, 15 Ekim 2002 tarihli ve 24907 sayılı, diğeri de 19 Aralık 2003 tarihli ve 25321 sayılı resmi gazete de yayımlanan iki düzenleme ile halen yürürlüktedir. Gıda Işınlama Yönetmeliği, ışınlama tesisinin kurulması ile bu tesislere lisans verilmesini, gıda maddelerinin üretiminde kullanılan her türlü ham ve yardımcı maddeler ile mamul ve yarı mamul gıda maddelerinin tekniğine uygun ışınlanmasını,

ışınlanmış gıdaların tüketime arzı, denetleme esas ve usullerini belirlemektir. Bu yönetmelik kapsamında 7 gıda gurubunun ışınlanmasına izin verilmiştir (Demirci ve Güner, 2008)

Daha öncede belirtildiği gibi Türkiye'de biri, Ankara, Türkiye Atom Enerjisi kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi ve diğeri Tekirdağ, Çerkezköy Gamma-Pak 'ta olmak üzere iki adet ticari gıda ışınlama tesisi bulunmaktadır. Işınlama tesisleri CODEX standartlarına uygun olarak çalışırlar.

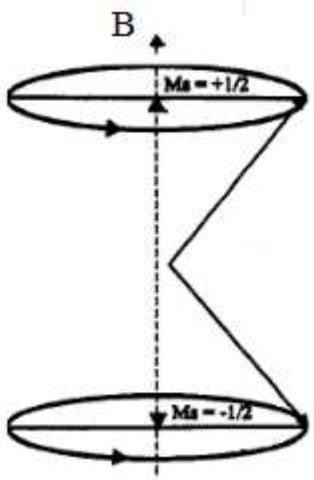
BÖLÜM ÜÇ

ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)

3.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği

Elektron Spin Rezonans (ESR), elektromanyetik dalga ile elektronun manyetik momenti arasındaki etkileşimi inceleyen bir tekniktir. ESR'de incelenecek örneklerin paramanyetik özelliğe sahip olmaları gerekir. Bünyelerinde çiftlenimsiz elektron bulunduran atom, iyon veya moleküllerden oluşan sistemlere paramanyetik sistemler denir. ESR tekniği atomik, iyonik ve moleküler yapıdaki çiftlenimsiz elektronların tespitine dayanır. Bünyelerinde bu çiftlenimsiz elektronları bulunduran atom, iyon, molekül veya molekül parçaları serbest radikal olarak da adlandırılır.

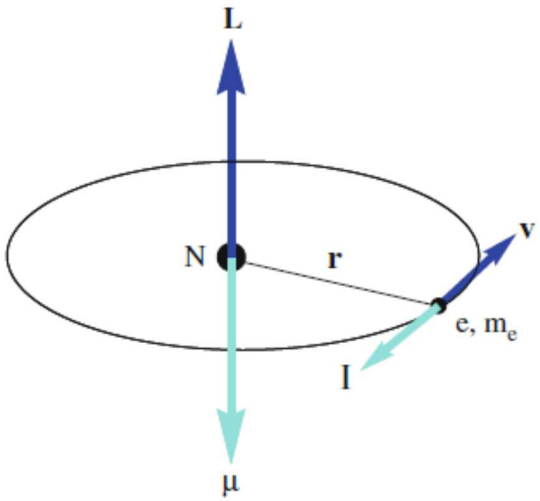
Paramanyetik özellik gösteren bir örnekte, dış manyetik alanın yokluğunda manyetik dipol momentler rastgele yönelmişlerdir. Eğer sistem üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulanırsa rastgele yönelmiş olan bütün manyetik dipoller uygulanan dış manyetik alan etrafında dönü hareketi yaparak spin yönelimlerine bağlı olarak manyetik alan ile aynı veya zıt yönde yönelirler (Saifutdinov, 2002)(Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Dış manyetik alan altında spin yönelimleri (Saifutdinov, 2002).

3.1.1 Manyetik Moment

Çekirdekten r kadar uzaklıktaki bir yörüngede "v" çizgisel hızı ile hareket eden bir elektron, hareket yönünün tersi doğrultuda bir akım oluşturur. Bu bir akım halkası gibi düşünülebilir.



Şekil 3.2 Çekirdek etrafında dolanan elektronun açısal momentumu ve manyetik momenti arasındaki ilişki (A. Lund, 2011).

Klasik elektrodinamik kurama göre, alanı A olan bir dairesel sarımdan geçen *i* akımı sarım düzlemine dik doğrultuda akım şiddetine ile alanın büyüklüğüne bağlı bir μ manyetik dipol momenti oluşturur.

$$\vec{\mu} = i\, A\, \hat{n} \tag{3.1.1.1}$$

Böyle bir parçacığın yükü e ve kütlesi m_e ise;

$$i = \frac{e\, v}{2\pi r} \tag{3.1.1.2}$$

ve

$$A = \pi r^2 \tag{3.1.1.3}$$

dir. Bu değerler 3.1.1.1 bağıntısında kullanılırsa;

$$\vec{\mu} = 1/2\ e\, v\, r\, \hat{n} \tag{3.1.1.4}$$

elde edilir. Ya da bu bağıntı

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_e} m_e \, v \, r \, \hat{n} \tag{3.1.1.5}$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

$$\vec{L} = m \, v \, r \, \hat{n} \tag{3.1.1.6}$$

parçacığın dönme eksenine göre açısal momentumudur. O halde;

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_e} \vec{L} \tag{3.1.1.7}$$

bulunur. Burada bir elektronun yörünge açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki orantıya jiromanyetik oran denir ve,

$$\gamma = \frac{e}{2m_e} \tag{3.1.1.8}$$

ile gösterilir. Burada elektronun yükünün negatif (-) olduğu göz önüne alınırsa

$$\vec{\mu} = -\gamma \vec{L} \tag{3.1.1.9}$$

değerinin alır. Buna göre bir elektronda yörünge açısal momentumuna daima zıt yönde bir manyetik dipol moment karşı gelir (Şekil 3.2).

Kuantum mekaniğine göre ise $\vec{L}$ açısal momentum vektörü, ħ ve katları şeklinde kesikli değerler alabilir,

$$|\vec{L}| = \hbar \, n \qquad \text{(n=1,2,……)} \tag{3.1.1.10}$$

ve buna bağlı olarak manyetik momentin alacağı değerlerde kesikli olacaktır ve n=1 için;

$$\vec{\mu} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \tag{3.1.1.11}$$

olur. Bu değere, manyetik momentin temel birimi sayılan Bohr magnetonu denir.

$$|\vec{\mu}| = \mu_B \tag{3.1.1.12}$$

Benzer şekilde spin açısal momentum vektörü için de,

$$\overrightarrow{\mu_s} = -g\,\gamma\,\vec{S} \qquad (3.1.1.13)$$

şeklinde yazılır. Burada 'g' spektroskopik yarılma çarpanıdır (g-faktör).

Kuantum mekaniğinde $\vec{S}$ spin açısal momentum vektörü yalnızca kesikli değerler aldığı için manyetik moment vektörü de kesikli değerle alır. Kuantum mekaniğine göre, büyüklüğü, $\hbar\{S(S+1)\}^{1/2}$ değeri ile sınırlandırılmış olan $\vec{S}$ spin açısal momentum vektörünün yalnızca bir bileşeni kesin olarak belirlenebilir. $\overrightarrow{S_z}$ ile gösterilen bu bileşen:

-S, S+1, ……. , S

olmak üzere toplam $(2S+1)$ tane değer alır ve

$$\vec{\mu} = -g\,\mu_B\,\vec{S} \qquad \text{ve} \qquad \overrightarrow{\mu_z} = -g\,\mu_B\,\vec{S}_z \qquad (3.1.1.14)$$

Bu bileşenin öz değeri ise;

$$S_z|s,m_s> = \hbar m_s|s,m_s> \qquad (3.1.1.15)$$

şeklinde verilir. Buna göre 3.1.1.13 bağıntısı ile verilen manyetik momentin gözlenebilen maksimum değeri,

$$\mu_z = -g\,\mu_B\,m_s \qquad (3.1.1.16)$$

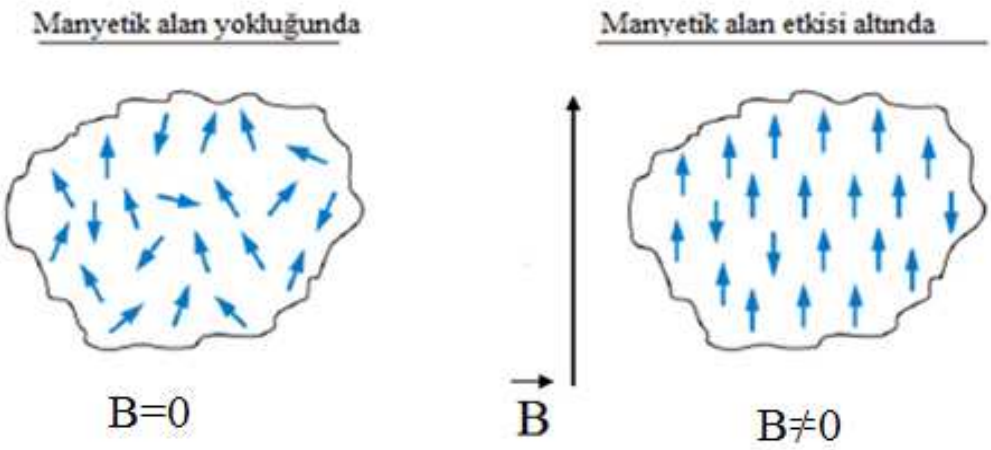
olacaktır (Apaydın F. 1996). Burada serbest elektron için spin kuantum sayısı $m_s=\pm 1/2$ olmak üzere iki farklı değer alabilir.

Çiftlenimsiz elektronun varlığında oluşan bu manyetik moment çok küçük bir çubuk mıknatıs gibi düşünülebilir. Bu manyetik momentler dış bir manyetik alan içerisine konulduğunda uygulanan dış manyetik alan ile etkileşirler. Etkileşme enerjisi E, $\vec{\mu}$ manyetik moment vektörü ile $\vec{B}$ manyetik alan vektörünün skaler çarpımına eşittir.

$$E = -\vec{\mu}\,.\,\vec{B} \qquad (3.1.1.17)$$

$\vec{B}$ manyetik alanını pozitif z-ekseni doğrultusunda uyguladığımızı varsayalım. Uygulanan dış manyetik alanın etkisi ile paramanyetik sistem içerisinde rastgele

yönlenmiş manyetik dipol momentleri (elektron spinleri) dış manyetik alan ile paralel (M_s= 1/2) veya anti-paralel (M_s= -1/2) olacak şekilde yönelirler (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Paramanyetik sistemlerde dış manyetik alanın spin sistemine etkisi.

Dış manyetik alan ile paralel ve anti-paralel spin yönelimler için enerji değerleri ise;

$$E_\alpha = \frac{g\,\mu_B\,B_z}{2} \tag{3.1.1.18}$$

ve

$$E_\beta = -\frac{g\,\mu_B\,B_z}{2} \tag{3.1.1.19}$$

halini alır. Burada E_α spin-up (dış alan ile aynı yönelim), E_β ise spin-down (dış alan ile ters yönelim) durumuna karşılık gelen enerji değerleridir.

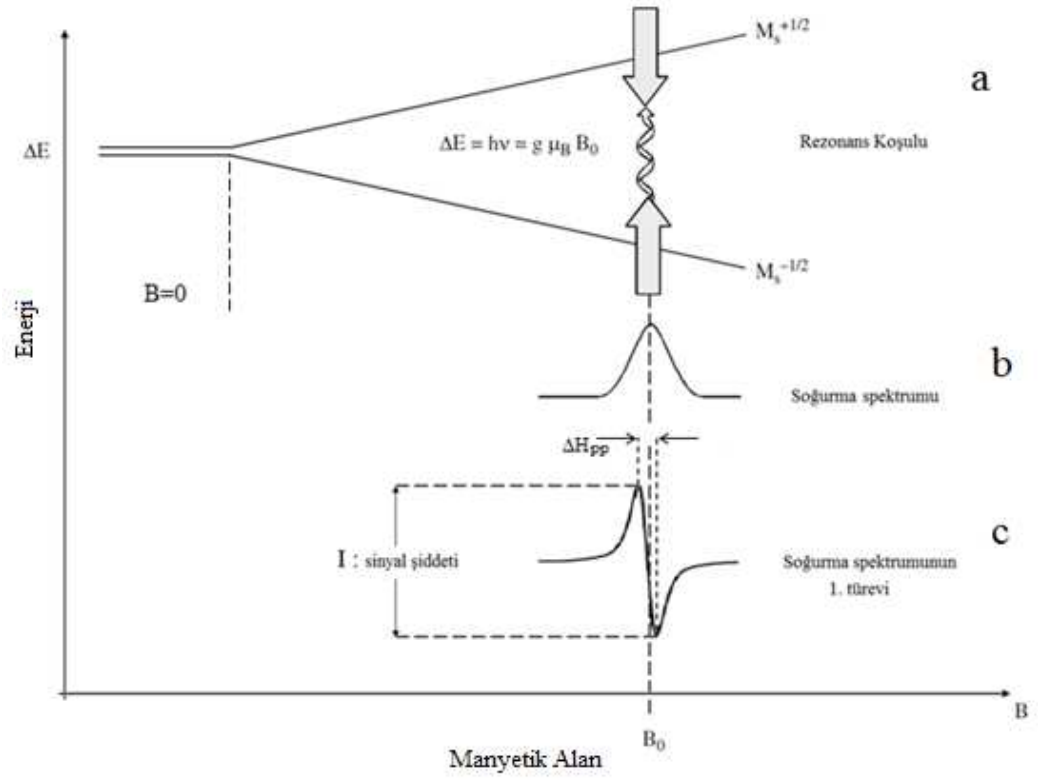
3.1.2 Rezonans Koşulu

Manyetik alanın yokluğunda dejenere (çakışık) olan iki spin enerji seviyesi manyetik alan etkisi ile iki farklı enerji düzeyine yarılır, bu yarılmaya Zeeman yarılması denir (Şekil 3.4a).

Bu iki seviye arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\,\mu_B B_z \tag{3.1.2.1}$$

olur. Şekildeki ΔE enerji farkına eşit enerjide bir mikrodalga fotonu sistem üzerine gönderilirse, sistem bu mikrodalga fotonundan enerji soğurur. Spin sistemi ile mikrodalga fotonu arasındaki etkileşmeyi belirten eşitlik ise;



Şekil 3.4 Elektronik spinlerin manyetik alan içerisindeki enerji düzeyleri (Eaton, 2010).

$$h\nu = E_\alpha - E_\beta = g\,\mu_B\,B_z \qquad (3.1.2.2)$$

şeklinde verilir ve rezonans koşulu olarak bilinir. Burada h Planck sabitini ve ν'de uygulanan mikrodalga fotonunun frekansını göstermektedir. ESR deneylerinde rezonans koşulu iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Bunlardan ilki manyetik alan sabit tutulup mikrodalga frekansı değiştirilerek veya diğeri mikrodalga frekansı sabit tutulup manyetik alan değiştirilerek yapılır. ESR spektrometrelerinde genellikle, mikrodalga frekansı sabit tutulup dış manyetik alan değiştirilir ve çözücülüğün arttırılması, gürültü düzeyinin düşürülmesi gibi avantajlarından dolayı soğurma

eğrisinin birinci türevi çizdirilir. Şekil 3.4c'de verilen böyle bir eğri, B_0 rezonans alan değeri, ΔH_{pp} tepeden tepeye çizgi genişliği ve I yükseklik değerleriyle belirlenir.

Rezonans olayı gerçekleşip sistem, elektromanyetik dalgadan enerji soğurduğunda iki spin enerji seviyesi arasında geçişler meydana gelir.

3.1.3 ESR Sinyal Şiddeti

Elektronun spin seviyeleri arasındaki geçişler sırasında soğurulan enerji şekil 3.4b'deki gibi bir soğurma spektrumu oluşturur. Yukarıda belirtildiği gibi ESR spektrometrelerinde ESR sinyalleri soğurma spektrumunun birinci türevi biçimindedir (şekil 3.4c). ESR sinyalinin genliği (şiddeti, I) incelenen örnek içerisindeki çiftlenimsiz elektron sayısı diğer bir deyişle serbest radikal sayısı hakkında bilgi verir. Fakat bu durum spektrumun çizgi genişliğinin değişmediği durumlarda yapılabilir aksi halde sinyal şiddeti olarak soğurma spektrumunun altında kalan alan değeri alınır. ESR sinyaline ait ΔH_{pp} ve I değerleri kullanılarak soğurma eğrileri altındaki alan değerleri elde edilebilir. Gauss ve Lorentz türündeki eğriler için aşağıda verilen alan değerleri, örnek içinde rezonansa giren paramanyetik merkezlerin (radikal) sayısı ile orantılıdır (Poole, 1967).

$$\text{Gauss eğrisi için alan } A_G=(2\pi e)^{1/2}.(1/2\Delta H_{pp})^2.I$$

$$\text{Lorentz eğrisi için alan } A_L=2\pi/3^{1/2}.(\Delta H_{pp})^2.I$$

3.1.4 Spektroskopik Yarılma Çarpanı (g)

ESR spektroskopisinde, incelenen örneğin elektriksel, manyetik ve yapısal özellikleri hakkında bilgi veren önemli bir spektral terim daha vardır. Bu terime spektroskopik yarılma çarpanı denilmekte ve "g" harfi ile gösterilmektedir. Örneğe ait spektroskopik yarılma çarpanı $g_ö$, standart örneğin spektroskopik yarılma çarpanı g_s temel alınarak,

$$g_ö=g_sH_s/H_ö \qquad (3.1.4.1)$$

bağıntısı ile belirlenir. Bağıntıda geçen H_s standardın, $H_ö$ ise incelenen örneğin rezonans manyetik alan değerleridir. Bu çalışmada örneklere ait ESR sinyallerinin spektroskopik yarılma çarpanlarının ($g_ö$) belirlenmesinde spektroskopik yarılma

çarpanı g_s=2,0036 olan DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl) standardı kullanılmıştır.

3.1.5 Çizgi Genişliği

Gözlenen bir ESR sinyalinin genişliği ve sinyal şiddetinin zamanla değişimi, çiftlenimsiz elektronun içerisinde bulunduğu çevrenin bir yansımasıdır. Üzerine gönderilen mikrodalga enerjisi ile ısıl denge durumu bozulan spin sistemi zamanla tekrar ısıl denge durumuna döner. Bu olay, Spin-örgü durulma zamanı (T_1) ve Spin-spin durulma zamanı (T_2) olarak bilinen iki farklı mekanizma ile gerçekleşir. Spin-örgü durulma zamanı, mıknatıslanma vektörünün H_0 dış manyetik alanına paralel davranışını izler ve ısıl denge durumuna gelebilmek için H_0 doğrultusundaki net mıknatıslanma vektörüne ulaşmaya çalışır. Spin-spin durulma zamanı ise, mıknatıslanma vektörünün H_0 manyetik alanına dik bileşenini izlemektedir ve ısıl denge durumu için sıfır değerine ulaşmaya çalışmaktadır. Durulma zamanları, ESR spektrum çizgilerinin genişliğini belirlemektedir (Apaydın, 1996; Wiel ve Bolton, 2006; Pembegül, 1996).

3.1.6 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Eğer sistemde, serbest elektronun etkileşebileceği çekirdek manyetik momentleri (protonlar) var ise, aşırı ince yapı etkileşmeleri ortaya çıkar. Aşırı ince yapı etkileşmesi, çiftlenimsiz elektronun, üzerinde lokalize olduğu çekirdek ve komşu çekirdeklerle olan etkileşmeleri sonucu ortaya çıkar. Çiftlenimsiz elektronun bağlı bulunduğu çekirdek veya komşu çekirdeklerin spin kuantum sayılarının sıfırdan farklı olması durumunda, elektronun manyetik momenti, dış manyetik alanın yanı sıra çekirdek ve komşu çekirdeklerin oluşturduğu manyetik alanın da etkisinde kalır. Bu etkileşmeler sonucunda enerji düzeylerinde gözlenen yarılmalara, aşırı ince yapı yarılmaları denir. Aşırı ince yapı etkileşmesi, yönser ve yönsemez aşırı ince yapı etkileşmeleri olmak üzere iki farklı grupta incelenir. Yönser aşırı ince yapı etkileşmesi, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden kaynaklanır ve dış manyetik alan ile çekirdek-elektron konum vektörü arasındaki açıya bağlıdır. Yönsemez aşırı ince yapı etkileşmesi ise elektronun, çekirdek üzerindeki bulunma olasılığının bir ölçüsüdür (Fermi Değme

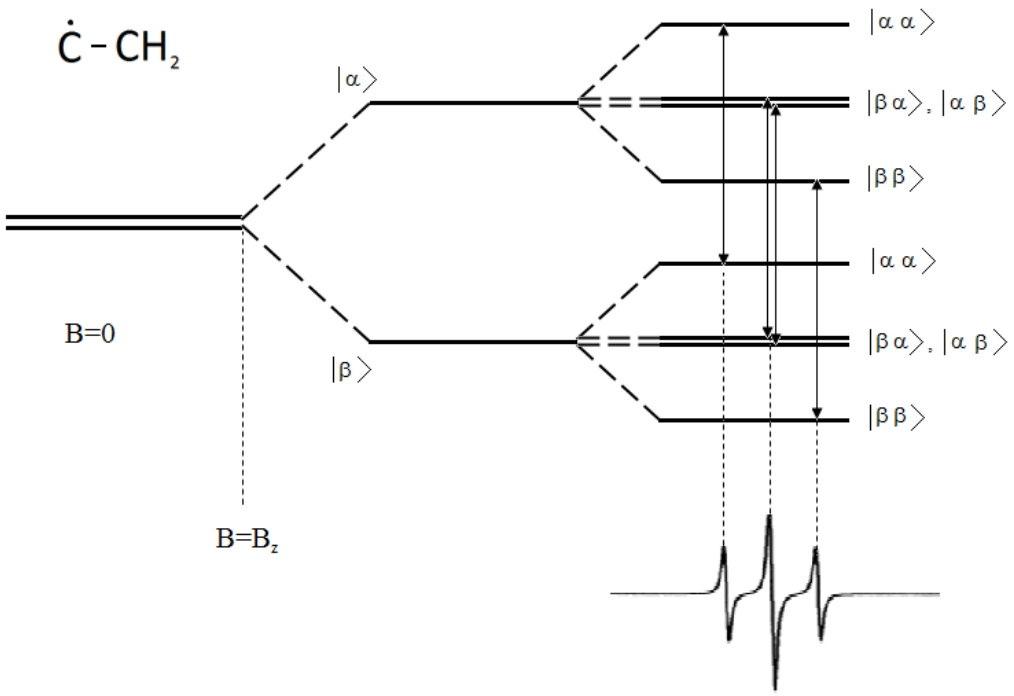
Etkileşmesi) (Wiel ve Bolton, 2006; Pembegül, 1996). Tez çalışmasına konu olan ıhlamur gibi selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinde gama ışınlaması sonucunda $\dot{C}$-CH_2 gibi serbest radikallerin oluştuğu bildirilmiştir (Kameya, Ukai ve Shimoyama, 2012). Burada karbon atomu üzerine yerleşmiş çiftlenimsiz elektron yakın komşuluğunda spin kuantum sayıları ½ olan özdeş iki proton (hidrojen) ile etkileşmektedir. Bu durumda Zeeman enerji terimine ilave olarak Hamiltonyen'e uygun terimler eklenir. Enerji düzeyleri ve dolayısı ile çizgi sayısı artar. Eğer spektroskopik yarılma çarpanı (g) ve aşırı ince yapı (A) tensörleri izotropik ve dış manyetik alan (B) doğrultusu kuantumlanma doğrultusu olarak alınırsa çalışmada incelenen örnekler için Hamiltoniyen,

$$\widehat{H} = g\mu_B \, H \, S_z + Ah \, I_z S_z \qquad (3.1.6.1)$$

biçiminde yazılır. Burada μ_B, Bohr magnetonu, h Plank sabiti, S_z ve I_z ise sırasıyla elektronun ve onun etkileştiği çekirdeğin spin operatörleridir. Burada aşırı ince yapı ifadesinin ikinci mertebeden terimleri alınmamıştır. Böyle bir Hamiltoniyen'in enerji özdeğerleri ise,

$$\widehat{H} = g\mu_B \, H \, M_s + Ah \, M_I M_s \qquad (3.1.6.2)$$

şeklinde verilebilir. Burada M_s elektronik, M_I çekirdek spin kuantum sayılarını A ise aşırı ince yapı parametresini temsil etmektedir. Enerji düzeyleri arasındaki izinli geçişler $\Delta M_s = \pm 1$ ve $\Delta M_I = 0$ şartlarında olur. Çiftlenimsiz elektronun spini I=1/2 olan iki özdeş protonla etkileşmesi durumunda enerji düzeylerinde ortaya çıkan yarılmalar, bunlara karşılık gelen elektronik geçişler ve olası ESR spektrumu şekil 3.5'de toplu olarak verilmiştir.Şekilden görüldüğü gibi yaklaşık 1:2:1 şiddet oranlarında üç çizgili bir ESR spektrumu elde edilmektedir.



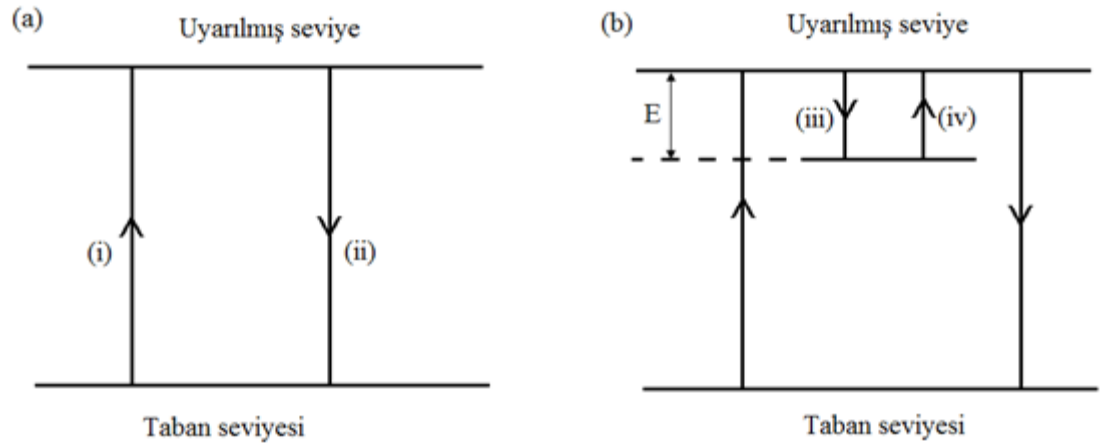
Şekil 3.5 Ċ-CH_2 serbest radikalinin enerji seviyelerindeki yarılmalar, geçişler ve bu geçişlerin oluşturduğu ESR spektrumu.

BÖLÜM DÖRT

TERMOLÜMİNESANS

4.1 Termolüminesans (TL) Tekniği

Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tamamını veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir böylece sistemden ışık yayılması (emisyonu) gözlenir. Bu ışık emisyonu olayına genel olarak Lüminesans denir. Luminesans olayı maddenin her fazında (katı, sıvı ve gaz) gözlenebildiği gibi hem organik hem de inorganik yapıdaki maddelerde gözlenmektedir (Goldberg, 1966). Elektronun radyasyon kaynağından enerji soğurmasından sonra 10^{-8}s içinde maddenin yapacağı lüminesans ışımaya floresans, 10^{-8}s'den sonra yapacağı ışımaya ise fosforesans denir (Curie, 1960; McKeever, 1985).



Şekil 4.1 (a) Floresans ışıma (b) fosforesans ışıma oluşması için enerji seviyeleri arasındaki geçişler (Engin, 1996).

Floresans olayı şekil 4.1(a)'da gösterilen enerji bant modeli ile açıklanabilirken, fosforesans olayları için şekil 4.1(b)'deki enerji bant modelinde yasak enerji aralığında bir yarıkararlı enerji seviyesinin varlığını kabul etmek gerekmektedir. Bu nedenle uyarılma sırasında bir elektron, yarıkararlı enerji seviyesinde tuzaklanabilir ve yeterli bir E enerjisi alıncaya kadar bu seviyede kalabilir, E enerjisini aldığında taban seviyesine dönerken ışıma yapar. Böylece, gecikmeli gerçekleşen bu

fosforesans olayında yarıkararlı seviyede elektronun geçirdiği süreye, T sıcaklığındaki ortalama ömrü denir. Ortalama ömür τ;

$$\tau = s^{-1} \exp(E/k_B T) \qquad (4.1.1)$$

Burada; s frekans faktörü, E (iv) geçişi için enerji farkı (tuzak derinliği), k_B Boltzmann sabitidir. Denklem 4.1.1'de de görüldüğü gibi fosforesans olayı sıcaklığa üstel olarak bağlıdır.

Enerji bant modeline göre bu fosforenans tanımı birçok fosforun lüminesans özelliklerinin anlaşılmasında başarı ile uygulanmıştır. Bununla birlikte Randall ve Wilkins'e kadar lüminesans olayı ile ilgili kapsamlı bir teori geliştirilememiştir (Randall ve Wilkins, 1945). Randall ve Wilkins'e göre, elektron bir kez tuzağından kurtulmuş ve şekil 4.1b'deki (iv) geçişini yapmışsa, artık onun kurtulduğu tuzağa geri dönme olasılığı, taban seviyesine dönme olasılığından çok küçüktür. Belli bir andaki fosforesans ışıma şiddeti I(t), (ii) geçiş hızı ile orantılıdır. Bu durumda (ii) geçişleri sadece (iv) geçişleri ile belirlenir ve I(t), elektronların tuzaklardan kurtulma hızı $\frac{dn}{dt}$ ile orantılıdır.

$$I(t) = -c\,\frac{dn}{dt} = c\,\frac{n}{t} \qquad (4.1.2)$$

Burada; c, orantı sabiti, n, yarıkararlı enerji seviyesinde tuzaklanmış elektronların sayısıdır. Denklem 4.1.2'nin integrali alınırsa,

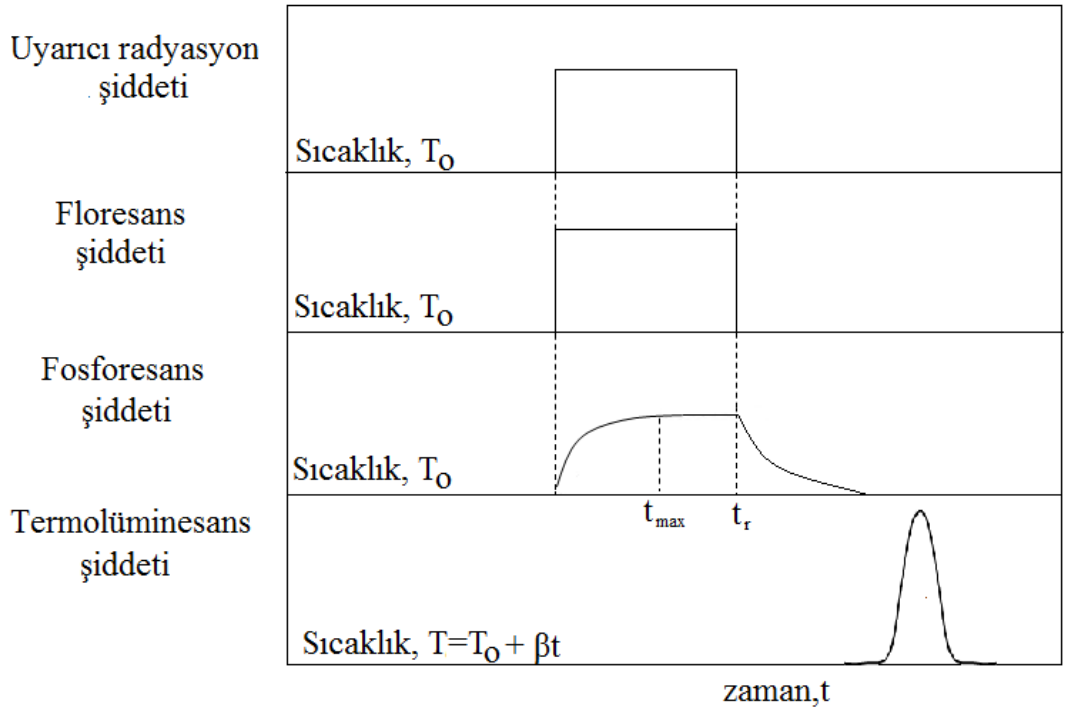
$$I(t) = I_o \exp(-t/\tau) \qquad (4.1.3)$$

eşitliğine ulaşılır. Burada t, zaman, Io, t = 0 için ışıma şiddetidir. Denklem 4.1.3 maddenin uyarılmasından sonra belli bir sıcaklıktaki fosforesans ışıma şiddetinin zamanla değişimini vermektedir.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi $t > t_r$ değerleri için belli bir sıcaklıktaki bu fosforesans ışıma denklem 4.1.3 ile tanımlanabilen birinci mertebe kinetiğe uyarak zamana bağlı olarak azalmaktadır.

Uygulamada sıkça karşılaşılan durum ise, fosforesans ışımanın gerçekte üstel olmadığıdır. Bunun nedeni ise bir kez yarıkararlı tuzaktan kurtulan elektronların aynı

tuzağa tekrar yakalanma (yeniden tuzaklanma) olasılığı ile taban enerji düzeyine inme olasılıklarının eşit olmasıdır. Bu durumda ışıma şiddeti,



Şekil 4.2 Termolüminesans, fosforesans ve floresans ışıma ile soğurulan radyasyon arasındaki ilişki. t_r ışınlamanın bittiği ve fosforesans ışımanın azalmaya başladığı zamandır (Engin, 1996).

$$I(t) = - c \frac{dn}{dt} = \alpha n^2 \qquad (4.1.4)$$

olur. Burada α, T sıcaklığında bir sabittir. Denklem 4.1.2 ve denklem 4.1.4 karşılaştırılmasından ışıma şiddetinin, n yerine n^2 ile orantılı olduğu ve integral alındığında,

$$I(t) = \frac{I_0}{(n_0\, \alpha t+1)^2} \qquad (4.1.5)$$

olduğu görülür. Bu çeşit ışımalar ikinci mertebe kinetiğe uyan TL ışımaları denir.

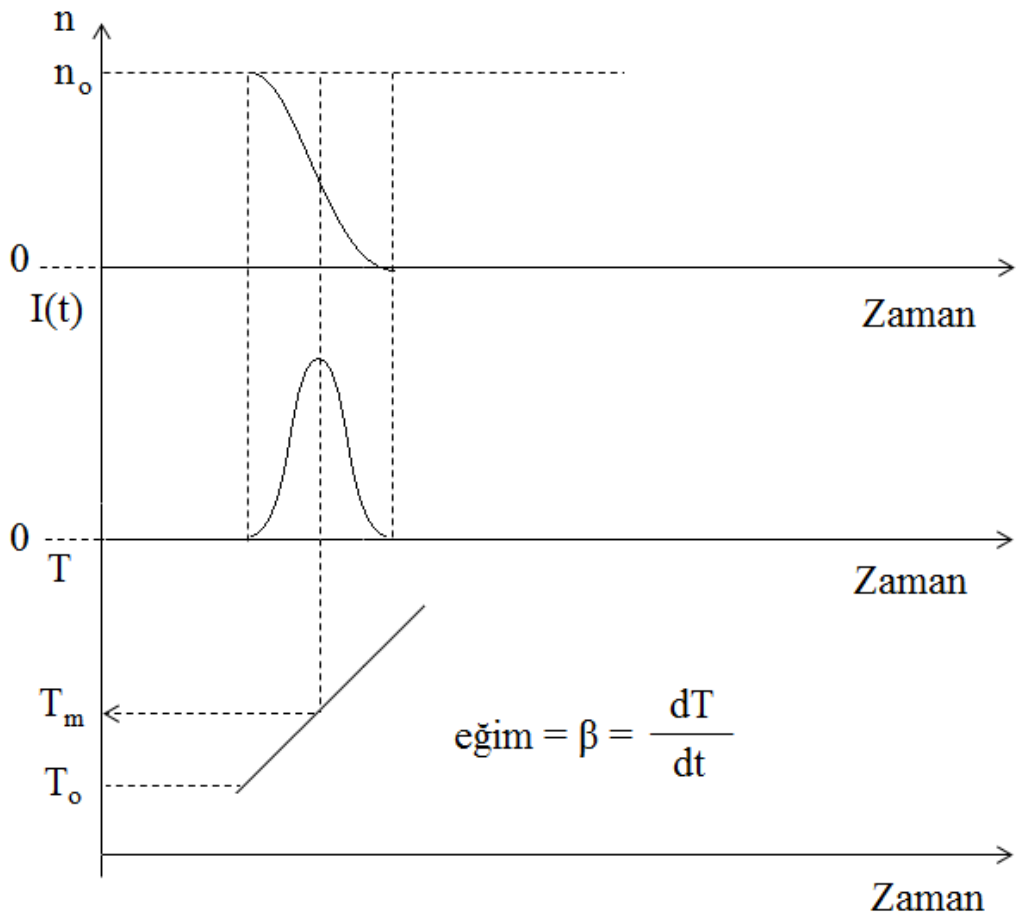
Denklem 4.1.1 ile belli bir T_0 ortam sıcaklığında, E ve T değerlerinin belirlediği çok küçük τ değerleri için lüminesans ışıma kolaylıkla gözlenebilir. Tuzak yeterince derinse $E >> k_B T_0$ veya τ çok büyük olduğundan elektron yarıkararlı tuzak seviyesinde sonsuza kadar tuzaklanmış kalacak ve tuzaklanan bu elektronların

tuzaktan kurtulma hızı, $\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau}$ çok küçük olacaktır. Örneğin oda sıcaklığında (T_0 = 298 K) tuzak derinliği E = 1,5 eV ve s = $10^{12}s^{-1}$ için τ = 7,3x10^5 yıl olur. Bunun fiziksel anlamı oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda bu tuzak ile ilgili bir lüminesans ışıma gözlenmezken, ortam sıcaklığının arttırılmasıyla I(t) = $\frac{n}{\tau}$ biçiminde lüminesans bir ışıma elde edilecek demektir. T_0 ortam sıcaklığı arttırıldıkça, elektronların tuzaklarda kalma süresi τ azalır ve tuzaklardan elektron kurtulup yeniden birleşme yaptıkça ışıma şiddeti önce artar. Sonunda tuzağın boşalması ile I(t) azalmaya başlar ve sıcaklığa bağlı ışıma şiddeti eğrisi pik şeklinde oluşur. Tüm bu işlemler sırasında gerçekleşen lüminesans ısıl yolla uyarılarak sağlanmış olduğundan bu olaya Termolüminesans (TL) denir. Şekil 4.2'de tuzaklanmış elektronların sayısı "n" ve TL ışıma şiddeti I(t)'nin zamanla değişimi gösterilmiştir.

Şekil 4.3'de TL olayı zamanın fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Çoğunlukla bu tip deneylerde sıcaklık zamanla doğrusal arttırılır. Sıcaklığın zamanla değişimi şekil 4.2'de gösterildiği gibi T = T_0 + βT eşitliği ile verilir. TL ışıma eğrisi (glow curve) sıcaklığın fonksiyonu olarak çizdirilen ışıma şiddetinin eğrisidir. Genellikle tuzak enerji değeri büyüdükçe pikin oluşma sıcaklığı artar. Eğer değişik enerji seviyelerinde tuzaklar bulunuyorsa, ortaya çıkan ışığın sıcaklığa bağlı olarak çizilmiş eğrilerinde birden fazla tepe noktası gözlenir. Herhangi bir madde için tepe noktasının konumu sabit olup tepenin altında kalan alan tuzaklardaki elektron sayısıyla, başka bir deyişle maddeye aktarılan radyasyon dozu miktarıyla orantılıdır. Şekil 4.2'de floresans, fosforesans ışımaları ile bir TL piki görülmektedir. Şekilde TL piki sabit ısıtma hızında zamana göre çizdirilmiştir. Uygun derinlikteki bir tuzağın TL ışıması, madde radyasyon ile ışınlandığı sürece her zaman elde edilebilir. Tuzaklardaki elektronların ömür süreleri birkaç dakikadan binlerce yıla kadar değişebilir.

Tüm bunların yanı sıra TL tekniği ile incelenmek istenen örneğin belirli özelliklere sahip olması gerekir. Bu özelliklerden ilki incelenecek örneğin yalıtkan veya yarı iletken olması zorunluluğudur, iletkenlerde Termolüminesans olayı gerçekleşmez. İkincisi ise incelenen malzeme geçmişte bir radyasyon kaynağından enerji soğurmuş olmalıdır. Son olarak da malzemenin ısıtılması ile ışık emisyonu

gerçekleşmelidir. Bunlara ek olarak, incelenen örnek ısıl işlem öncesi yapısını korumalıdır (McKeever). (Engin 1996)



Şekil 4.3 Termolüminesans ışınlama şiddeti I(t) ile tuzak merkezlerinde tuzaklanmış elektron yoğunluğunun zamanla değişimi (Engin, 1996).

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde ışınlanmış ıhlamur örneklerinin tespitinde kullanılan ESR ve TL teknikleri için örneklerin hazırlanması, ışınlanması ve bu tekniklerle ESR ve TL ölçümlerinin alınması işlemleri anlatılacaktır.

Bu tez kapsamında çalışma materyali olarak Ankara ‘da yerel bir aktardan satın alınan ıhlamur örnekleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan ıhlamur örnekleri kapalı ambalajlar içinde değil hava ile temas halinde ve büyük bir kap içerisinde muhafaza edilen ıhlamurlardan seçilmiştir. Tüm örnekler, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan önce oda sıcaklığında 5-10 gün süre ile bekletilerek havalandırılmış ve minimum nem içeriğine sahip olmaları sağlanmıştır. Bu bekleme süreleri sonunda nem tayin cihazı ile yapılan ölçümlerde ıhlamur yapraklarındaki nem oranının ağırlıkça % 8’den az olduğu belirlendi. ESR ve TL teknikleri için kullanılan kuru ıhlamur örnekleri Şekil 5.1 ‘de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Deneylerde kullanılan ıhlamur örnekleri

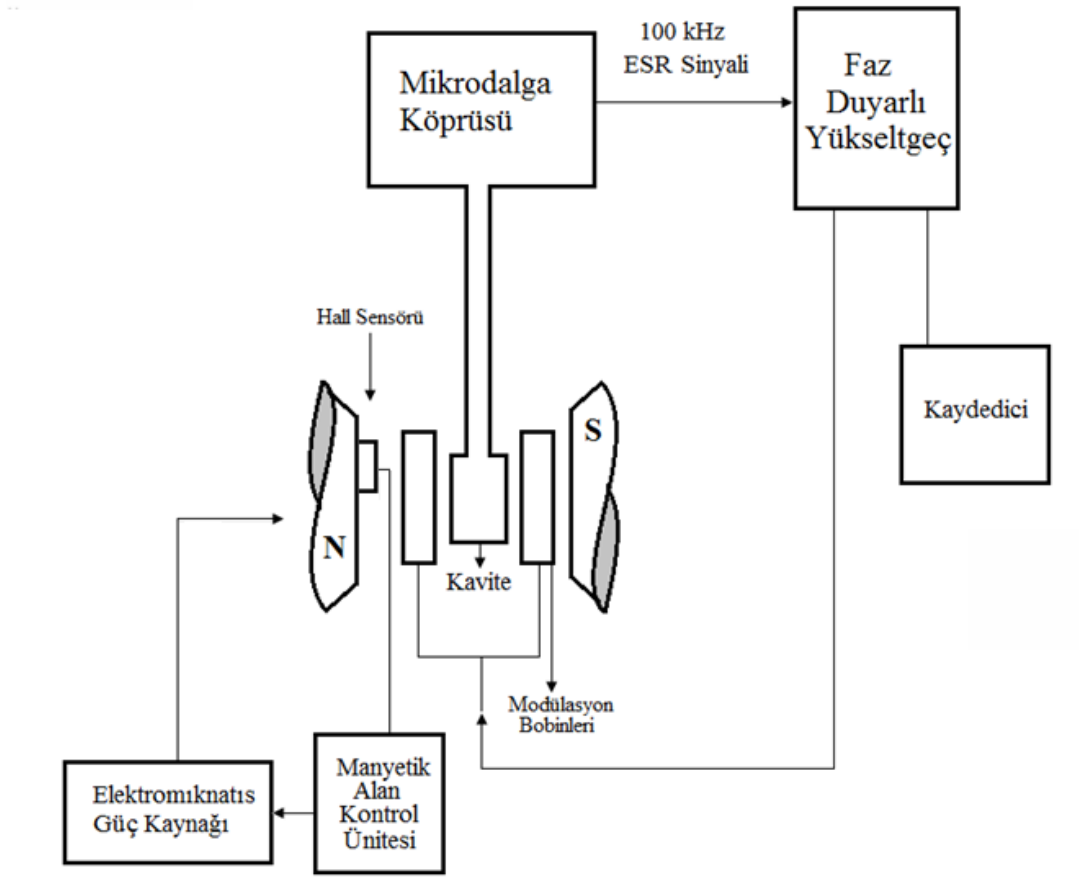
5.1 ESR Tekniği

5.1.1 Kullanılan ESR Spektrometresi

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi bir ESR spektrometresi, mikrodalga (MD) kaynağı, örnek kavitesi, kristal algıç ve dalga kılavuzunu içinde bulunduran mikrodalga köprüsü, elektromıknatıs, kaydedici ve modülasyon bobininden oluşmaktadır. Spektrometrede MD kaynağı olarak frekansı sabit, genliği değişebilen, mikrodalga üretebilen klaystron kullanılmaktadır. Klaystrondan çıkan mikrodalga, dalga kılavuzundan örnek kavitesine gönderilir. Örnek kavitesinin yan yüzlerinde modülasyon bobinleri bulunmaktadır. Burada örnek kavitesi yardımıyla, gelen MD enerjisi örnek üzerinde yoğunlaştırılmaktadır. Örnek kavitesi de, homojen ve değeri lineer olarak değişebilen dış manyetik alan oluşturmakta olan elektromıknatısın kutuplarının arasındadır. Örnekten yansıyan mikrodalga; dalga kılavuzundan MD gücünü doğru akıma dönüştürmeye yarayan kristal algıca gönderilip algılama işlemi gerçekleştirilir. Burada örneğin mikrodalga enerjisini soğurmasını gözlemek, manyetik alanı yavaş yavaş değiştirip kristal algıçla kristal akımının gözlenmesiyle mümkündür.

Dolayısıyla manyetik alan taranarak rezonans alan değerine yaklaşıldığında örnek MD enerjisini soğuracak ve rezonans kavitesinden yansıyacak mikrodalga gücü de azalacaktır. Sonuç olarak kristal algıç akımının rezonansa yaklaşıldıkça azaldığı ve rezonans değerinde sıfırlandığı görülür. Statik manyetik alan ise modülasyon bobinleri ile modüle edilmekte ve spektrum soğurma eğrisinin birinci türevi olarak çizdirilmektedir(Apaydın,1996).

Bu tez kapsamında ESR spektrumlarının elde edilmesinde, Türkiye Atom Enerjisi Kurumunun Sarayköy (Ankara) yerleşkesinde bulunan Bruker e-scan model, X-bant ESR spektrometresi kullanılmıştır. Geniş manyetik alan tarama aralığındaki ESR ölçümleri de Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği bölümünde bulunan Bruker EMX 131 X – Bant ESR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2 X-bant ESR spektrumunun şematik gösterimi (Eren, 2012).

Örneklerin hazırlanması ve ESR spektrumlarının alınması işlemleri normal laboratuvar koşullarında (22 ±2 ^{o}C, %30±4 nem) gerçekleştirilmiştir. Işınlanmamış (kontrol) ve değişik doz değerlerinde ışınlanmış tüm örneklerin ESR spektrumları, ışınlamadan bir gün (~24 saat) sonra oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Işınlanmış örneklerin ESR spektrumlarının ışınlamadan bir gün sonra alınmasının nedeni ışınlama ile oluşabilecek bazı kararsız sinyallerin oda sıcaklığında yok olmalarını sağlayabilmek içindir. Deneysel çalışmalar süresince kullanılan spektrometre çalışma parametreleri Tablo 5.1 ‘de verilmiştir.

Tablo 5.1 ESR spektrumlarının gözlenmiş olduğu X-bant ESR spektrometresinin çalışma parametreleri.

Manyetik Alan	: 348 mT
Manyetik Alan Tarama Aralığı	: 10 mT, 100mT, 400 mT
Modülasyon Alanı Genliği	: 0,2 mT
Modülasyon Alanı Frekansı	: 86 kHz
Tarama Zamanı	: 10,48 s
Zaman Değişmezi	: 81,92 ms
Mikrodalga Gücü	: 1 mW
Algıç Kazancı	: $3{,}17 \times 10^2$
Mikrodalga Frekansı	: 9,803770 GHz



Şekil 5.3 Bruker e-scan X – Bant ESR Spektrometresi

5.1.2 Örneklerin Hazırlanması

ESR deneylerinde ıhlamur örneklerinin sadece yaprak kısımları kullanılmıştır (Şekil 5.4). ESR ölçümlerinin alınmasında iç yarıçapları 4mm ve dış yarıçapları 5 mm olan pyrex tüpler kullanılmıştır. Ihlamur yapraklarının bu boyutlardaki ESR tüplerine yerleştirilebilmeleri için yapraklar öncelikle porselen havanda ezilip daha küçük parçalar haline getirilmiştir. Yaprakların üzerinde özellikle orta kısımlarında bulunan sert damarlar ezilme işlemi sonrasında ayıklanmış ve atılmıştır. Havan içerisinde küçültülen ıhlamur yaprakları herhangi bir kimyasal işleme maruz bırakılmamıştır.



Şekil 5.4 ESR deneylerinde kullanılan ıhlamur yaprakları.

Porselen havanda ezilerek küçük parçalar haline gelen ıhlamur yapraklarından bir kısmı örneklerin kontrol (ışınlanmamış) gurubunu oluşturmak için ayrılmıştır. Geriye kalan yapraklar ise ışınlama işleminde kullanılmak üzere 2 ml hacimli ependorf (mikrosantrifüj) tüplere konulmuştur.

Ependorf tüplere yerleştirilen ıhlamur yaprakları farklı deneysel amaçlara göre üç farklı ışınlanacak örnek grubuna ayrılmıştır. Bunları; oda sıcaklığında serbest radikallerin zamana bağlı sönüm kinetiğinin incelenmesi amacı ile yapılan ışınlamalar, serbest radikallerin yüksek sıcaklıklardaki davranışları ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanması amacı ile yapılan ışınlamalar, alınan gama doz miktarına

bağlı serbest radikal oluşumunun izlenmesi amacı ile yapılan ışınlamalar, düşük ve yüksek sıcaklıklarda ESR sinyal şiddetlerinin davranışlarının incelenmesi amacı ile yapılan ışınlamalar şeklinde sıralayabiliriz.

5.1.3 Örneklerin Işınlanması

Ihlamur yapraklarında ışınlama etkisi ile oluşacak serbest radikallerin vermiş olduğu ESR sinyallerini gözleyebilmek için örneklerin ışınlanması gerekmektedir. Gıda ışınlamasında ışınlama işlemi genel olarak gama ışınları ile gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde de sterilizasyon amaçlı yapılan gıda ışınlamalarında gama radyasyonu kullanılmaktadır. İncelenecek ıhlamur örnekleri, Türkiye Atom Enerjisi Kurumunun Sarayköy (Ankara) yerleşkesinde bulunan ve doz hızı 0.69 kGy/saat olan deneysel ^{60}Co gama ışınlama kaynağında normal atmosferik şartlarda ışınlanmışlardır. Ihlamur örnekleri 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 10 kGy doz değerlerinde ışınlanmıştır. Işınlama işleminden sonra öğütülen ıhlamur yaprakları ile öğütülen ışınlanmamış (kontrol) yapraklar hassas terazide tartılıp her biri 150 mg'lık örnekler halinde ESR spektrumları alınmak üzere pyrex ESR tüplerine yerleştirildi.

5.2 TL Tekniği

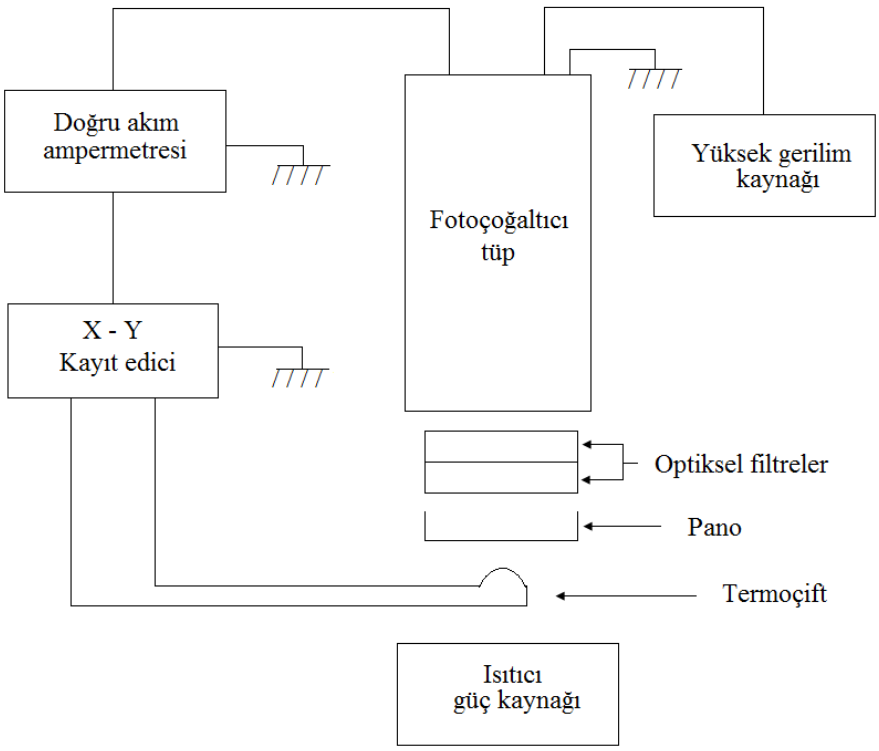
5.2.1 TL Okuyucu

Termolüminesans dozimetre (TLD) okuyucuları, araştırma amaçlı, ticari ve amaca göre tasarımlı sistemler olmak üzere üç gurupta toplanabilir. Bütün TLD okuyucularında aynı genel tasarım ilkeleri uygulanmasına karşın belli bir uygulama alanının gereksinimlerine göre okuyucuya özgü ayrıntılar değişir. Araştırma amaçlı okuyucuların tasarımları sayılarının çokluğu kadar çeşitlidir. Ticari TLD okuyucuları, belli bir dozimetre yapısına göre ve çeşitli dozimetre biçimleri ile ışıyıcı (fosfor) tipine göre tasarımlanmış sistemler olarak ikiye ayrılır. Aynı zamanda birçok okuyucu ticari amaçlı olup, bazıları değişken ısıtma programlıdır. Amaca göre tasarımlı otomatik sistemler, sayıca az uygulama alanları çok özeldir. Bunlar büyük işletmelerde personel dozimetresi amaçları için, bir tip dozimetreye göre tasarlanmıştır. Bütün TLD okuyucuları için ortak olan özellikler şu şekilde sıralanabilir.

i. Fosforu ısıtma sistemi
ii. Işığı toplama ve dedeksiyon sistemi
iii. Elektronik ölçme sistemi
iv. Görüntüleme ve kayıt sistemi

Şekil 5.5'de bir TL okuyucusunda bulunan temel birimler ile okuyucunun genel görünümü gösterilmiştir.

Isıtma sistemini (heating cycles) temel amacı, tuzaklardaki elektronlar tuzaktan kurtuluncaya kadar kristali ısıtmaktır. Araştırma amaçlı ısıtma çevriminde, ön ısıtma zamanı (pre-heating time), düşük sıcaklık pikinin doz ölümüne katkısını yok etmek için, okuma zamanı, doz ölçümü için ve tavlama zamanı, yüksek ışınlama düzeylerinde kristalin tuzaklarından tüm elektronları tamamen silecek şekilde kristalin yüksek sıcaklıkta belli bir süre tutulması için kullanılır. İyi bir ışıma eğrisi elde etmek için ısıtıcı geniş bir sıcaklık aralığında doğrusal olarak kontrollü ısıtma ve soğutma, sıcaklık platosu seçimi ile ön ısıtma, tavlama ve soğutma sürelerinin seçiminde esneklik sağlayacak biçimde olmalıdır.



Şekil 5.5 Termolüminesans okuyucudaki temel birimler (Eren, 2012).

Ölçme sistemi, fotoçoğaltıcı tüp ile sayıcı veya X–Y kaydediciden (veya bilgisayardan) oluşur. X–Y kaydedicisinin kullanılabilmesi için TL okuyucusu çıkışı ile X–Y kaydedici arasına doğru akım yükselticisi (DA ratemeter) konmuştur. Doğru akım yükselteci genellikle X–Y kaydedici kullanıldığı zaman gerekir. Elektronik sayıcılar kullanıldığı zaman doğru akım yükseltecine gerek kalmaz. İstenildiğinde ışıma eğrisini görmek için osiloskoplar da kullanılabilir. Okuma sisteminde kristalle fotoçoğaltıcı tüpün foto katodu oldukça yakın alınmıştır. Aksi takdirde ışık şiddeti uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak azaldığından ışık verimi azalır.

Kalibrasyon hatalarından kurtulmak için ışık kalibratörleri cihazın içerisine konmuştur. Işık kalibratörleri radyoaktif kaynak (^{14}C), plastik sintilatör veya inorganik fosforlar içerir. Sistemin kalibrasyonu günde bir kez bu kalibratörlerle kontrol edilir.

Isıtma sisteminin kızıl ötesi (Infrared) ışınları tutmak için filtre kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüpte meydana gelen akım çok duyarlı bir ampermetre ile okunarak, toplam akım değeri ışıklı panoda dijital teknikle sayı olarak gösterilmektedir.

Panoda okunan sayı fotoçoğaltıcıda meydana gelen akım değeriyle orantılıdır. Fotoçoğaltıcı tüp TL okuyucusunun en önemli kısmı olup TL ışımanın akıma dönüşmesini sağlamaktadır.

5.2.2 Örneklerin hazırlanması

Çalışmanın bu aşamasında ışınlanmış ıhlamur örneklerinin TL Yöntemi ile teşhis edilmesinde çalışma materyali olarak ıhlamur yapraklarından ayrıştırılan inorganik yapıdaki toz örnekler kullanılmıştır. TL ölçümlerinde kullanılan toz örnekler hem ışınlanmamış (kontrol) hem de ışınlanmış ıhlamur yapraklarından aynı yöntemle elde edildi. Ihlamur yapraklarından toz örneklerinin elde edilmesinde bu konuda hazırlanmış olan Avrupa standardındaki örnek hazırlama yöntemi kullanıldı (EN 1788 2001). Buna göre, 2 litre su içerisine 5 dakika boyunca çalkalanan ıhlamur örnekleri üzerindeki toz tanecikleri dibe çökertilerek ayıklandı. Ayırılan örnekler 250 µm'lik naylon elekten geçirilerek elekten geçmeyen bileşenler atıldı. Çöken mineralleri üzerlerine yapışan organik maddelerden ayırmak için, su ekleyerek yoğunluğu 2 g/ml'ye ayarlanmış 5 ml'lik Sodyum metatungstate hidrat

[$Na_6O_{39}W_{12}H_2O$] çözeltisinde bekletildi. Mineraller 5 dakikalık ultrasonik işlemden sonra 1000 rpm altında 2 dakika santrifujlenerek dipte toplanmaları sağlandı. Düşük yoğunluklu tabaka ayrıştırıldı. Bu işlem bütün organik mineraller ayıklanıncaya kadar tekrarlandı. Minerallerpoli metatungstate çözeltisinden çıkarıldıktan sonra iki kez su ile yıkanmış ve 1000 rpm altında santrifujlenerek dipte toplanmaları sağlanmıştır. Ardından karbonatları ayrıştırmak için 10 dakika boyunca 1 M HCl ile işleme tutulmuştur. Bu işlemden sonra ise 1 M NH_4OH kullanılarak 10 dakika boyunca nötralize edilip çözelti uzaklaştırılmıştır. Daha sonra mineraller iki kez saf su ile yıkanarak 1000 rpm altında 2 dakika santrifujlendi. Yüzeyde kalan bileşenler atıldıktan sonra kalan sıvı 2 ml aseton ile iki kez durulanarak laboratuvar ortamında 3 saat boyunca 50 ^{0}C'lik etüvde kurutuldu.

Tüm bu işlemler sonunda elde edilen toz örneklerinin karakterizasyonu CuKα X-ışınları ile Bruker D8 Advance toz difraktometresi kullanılarak yapıldı. Burada bahsi geçen Kuvars, silisyum dioksit (SiO_2) mineraline verilen özel addır. Özgül ağırlığı 2,65 g/cm^3'tür. Berlinit ($AlPO_4$) ise nadir bir fosfat mineralidir. Berlinit mineralinin özgül ağırlığı 2,64 - 2,66 g/cm^3 arasında değişiklik gösterir. Berlinit mineralinin yapısını, kuvars kristalinde Si atomlarının yerini P ve Al atomlarının aldığı bir yapı şeklinde düşünebiliriz (Muraoka ve Kihara, 1997). Hem berlinit hem de kuvars mineralleri TL analizlerinde gözlenen TL sinyallerinin kaynağını oluşturmaktadırlar (Calderon ve diğerleri 1995; Khan ve Bhatti 1999; Engin 2007).

BÖLÜM ALTI

DENEYSEL BULGULAR

6.1 ESR Tekniği ile Yapılan Çalışmalar

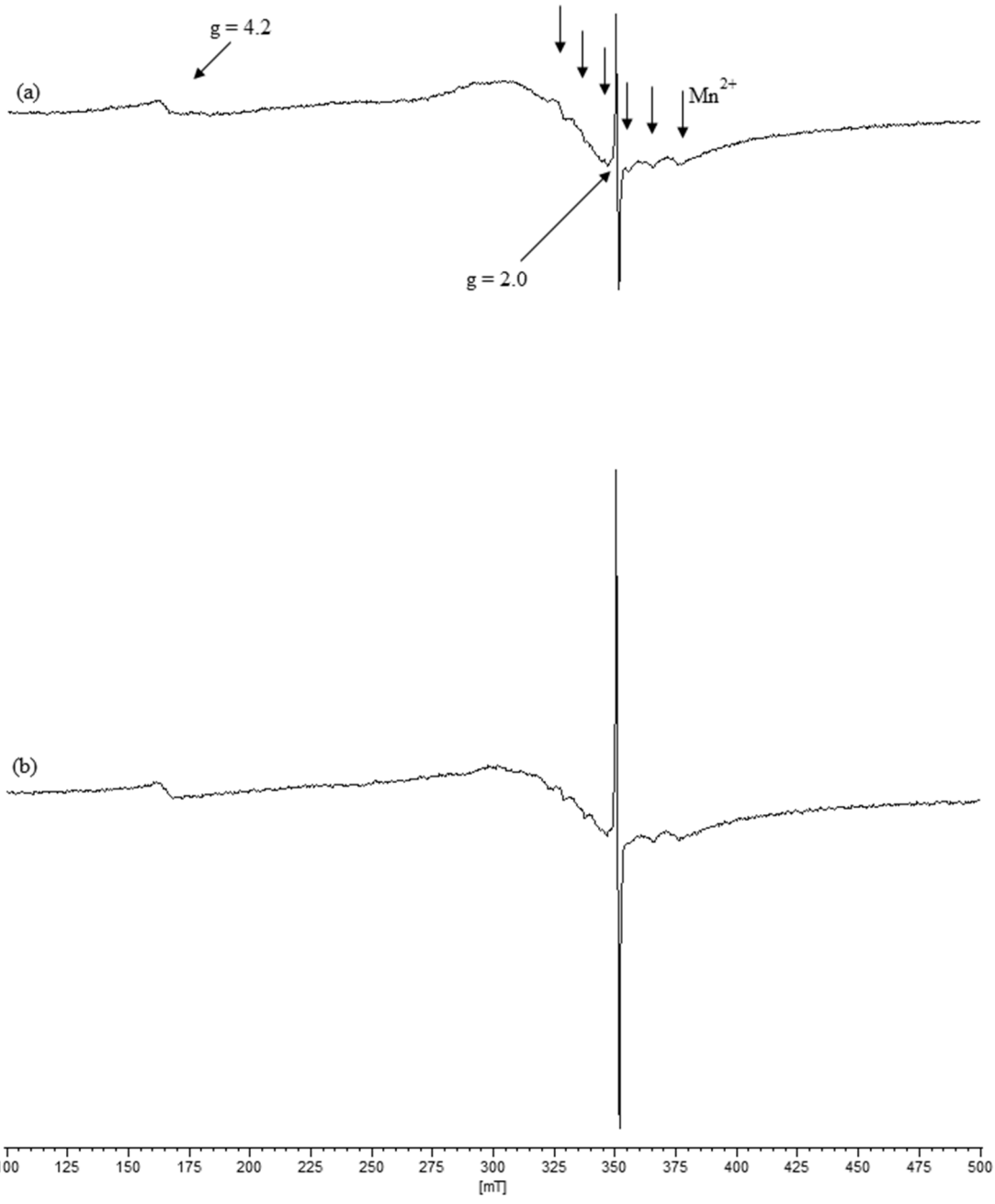
6.1.1 Işınlanmamış (kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin ESR Spektrumları

Işınlanmış ve ışınlanmamış (kontrol) örneklere ait öğütülmüş yaprak örnekleri, daha önceden g=2,0 bölgesinde herhangi bir sinyal vermediği test edilmiş tüplere kondu ve oda sıcaklığında spektrumları kaydedildi. Işınlanmamış (kontrol) ıhlamur yaprakları için 400 mT tarama aralığında oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumu şekil 6.1a'da verilmiştir. Spektrumun spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0 bölgesinde keskin şiddetli bir sinyal ile g=4,2 bölgesinde zayıf şiddette bir sinyalden oluştuğu gözlendi. Bunlara ilave olarak spektrumun g=2,0 bölgesindeki şiddetli ve keskin sinyale ilaveten spektroskopik yarılma çarpanı yaklaşık olarak g=2,1 olan geniş (ΔH_{pp}=61,4 mT) bir sinyal ile bu geniş sinyal üzerine yayılmış altı (6) çizgili Mn^{2+} sinyallerini de içerdiği gözlenmiştir. Spektroskopik yarılma çarpanı g=4,2 olan zayıf şiddetli sinyalin ıhlamur yaprağı içerisindeki protein yapılara yerleşmiş Fe^{+3} iyonlarından kaynaklandığı sanılmaktadır. Benzer sinyaller diğer ışınlanmış baharat ve şifalı ot örneklerinde de gözlenmiştir (Ukai ve Shimoyama, 2003). Spektroskopik yarılma çarpanı g=2,1 olan geniş sinyalin de yaprak yapısı içinde bulunan Fe^{3+} iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 5 kGy ışınlanmış ıhlamur yaprağı örneklerine ait ESR spektrumu oda sıcaklığında ışınlanmamış (kontrol) örnekler ile aynı spektrometre parametreleri kullanılarak 400 mT tarama aralığında çizdirildiğinde elde edilen spektrum şekil 6.1b'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi ışınlama ile sadece spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0 civarında olan keskin ve dar çizginin şiddeti artmış diğer çizgilerin şiddetlerinde ışınlama dozuna bağlı dikkate değer bir değişme gözlenmemiştir. Diğer bir deyişle Fe^{+3} ve Mn^{2+} iyonlarından kaynaklanan sinyallerin şiddetlerinin ışınlama dozundan etkilenmediği buna karşılık spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0 olan dar ve keskin sinyalin şiddetinin ışınlama dozu ile arttığı gözlenmiştir. Bu durum spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0 civarındaki keskin ve dar olan sinyalin ışınlama dozu ile oluşan serbest radikallerden kaynaklandığını göstermektedir.

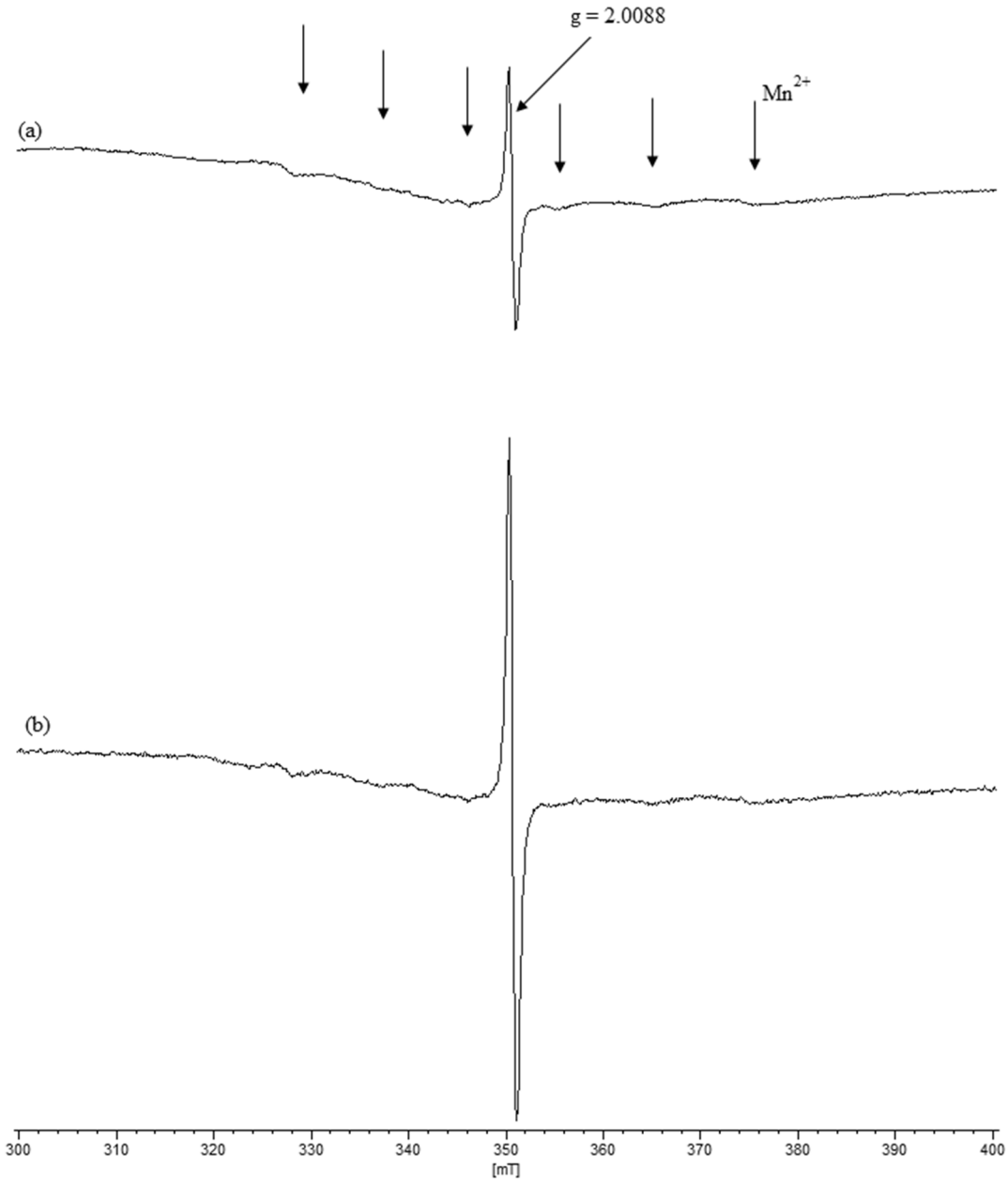
Spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0 civarında olan ve ışınlama ile oluşan bu keskin ve dar serbest radikal sinyalini daha ayrıntılı olarak görebilmek için ışınlanmamış (kontrol) ve 5kGy gama dozu ile ışınlanmış ıhlamur yaprağı örneklerinin 100 mT tarama aralığında oda sıcaklığında çizdirilen ESR spektrumu Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ışınlanmamış (kontrol) örneğinin spektrumu ile 5 kGy ışınlanmış örneğin spektrumlarının merkezde spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0088 ± 0,0010 olan tek çizgili serbest radikal sinyali ile altı çizgili Mn^{2+} sinyallerinden oluşmaktadır. Ayrıca ışınlama dozu ile serbest radikallere ait sinyal şiddetinin arttığı buna karşılık Mn^{2+} iyonlarına ait sinyallerin şiddetlerinin değişmediği de açıkça gözlenmektedir. Şekil 6.2a'da aşırı ince yapı sabiti değeri yaklaşık 8,4 ± 0,2 mT olan Mn^{2+} (S=1/2; I= 5/2) iyonlarına ait altılı aşırı ince yapı çizgilerinin varlığı daha net bir şekilde gözlenmektedir. Literatürde çekirdek spini I=5/2 olan ^{55}Mn iyonlarının yaklaşık %100'lük bolluk oranı ile çeşitli bitki örneklerinde bol miktarlarda bulunabildiği rapor edilmektedir (Yordanov ve Aleksieva 2004; Başgel ve Erdemoğlu 2006).

Gama ışınlamasının ıhlamur örneklerine etkisini daha da ayrıntılı incelemek için tarama aralığını 10 mT ya indirerek hem ışınlanmamış (kontrol) hem de 10 kGy ışınlanmış örneklerin aynı spektrometre koşullarında oda sıcaklığında spektrumları çizdirilmiştir. Yukarıda belirtilen spektrometre koşullarında ışınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy ışınlanmış ıhlamur yaprağı örnekleri için elde edilen deneysel ESR spektrumları şekil 6.3'de verilmiştir. Bu ölçüm koşullarında ışınlanmamış (kontrol) örneklerin ESR spektrumlarının spektroskopik yarılma çarpanı g = 2,0088 ±0,0010, ve pikten pike genişliği ΔH_{pp}= 0,77 ± 0,02 mT olan tekli bir sinyal içerdiği görülmektedir. Birçok baharat ve şifalı otlarda gözlenen bu tekli ESR sinyalinin kökeni kesin olarak bilinmemekle birlikte, bu sinyalin bitkilerin yapılarında bulunan çoklu fenolik bileşiklerin oksidasyonu sonucunda oluşabilen semikinon tipindeki serbest radikallerden kaynaklanmış olabileceği belirtilmektedir (Raffi ve Agnel 1989; Raffi ve Stocker 1996). Örneklerin 10 kGy gama dozu alacak şekilde ışınlanmaları ile bu tekli sinyalin şiddetinin önemli bir biçimde artış gösterdiği buna karşılık spektroskopik yarılma çarpanı (g) değerinin ışınım dozundan etkilenmemiş olduğu gözlendi. Örneklerin 10 kGy ışınlanması ile bu tekli sinyale ilave olarak bu sinyalin her iki yanında spektroskopik yarılma çarpanları g= 2,0267 ve g=1,9883

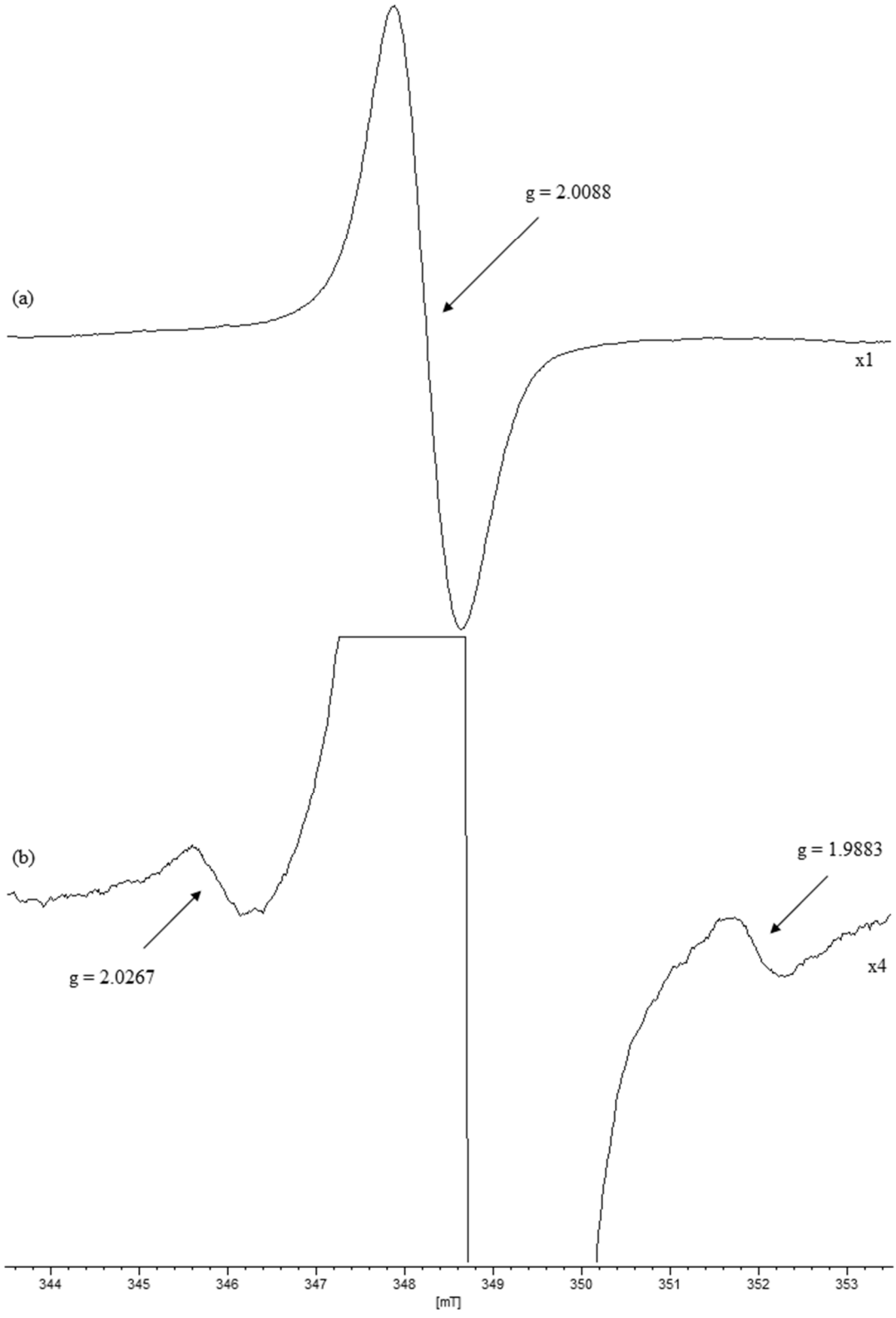
olan iki ayrı ESR sinyali de gözlenmiştir (Şekil 6.3b). Tekli merkezi pikin (g=2,0088) sol ve sağ yanında ışınlama ile oluşan bu iki sinyal arasındaki mesafe yaklaşık 6,1 mT olarak ölçülmüştür. Selüloz içeren örneklerde ışınlama sonucunda oluşan bu iki uydu pikinin, çiftlenimsiz elektronun eşdeğer iki proton ile aşırı ince yapı etkileşmesi sonucunda oluşan ve aşırı ince yapı sabiti yaklaşık 3 ± 0,1 mT olarak verilen üç çizgili ESR spektrumunun bileşenleri olduğu rapor edilmektedir (Raffi ve Agnel 1989; Raffi et al. 2000; Yordanov ve Gancheva 2000; Yordanov et al. 2009). Burada üçlü aşırı ince yapı çizgilerinden ortadaki sinyalin ışınlanmamış (kontrol) örneklerde gözlenen ve spektroskopik yarılma çarpanı g =2,0088 olan tekli sinyal ile örtüşmüş olduğu gözden kaçırılmamalıdır. Selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinde gözlenen bu üçlü ESR sinyal yapısının, ışınlama ile selüloz içerisinde oluşan ortorombik ve eksenel simetri özelliği gösteren serbest radikallerden kaynaklandığı bildirilmektedir (Kameya et al. 2012). Selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinin tespiti ile ilgili günümüzde bir Avrupa standardı mevcuttur (EN 1787, 2000). Bu Avrupa standardı temel alındığında, ışınlanmamış (kontrol) örnek spektrumlarının yaklaşık 3 mT sol ve sağ yanlarında ışınlama sonucunda gözlenen ESR sinyallerinin varlığı ıhlamur örneklerinin ışınlanmış olduklarının kesi kanıtıdır. Diğer bir deyişle selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinde merkezi sinyalin sol ve sağ yanlarında gözlenen iki uydu sinyalinin varlığı örneklerin ışınlanmış olduklarının bir göstergesidir. Bu nedenle bu tez çalışmasında ıhlamur örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin ışınlama dozuna, mikrodalga gücüne, sıcaklığa ve zamana bağlı değişimleri için spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0267 olan sol uydu sinyali kullanılmıştır.



Şekil 6.1 400mT tarama aralığında (a) ışınlanmamış (kontrol) ve (b) 5 kGy ışınlanmış ıhlamur örneklerine ait oda sıcaklığında alınmış ESR spektrumları.



Şekil 6.2 100mT tarama aralığında (a) ışınlanmamış (kontrol) ve (b) 5 kGy ışınlanmış ıhlamur örneklerine ait oda sıcaklığında alınmış ESR spektrumları.



Şekil 6.3 10mT tarama aralığında (a) ışınlanmamış (kontrol) ve (b) 10 kGy ışınlanmış (4 kez büyütülmüş) ıhlamur örneklerine ait oda sıcaklığında alınmış ESR spektrumları.

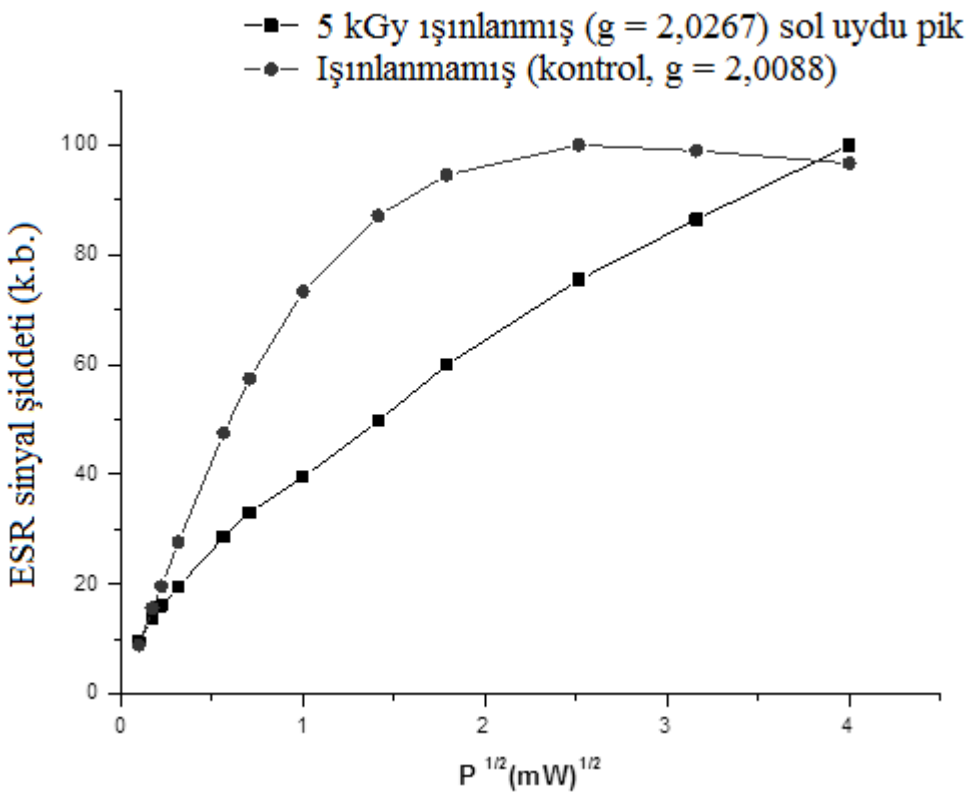
6.1.2 Mikrodalga Güç Çalışması

Bu çalışmanın amacı ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerde gözlenen ESR sinyallerinin mikrodalga gücüne bağlı değişimlerini inceleyip hangi mikrodalga güç değerlerinde doyum durumlarına ulaşabileceklerini belirleyebilmektir.

Bu tez kapsamında ışınlanmış ıhlamur yapraklarındaki sinyallerin mikrodalga gücüne bağlı değişimi izlenirken 5 kGy ışınlanmış örnekler kullanılmış ve oluşan uydu piklerden spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0267 olan sol yandaki sinyal seçilmiştir. Işınlanmamış (kontrol) örneklerde bu deneysel çalışma spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0088 olan tekli merkezi sinyal için gerçekleştirilmiştir.

Işınlanmış (5kGy) ve ışınlanmamış (kontrol) örneklerde oda sıcaklığında ESR sinyal şiddetlerinin 0,01-16 mW mikrodalga gücü aralığındaki değişimleri izlendi ve sinyal şiddetlerindeki değişimler mikrodalga gücünün karekökü̈ne bağlı olarak çizdirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar şekil 6.4'de gösterilmiştir.

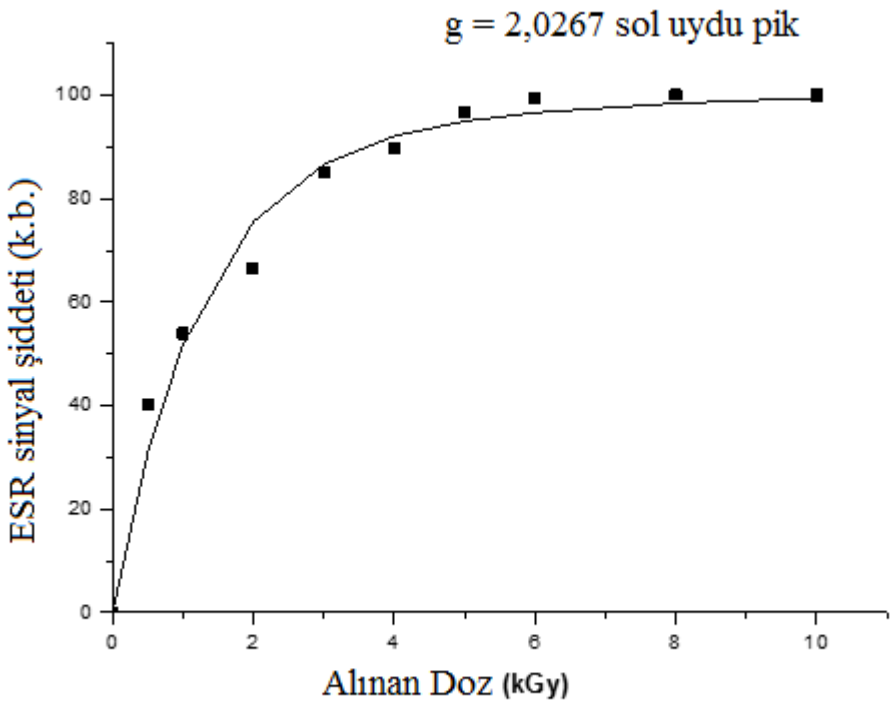
5 kGy ışınlanmış örneğin ESR spektrumunun solunda yer alan g = 2,0267 merkezli pikte, mikrodalga gücü 16 mW'a kadar şekil 6.4'de de görüldüğü gibi herhangi bir doyum eğilimi gözlenmemiştir. Aynı şekil üzerinde yer alan ve ışınlanmamış örneğe ait doyum grafiği ise yaklaşık 6 mW mikrodalga güç seviyesinde doyum eğilimi göstermektedir. Işınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örnekler için mikrodalga gücüne bağlı farklı doyum karakteristiklerinin olması bize incelenen ıhlamur yapraklarında farklı orijinli en az iki tür radikalin varlığını göstermektedir. ESR deneylerinde doyumdan uzak mikrodalga güçlerinde çalışmak genel bir kuraldır. Aşağıda şekil 6.4'deki deneysel veriler dikkate alındığında 1mW mikrodalga gücünde çalışmanın bizi doyumdan uzakta tutabileceği açıkça gözlenmektedir. Bu yüzden tez çalışması kapsamındaki tüm ölçümlerde mikrodalga gücü 1 mW olarak kullanılmıştır.



Şekil 6.4 Işınlanmamış (kontrol) ve 5kGy ışınlanmış ıhlamur örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücüne bağlı değişimleri.

6.1.3 Doz – Cevap Eğrileri

Işınlama ile örnek içerisinde ortaya çıkan serbest radikallerin oluşumlarının ışınlama dozuna bağlı davranışlarını belirlemek için, örnekler Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Sarayköy yerleşkesinde bulunan ^{60}Co gama kaynağında (doz hızı 0.69 kGy/saat) 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 10 kGy doz değerlerinde ışınlandı. Işınlama kaynağından alınan ışınlanmış örnekler hassas terazide 150 mg'lık örnekler halinde tartılıp ESR tüplerine yerleştirildi ve ışınlama işleminden bir gün sonra da spektrumları kaydedildi. Yukarıda belirtilen doz değerlerinde ışınlanmış örneklerin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumları kullanılarak spektroskopik yarılma çarpanı g= 2,0088 olan merkezi sinyal ile spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0267 olan sol uydu sinyallerinin tepeden tepeye pik yükseklikleri ölçüldü ve ışınlama dozuna bağlı olarak grafikleri çizildi. Bu yolla yukarıda belirtilmiş olan sinyaller için elde edilen sonuçlar şekil 6.5 ve şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.5 Işınlama ile oluşan sol uydu sinyali (g=2,0267) için doz – cevap eğrisi.

Yapılan eğri benzetişim hesaplamaları ile deneysel verilere en iyi uyan matematiksel fonksiyon belirlenmeye çalışıldı. Bunun için değişik fonksiyonlar denendi. Yapılan denemler sonunda şekil 6.5'deki deneysel verilerin en iyi şekilde doygunluğa erişen iki üstel fonksiyonunun toplamı biçiminde ifade edilebileceği belirlendi. Bu fonksiyon:

$$I=I_{01}(1 - exp(-bD)) + I_{02}(1 - exp(-cD)) \qquad (6.1.3.1)$$

biçimindedir. Bu eşitlikte I ESR sinyal şiddetini, D ise örneklere verilen gama doz miktarının kGy cinsinden değerini göstermektedir. I_{01} ve I_{02} değerleri ise ESR sinyalinin iki bileşenine ait doyum (satürasyon) değerleridir. Eşitlikteki b ve c katsayıları ise oda sıcaklığında birim doz başına radikal oluşturma hızı ve/veya radyasyon verimine karşılık gelmektedir.

Deneysel verileri en iyi şekilde ifade eden 6.1.3.1 fonksiyonunun iki tane üstel bileşenden oluşuyor olması, ışınlanmış örneklerin spektrumundaki sol uydu sinyalinin (g=2,0267) en az iki sinyal bileşeninden meydana geldiğini gösterir.

En küçük kareler benzetişim yöntemi ile deneysel verilere yapılan benzetişim işlemiyle, I_{01}, I_{02}, b ve c parametreleri için sırasıyla 88,789, 12,313, 0,835 ve 0,163 değerleri elde edilmiştir. Deneysel veriler ile kuramsal matematiksel fonksiyonun uyumunu belirten korelasyon katsayısı ise r^2 = 0,9818 olarak elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi deneysel noktalar ile kuramsal eğri (düz çizgi) arasındaki uyum oldukça iyidir. Bu sonuç ıhlamur yapraklarının incelenen doz aralığında (0.5-10 kGy) iyi bir dozimetrik materyal olarak kullanılabileceğini de ortaya koymaktadır. Burada vurgulanması gereken bir diğer konu da çalışılan 0,5-10 kGy'lik doz aralığında ıhlamur örneklerine ait ESR spektrumunun biçiminde, sinyallerin spektroskopik yarılma çarpanları ile pikten pike olan genişliklerinde (ΔH_{pp}) dikkate değer bir değişmenin gözlemlenmediğidir.

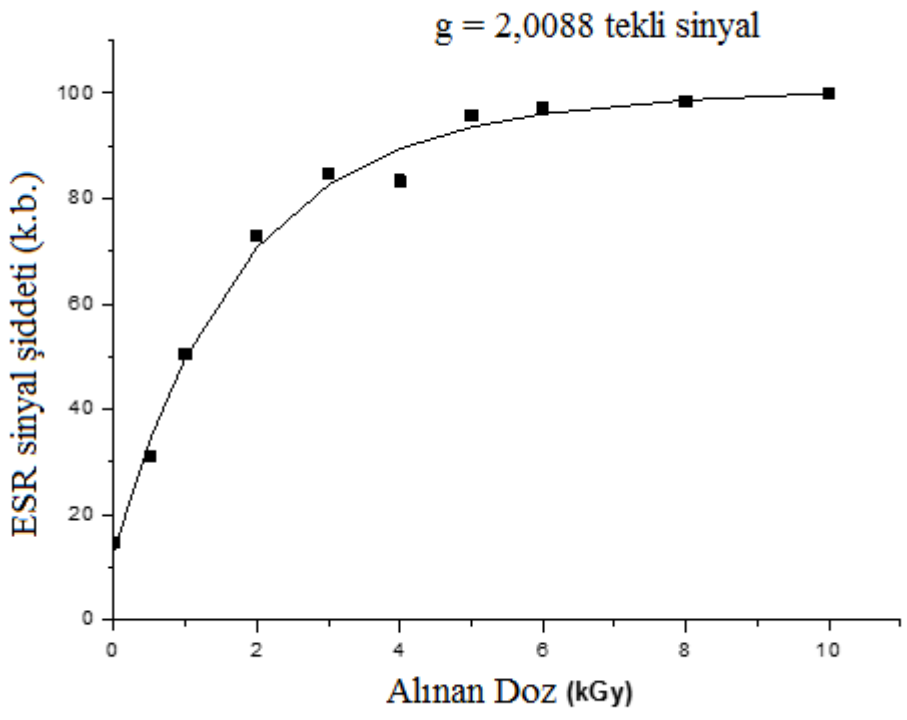
Ihlamur yapraklarında spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0088 olan orta sinyal şiddetinin de 0,5-10 kGy gama dozu aralığında doza bağlı değişimleri izlenmiştir. Elde edilen deneysel ölçümler şekil 6.6'da gösterilmiştir. Şekilden görüleceği gibi bu orta sinyal şiddetinin de artan ışınım dozu ile artış gösterdiği görülmektedir. Bu artışı en iyi ifade eden matematiksel fonksiyonun da spektroskopik yarılma çarpanı g = 2,0267 olan sol uydu sinyal ile aynı biçimde olan aşağıdaki fonksiyon ile temsil edilebileceği belirlendi.

$$I = a + I_{01}(1 - exp(-bD)) + I_{02}(1 - exp(-cD)) \qquad (6.1.3.2)$$

Fakat bu fonksiyondaki tek fark ışınlanmamış (kontrol) örnek durumunda gözlenen tekli sinyalin pikten pike yüksekliğine karşılık gelen *a* gibi bir parametrenin fonksiyonda yer almasıdır. Şekil 6.6 dikkatlice incelendiğinde deneysel noktalar ile 6.1.3.2 denklemini gösteren kuramsal eğrinin (düz çizgi) oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Deneysel noktalar ile hesaplanan kuramsal eğri (düz çizgi) arasındaki uyumunun bir ölçüsü olan korelasyon katsayısı da r^2 = 0,9922 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar da bize ışınlanmış ıhlamur yapraklarında ışınlama ile farklı türde iki

serbest radikalin oluştuğunu, diğer bir deyişle bu iki serbest radikale karşılık gelen iki ESR sinyal bileşeninin varlığını göstermektedir.

Denklem 6.1.3.2'deki parametrelerden I, ESR sinyal şiddetini, D ise kGy mertebesinde örneğin aldığı dozu, I_{01}ve I_{02} değerleri g=2,0088 sinyalindeki iki sinyal bileşenine ait şiddet doyum (satürasyon) değerlerini, b ve c parametreleri ise oda sıcaklığında birim radyasyon başına radikal oluşma hızı ve/veya radyasyon verimine karşılık gelir. Denklemdeki a parametresi ise ışınlanmamış örnekteki ESR sinyal şiddetini diğer bir deyişle ışınlanmamış (kontrol) örnekteki serbest radikallerin miktarını göstermektedir. Yukarıda 6.1.3.2'de verilen kuramsal fonksiyonun en küçük kareler yöntemi ile deneysel noktalara fit edilmesiyle hesaplanan a, I_{01}, b, I_{02} ve c parametrelerinin değerleri sırasıyla 13,194, 81,695, 0,580, 10,005 ve 0,077 olarak bulunmuştur.



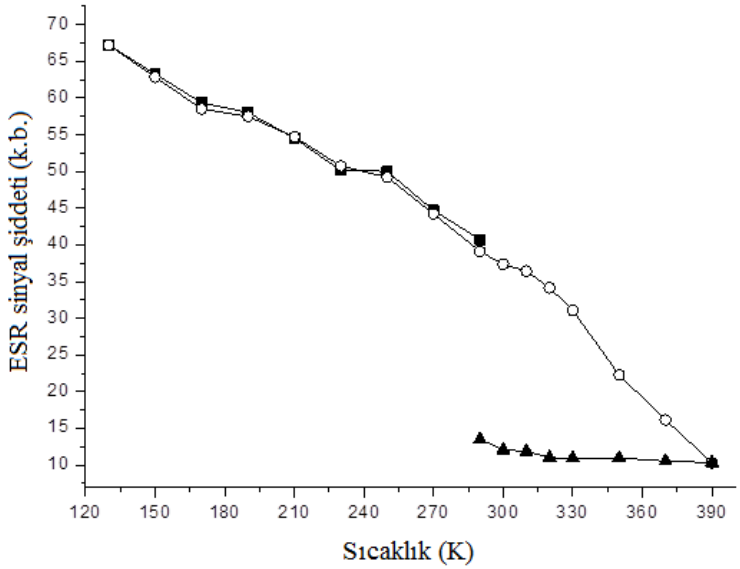
Şekil 6.6 Işınlanmamış (kontrol) örneğin tekli merkezi sinyaline (g=2,0088) ait doz – cevap eğrisi.

6.1.4 Işınlanmış Örnek Spektrumunun Sıcaklıkla Değişimi

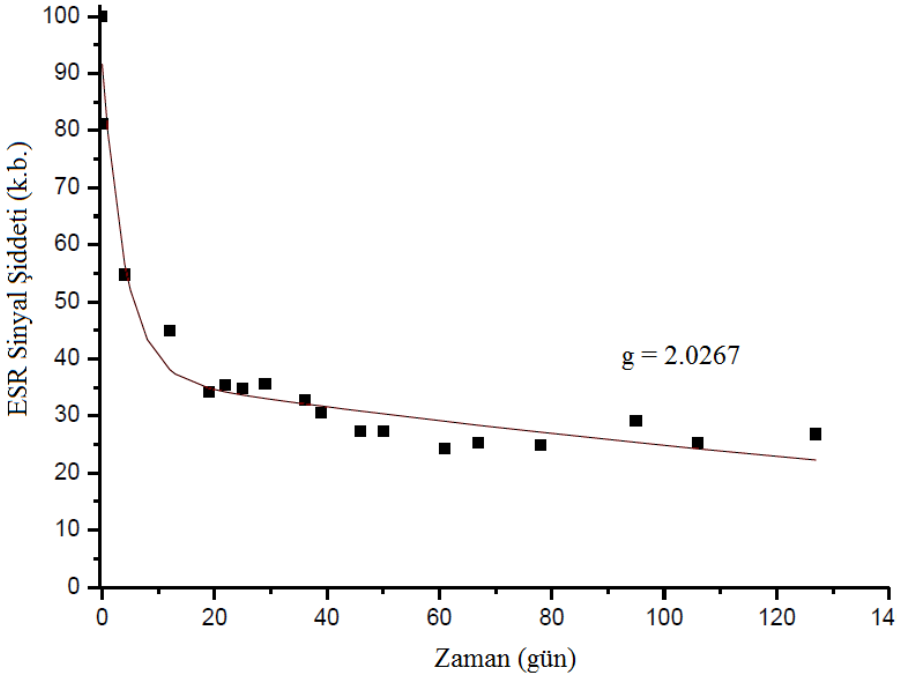
Herhangi bir malzemedeki radyasyon kaynaklı serbest radikallerin sıcaklığa bağlı kararlılıkları, o malzemenin ESR dozimetresi olarak kullanılabilirliğinin önemli bir göstergesidir. Bundan dolayı ışınlama ile örnek içerisinde oluşan serbest radikallerin sıcaklık ile nasıl bir değişim gösterdiklerini görebilmek için, 8 kGy doz değerinde ışınlanmış ıhlamur yaprağı örneklerinin ESR spektrumları 290 K→130 K, 130 K→390 K ve 390 K→290 K sıcaklık çevriminde incelendi. Farklı sıcaklıklarda ESR sinyal şiddetinin değişimini incelemek için, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümünde bulunan Bruker EMX –131 – X – Bant ESR spektrometresi kullanılmıştır. Sıcaklık incelemeleri için, örneğin üzerinden soğutulmuş veya ısıtılmış azot gazı geçirme esasına dayanan ve örneğin bulunduğu yerdeki ölçme duyarlılığı ± 5 K olan Bruker VT-111 tipi sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır. Kaydedilen ESR spektrumlarından, ölçüm yapılan her sıcaklık değeri için düşük alan tarafında spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0267 olan sol uydu sinyalin tepeden tepeye pik yüksekliği ölçüldü. Ölçümlerin yapıldığı sıcaklık çevriminde sol uydu sinyal için elde edilen sinyal şiddeti değerlerinin sıcaklıkla değişimi şekil 6.7'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 290 K→130 K ve 130 K→290 K sıcaklık çevriminde spektroskopik yarılma çarpanı g =2,0267 olan ESR sinyaline karşılık gelen serbest radikallerin geri dönüşümlü (tersinir) diyebileceğimiz bir davranış gösterdiği görülmektedir. Diğer bir deyişle 290 K'den 130 K'e giderken azalan sıcaklık ile sinyal şiddeti artmış ve daha sonra sıcaklığın 130 K'den 290 K'e doğru artışıyla sinyal şiddeti azalmıştır. Bu davranış paramanyetik sistemlerde mıknatıslığın sıcaklık ile değişimini veren Curie yasası ile uyum içindedir. Isıtma sıcaklığının 290 K'den 390 K'e doğru arttırılmasıyla ESR sinyal şiddetinin geri dönüşümsüz (tersinmez) olarak azaldığı ve 390 K'de minimum bir değere ulaştığı gözlendi. Bu durum ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin artan ısıtma sıcaklığı ile azaldıklarını gösterir. Sıcaklığın tekrar 390 K'den 290 K'e kadar düşürülmesi ile sinyal şiddetinin çok az artış gösterdiği ama oda sıcaklığındaki (290K) değerine asla ulaşamadığı gözlenmiştir. Işınlanmış örnek spektrumunun sol uydu sinyal ile ilgili spektroskopik yarılma çarpanı (g) değerinin 290 K→130 K, 130 K→390 K ve 390 K→290 K sıcaklık çevriminde dikkate değer bir değişiklik göstermediği belirlendi.

6.1.5 ESR Sinyal Şiddetlerinin Oda Sıcaklığında Zamana Bağlı Değişimleri

Deneysel çalışmaların bu aşamasında 8 kGy ışınlanmış ıhlamur yaprakları kullanılmıştır. Çalışmanın bu kısmında ESR sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığında zamana bağlı değişimleri inceleneceği için ışınlanmış örnekler nem oranının %30 ± 4 ve sıcaklığın 22 ± 2 °C olduğu laboratuvar ortamında tutulmuştur. Ayrıca tüm örnekler alüminyum folyo ile sarılarak gün ışığından uzak durmaları sağlanmıştır. Işınlanmış ıhlamur yapraklarının ESR spektrumları değişik zaman aralıklarında 126 gün boyunca takip edilmiş, belirli zaman aralıklarında ve aynı spektrometre koşullarında spektrumları kaydedilmiştir. Işınlanmış örnek spektrumunda spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0267 olan sol uydu sinyal şiddetinin zamana bağlı değişimi şekil 6.8'de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi ışınlamadan sonraki ilk 10 gün içerisinde sinyal şiddetinde hızlı bir düşüş gözlenirken daha sonra bu azalma eğilimi yavaşlayarak devam etmiş ve 126. günün sonunda sinyal şiddeti başlangıç değerinin yaklaşık % 25'i mertebesine azalmıştır (Şekil 6.8). Takip edilen 126 günlük sürenin sonunda bile ışınlanmış örnekteki sol uydu sinyalin şiddet değerinin aynı manyetik alan bölgesinde ışınlanmamış (kontrol) örnek spektrumundaki gürültü seviyesinden yaklaşık iki kat fazla olduğu gözlendi.



Şekil 6.7 8 kGy doz değerinde ışınlanmış ıhlamur örneklerinde sol uydu sinyal (g=2,0267) şiddetinin sıcaklıkla değişimi (içi dolu kareler 290 K→130 K (soğutma), içi boş daireler 130 K→390 K (ısıtma) ve içi dolu üçgenler 390 K→290 K (soğutma)).



Şekil 6.8 Laboratuvar koşullarında bekletilen 8 kGy ışınlanmış ıhlamur yaprağı örneklerinde sol uydu sinyalin (g=2,0267) şiddet değerlerinin zamana bağlı değişimi.

Yapılan en küçük kareler benzetişim çalışmaları ile sol uydu sinyalin (g=2,0267) 126 günlük bekleme süresi içinde şiddet değişimini en iyi şekilde ifade edebilen matematiksel fonksiyonun, iki tane birinci dereceden kinetik fonksiyonunun toplamı biçiminde olduğu belirlenmiştir;

$$I = I_{01}(exp (-k_1 t)) + I_{02}(exp (-k_2 t)) \qquad (6.1.5.1)$$

Elde edilen deneysel noktalar ile eşitlik (6.1.5.1)'i kullanarak çizilen kuramsal eğri (düz çizgi) arasında oldukça iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Bu uyumu gösteren korelasyon katsayısı da r^2 = 0,9592 olarak hesaplanmıştır. Bu denklemde I, herhangi bir t anındaki sinyal şiddetini, I_{01} ve I_{02} parametreleri de t = 0 (başlangıç) anında iki sinyal bileşenine ait sinyal şiddeti değerlerini göstermektedir. Fonksiyondaki k_1 ve k_2 parametreleri ise reaksiyon hız sabitlerini göstermektedir. En küçük kareler yöntemi ile hesaplanan I_{01}, $I_{02,}$ k_1 ve k_2 değerleri sırasıyla 54,524, 37,123, 0,249 (gün)$^{-1}$ ve 0,004(gün)$^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç, oda sıcaklığında sol uydu sinyalini oluşturan serbest radikallerin birinci dereceden kinetiğe göre birisi hızlı (k_1= 2.249 gün^{-1}) diğeri daha yavaş (k_2=0.004 gün^{-1}) olan iki reaksiyon adımı ile

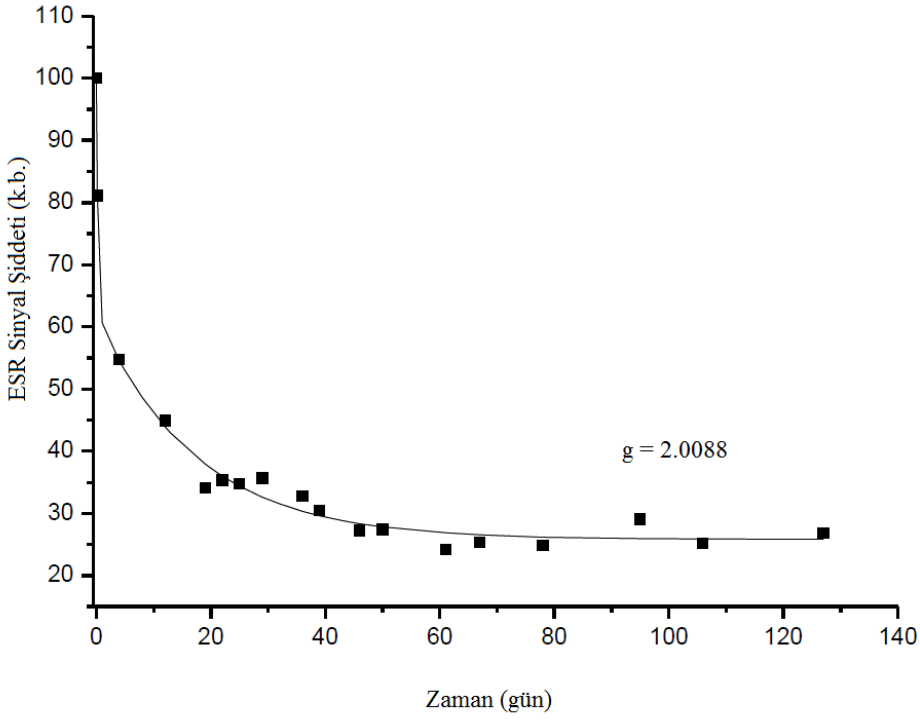
sönüme uğradığını göstermektedir. Tüm bu 126 günlük süreç boyunca incelenen sol uydu sinyaline ait spektroskopik yarılma çarpanı (g) ve pikten pike çizgi genişliği (ΔH_{pp}) değerlerinde zamana bağlı bir değişim gözlenmemiştir.

Sol uydu sinyal için uygulanan bu işlemler yukarıda belirtilen saklama koşullarında spektroskopik yarılma çarpanı g = 2,0088 olan merkezdeki sinyal için de gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde de 8 kGy ışınlanmış örnekler kullanılmıştır. Yukarıda belirtilen laboratuar koşullarında tutulan 8 kGy ışınlanmış ıhlamur yapraklarının ESR spektrumları, 126 gün boyunca belirli aralıklarda çizdirilmiş ve ortadaki sinyalin pikten pike şiddeti ölçülmüştür. Ölçülen sinyal şiddetlerinin zamana bağlı değişimleri şekil 6.9'da verilmiştir. Burada bekleme süresi ile sol uydu sinyal (g=2.0267) gibi ortadaki sinyalin (g=2.0088) şiddetinin de zamana bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Şekilden görülebileceği gibi 126. günde sinyal şiddeti başlangıç değerinin yaklaşık % 20' si mertebesine kadar azalmıştır.

Bu orta sinyal için deneysel olarak ölçülen şiddet değerlerinin zamana bağlı azalmalarını en iyi bir biçimde temsil eden matematiksel fonksiyonun

$$I=I_{\infty}+ I_{01}(exp (-k_1 t)) + I_{02}(exp (-k_2 t)) \qquad (6.1.5.2)$$

biçiminde olduğu belirlendi. Bu fonksiyonda yer alan I ve I_{∞} değerleri sırası ile herhangi bir andaki ESR sinyal şiddeti ile çok uzun bir süre (sonsuz) beklendikten sonraki ESR sinyal şiddetlerini göstermektedir. Bu denklemde yer alan I_{∞}, I_{01}, I_{02}, k_1 ve k_2 parametreleri için en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanan değerler sırasıyla 19,450, 51,366, 29,183, 6,569 gün^{-1} ve 0,088gün^{-1} şeklindedir. Burada da en küçük kareler yöntemi ile belirlenen kuramsal fonksiyonun bir önceki kesimdeki sol uydu sinyal durumunda olduğu gibi iki tane birinci dereceden kinetik fonksiyonunun toplamı biçiminde olduğu görülmektedir. Şekil 6.9'da görüldüğü gibi deneysel noktalar ile 6.1.5.2 eşitliği kullanılarak çizilen kuramsal eğri (düz çizgi) arasında oldukça iyi bir uyum vardır. Elden edilen korelasyon katsayısı r^2=0.9911 olarak belirlenmiştir. Literatürde, ışınlanmış selüloz içeren değişik baharat örneklerinde gözlenen bu merkezi sinyal için oda sıcaklığında zamana bağlı olarak gözlenen sinyal şiddeti azalmalarının da benzer biçimde olduğu rapor edilmektedir (Bortolin, Griffin, Cruz-Zaragoza, De Costa, ve Onori, S. 2006).

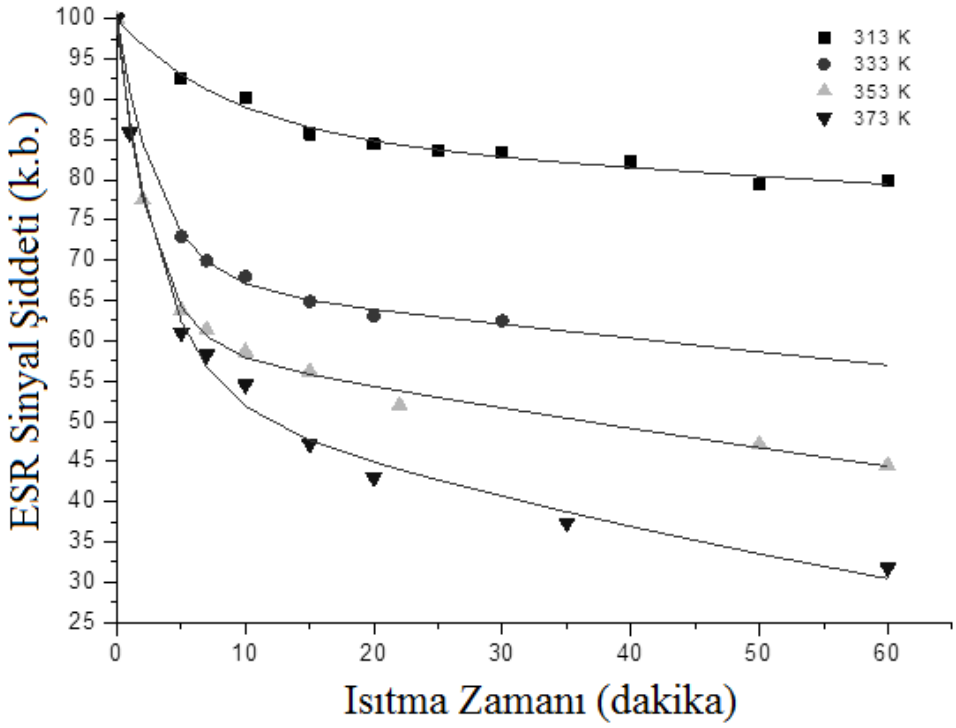


Şekil 6.9 Laboratuvar koşullarında bekletilen 8 kGy ışınlanmış ıhlamur yaprağı örneklerinde merkezi sinyal (g=2,0088) şiddetinin zamana bağlı değişimi.

6.1.6 Kinetik Çalışması

Daha önce ışınlanmış ıhlamur yaprakları için elde edilen ESR spektrumunda ışınlama sonucunda oluşan ve spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0267 olan sol uydu sinyalinin şiddetinin oda sıcaklığından (290 K) yüksek sıcaklıklara (390 K) doğru gidildikçe geri dönüşümsüz (tersinmez) bir şekilde azalma gösterdiği bulunmuştu (Şekil 6.7). Işınlama ile oluşan radyasyon kaynaklı serbest radikallerin sayısının sıcaklığa bağlı azalması, seçilen sıcaklık değerlerinde serbest radikallerin sönüm kinetiği ile ilgili bilgi elde etmemizi sağlar. Bu durumu test etmek ve ışınlama ile oluşan serbest radikallerin kinetiği hakkında daha detaylı bilgi edinebilmek için 5 kGy ışınlanmış ıhlamur yaprağı örnekleri kullanılmıştır. 5 kGy doz değerinde ışınlanan örnekler, sinyal şiddetinin geri dönüşümsüz (tersinmez) olarak azaldığı sıcaklık aralığından seçilen dört farklı (313, 333, 353 ve 373 K) sıcaklık değerinde 0-60 dakika zaman aralığında su banyosunda bekletilerek ısıtılmıştır. Isıtılan örnekler su banyosundan çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığına gelmeleri sağlanmış ve ardından ESR spektrumları oda sıcaklığında alınmıştır. Seçilen her sıcaklık değeri için,

ışınlama sonucunda oluşan g=2,0267 sol uydu sinyalinin tepeden tepeye pik yüksekliğinin ısıtılma süresine bağlı değişimleri Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.10 5 kGy doz değerinde ışınlanmış ıhlamur yaprağı spektrumunda gözlenen sol uydu sinyal (g=2,0267) şiddetinin yüksek sıcaklıklarda ısıtılma zamanına bağlı olarak değişimi.

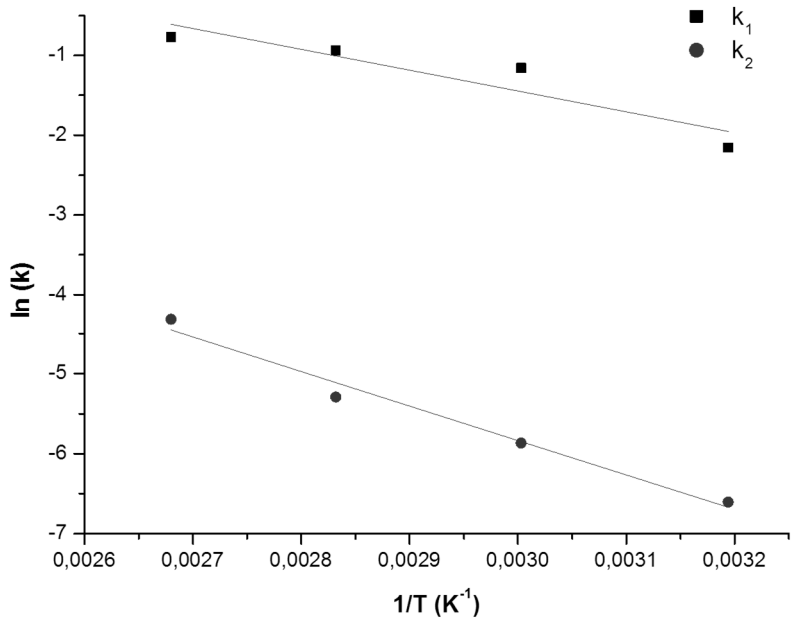
Şekilden görülebileceği gibi artan sıcak ile sinyal şiddetinin azalma hızı artmaktadır. Aynı sinyalin oda sıcaklığında zamana bağlı sinyal şiddeti azalmalarında olduğu gibi, bu dört farklı sıcaklık değerinde de sinyal şiddetinin ısıtılma zamanına bağlı değişimini veren matematiksel fonksiyonun en iyi şekilde denklem 6.1.5.1'deki gibi iki adet birinci dereceden azalan fonksiyonun toplamı olarak ifade edilebileceği belirlendi. Buna göre kesim 6.1.5'de, oda sıcaklığında zamana bağlı sinyal şiddeti azalmalarında olduğu gibi, yüksek sıcaklıklardaki sinyal şiddeti azalmalarında da ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin birinci dereceden kinetiğe göre birisi hızlı diğeri yavaş olan iki farklı tepkime adımı ile sönüme uğradıkları görülmektedir. Diğer taraftan şekil 6.10'daki her bir izoterm için de kuramsal olarak farklı iki hız sabiti elde edilmesi ışınlama sonucunda oluşan sol

uydu ESR sinyalinin (g=2,0267) aslında ısıl ömürleri farklı olan iki farklı serbest radikalden kaynaklanan iki bileşenli bir ESR sinyali olduğunu göstermektedir.

Işınlama ile oluşan ve spektroskopik yarılma çarpanı g = 2,0267 olan sol uydu sinyaline ait yukarıdaki her bir izoterm eğrisinin 6.1.5.1 fonksiyonuna fit edilmesi ile her bir sıcaklık için ışınlama sonucunda oluşan iki tür serbest radikale ait k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabiti değerleri belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabiti (k) ile sıcaklık arasında (Arrhenius eşitliği) (Mesterton ve Slowinski 1969):

$$k = k_0 \exp(-E/k_B T) \qquad (6.1.6.1)$$

eşitliği ile verilen bir ilişki vardır. Bu eşitlikte, E, aktivasyon enerjisini, k_B, Boltzmann sabitini ve T ise Kelvin cinsinden ortamın sıcaklığını göstermektedir. Bu denklemin e tabanlı logaritması (ln) alınır ve ln(k)'ya karşı 1/T grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğimi bize aktivasyon enerjisini (E) verir. Yukarıda şekil 6.10'daki izoterm eğrilerinin 6.1.5.1'deki matematiksel fonksiyona fit edilmesi ile elde edilen reaksiyon hız sabiti değerleri, dört ayrı sıcaklık değeri için ln(k)'ya karşı 1/T grafiği olarak şekil 6.11'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi eğimleri farklı iki doğru elde edilmiştir.



Şekil 6.11 Sol uydu ESR sinyali (g=2,0267) için reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

Buna göre, doğruların eğimlerinden, ışınlanmış ıhlamur yapraklarının ESR spektrumlarında düşük alan tarafında oluşan sol uydu sinyaline (g=2,0267) ait iki sinyal bileşenini oluşturan serbest radikallerin aktivasyon enerjileri, E_1 = 21,6 ± 1,7 kJ/mol (k_1 için) ve E_2 = 35,8 ± 3,6 kJ/mol (k_2 için) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, gama ışınları ile ışınlanmış ıhlamur yapraklarının selüloz yapısında iki farklı serbest radikal oluştuğunu göstermektedir. Literatürde ıhlamur örnekleri ile aynı kategoride olan, ışınlanmış rezene örnekleri için yapılan bilgisayar simulasyon çalışması ile g=2,02 bölgesindeki sol uydu sinyalinin iki farklı serbest radikalden kaynaklanan iki sinyal bileşeni içerdiği gösterilmiştir (Yamaoki, Kimura ve Ohta, 2008). Yapılan bu simulasyon çalışmalarına göre rezene ve ıhlamur gibi selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinin selüloz yapısında ışınlama sonucunda eksenel ve ortorombik gibi iki farklı yerel simetride bulunabilen $\dot{C}$-CH_2 biçiminde serbest radikallerin oluştuğu belirtilmektedir (Kameya ve diğerleri 2012). Işınlama sonucunda selülozik yapı içerisinde oluşan $\dot{C}$-CH_2 türündeki serbest radikallerin eksenel ve ortorombik simetri durumunda olanlarının termal kararlılıkları dolayısı ile aktivasyon enerjileri de farklı olabilecektir. Işınlama sonucunda ıhlamurun selüloz yapısında oluşan $\dot{C}$-CH_2 tipindeki serbest radikalerde çiftlenimsiz elektron karbon atomu üzerindedir. Karbon atomu üzerindeki bu çiftlenimsiz elektronun komşuluğundaki iki proton ile olan aşırı ince yapı etkileşmesi sonucunda üç çizgili ve şiddet oranları yaklaşık 1:2:1 olan sinyaller gözlenebilecektir. Selüloz yapı içerisinde ışınlama sonucunda oluşan iki farklı (eksenel ve ortorombik) yerel simetriye sahip $\dot{C}$-CH_2 türündeki radikallerin ESR spektrumlarının da 1:2:1 şiddet oranlarında iki adet üç çizgili spektrumun örtüşmesinden meydana geldiği düşünülebilir. Çalışmalar sürecince takip edilen ve spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0267 olan düşük alan tarafındaki sol uydu sinyalinin de bu iki adet üçlü sinyalin örtüşmesi nedeni ile iki sinyal bileşeni içerdiğini rahatlıkla söyleyebiliriz.

Işınlanmış örneklerdeki orta sinyalin (g=2,0088) de ışınlanmamış (kontrol) örneklerdeki tekli sinyali de içerecek şekilde, ışınlama sonrasında oluşan iki adet üçlü sinyalin orta çizgilerinin örtüşmesinden kaynaklanan üç bileşenli bir sinyal olduğu söylenebilir. Yapılan deneysel çalışmalar ile bunlara uygulanan kuramsal fit fonksiyonları bu durumu doğrulamaktadır.

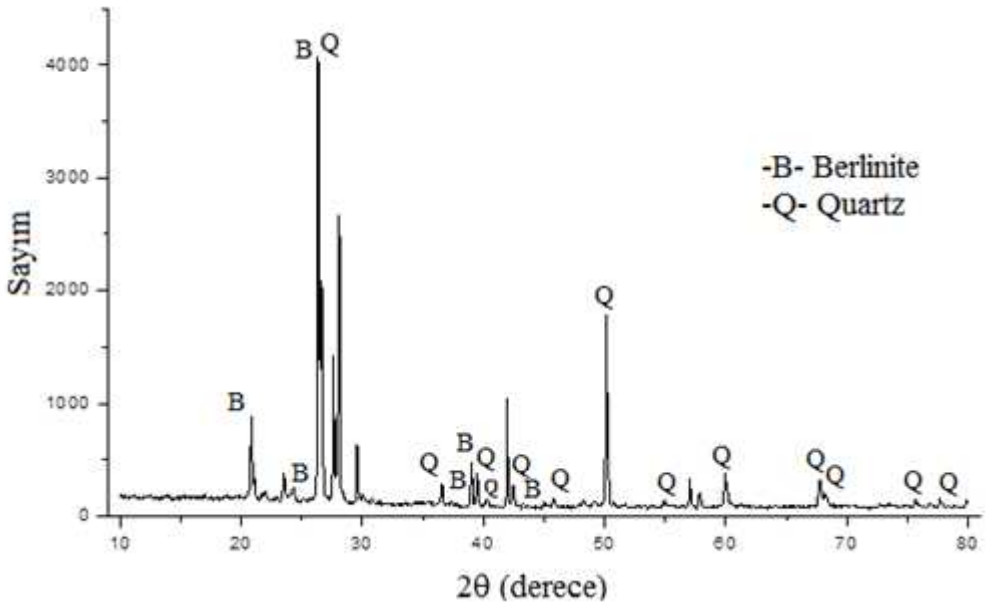
Yukarıda tartışılan yüksek sıcaklık tavlama deneylerinde sol uydu sinyalinin (g=2,0267) spektroskopik yarılma çarpanı ve pikten pike sinyal genişliğinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

6.2 TL Tekniği ile Yapılan Çalışmalar

Işınlanmış ıhlamur örneklerinin Termolüminesans (TL) tekniği ile tespit edilebilmesi amacı ile ESR çalışmalarında olduğu gibi yine ıhlamurun yaprakları kullanıldı. Bu nedenle hem ışınlanmamış (kontrol) hem de ışınlanmış ıhlamur yapraklarından kesim 5.2.2'de anlatılan yöntemle inorganik yapıdaki taneciklerin toplandı ve TL ölçümlerinde bu taneciklerin kullanıldı.

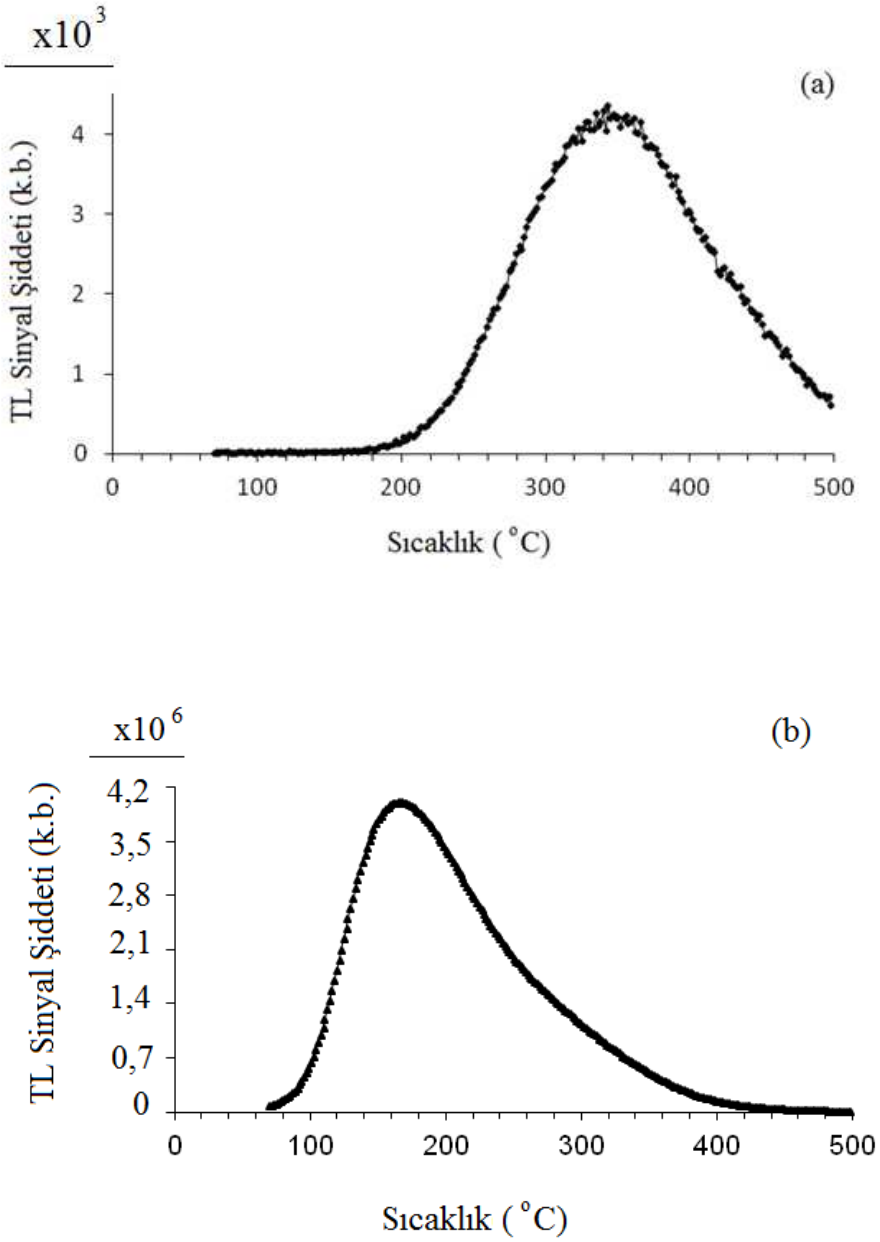
Ihlamur yapraklarından ayrıştırılan inorganik yapıdaki taneciklerin X-ışınları difraktometresi (XRD) ile analiz edilmesiyle elde edilen spektrum Şekil 6.12'de verilmiştir.

Ihlamur yapraklarından ayrılan inorganik yapıdaki taneciklerin XRD spektrumu, bu taneciklerin berlinit ($AlPO_4$) ve kuvars (SiO_2) minerallerinden oluştuğunu ve kuvars taneciklerinin bolluk açısından berlinit mineralinden daha fazla olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 6.12).



Şekil 6.12 Ihlamur örneklerinin yapraklarından ayrıştırılan inorganik yapıdaki taneciklerin XRD spektrumu.

Ihlamur örneklerinden ayrılan ve temelde Berlinit ve Kuvars minerallerini içeren tanecikler kullanılarak gerçekleştirilen TL ölçümlerinde, ışınlanmamış (kontrol) örneklerin 300 ^{o}C'nin üzerinde çok zayıf şiddetli bir ışıma eğrisi (TL1) gözlenirken (Şekil 6.13a), 5kGy ışınlanmış örneklerin 150 ve 250°C sıcaklık aralığında ışınlanmamış olan örneklerden yaklaşık 1050 kat daha şiddetli bir ışıma eğrisi verdiği görülmüştür (şekil 6.13b).



Şekil 6.13 (a) Işınlanmamış ve (b) 5 kGy gama dozu ile ışınlanmış ıhlamur örneklerinden toplanan inorganik yapıdaki taneciklerin TL sinyalleri

Bunlara ek olarak ışınlanmış ve ışınlanmamış örneklerin TL ışıma eğrilerinin de birbirinden farklı oldukları görülmektedir. Bu nedenle ışınlanmış ıhlamur örneklerinin TL tekniği ile tespitinde sadece ışıma eğrilerinin şiddetleri ve biçimlerine bakarak bir sonuca varabilmek mümkün olabilmektedir. Işınlanmış örneklerin ışıma eğrileri aynı zamanda uygulanan ışınlama dozuna da bağlıdır. Işınlanmış gıda örneklerinin TL tekniği ile daha güvenilir tespit edilebilmesi için EN 1788 standardı TL1/TL2 oranlarının da hesaplanması gerektiğini belirtmektedir. Burada TL1 ışınlanmış toz örneklerin ışınlamadan hemen sonraki TL ışıma eğrisi şiddetini göstermektedir. TL2 ise ışınlanmış olan bu örneğin TL okuyucuda ilk ışıma eğrisi(TL1) çizdirildikten sonra aynı örneğin 1 kGy'lik normalizasyon dozu ile ışınlanmasından sonraki TL ışıma eğrisi şiddetini göstermektedir. TL1 ve TL2 şiddet değerleri 150-250°C sıcaklık aralığından hesaplanan ışıma eğrisi alanlarıdır. Bu kapsamda TL sonuçlarının güvenilirliğini onaylamak için yukarıda ölçümleri alınan mineraller tekrar ışınlanarak TL1/TL2 oranları hesaplandı ve ışınlanmamış (kontrol) örnekler için bu değer 0,002, 5 kGy ışınlanmış örnekler için ise 2,84 olarak elde edildi. Bu sonuçlar EN 1788 standardında belirtilen ışınlanmamış (kontrol) örneklerin TL oranının (TL1/TL2) eşik değerinin 0,1'den küçük, ışınlanmış örneklerin TL oranının (TL1/TL2) eşik değerlerinin 0,1'den büyük olma şartı ile uyumlu oluğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre TL tekniği ile ışınlanmış ıhlamur örneklerinin tespitinin kolaylıkla yapılabileceği görüldü. TL pikleri ile ilgili tuzaklarda tuzaklanmış elektronların ısıl kararlılığı, örneklerin radyasyondan soğurdukları enerjiyi (dozu) depolama kapasitelerini yansıtır. O yüzden tuzaklarda tuzaklanan elektronların ısıl kararlılığının bilinmesi önemlidir. Bu doğrultuda 5 kGy'lik ışınlama işleminden sonra laboratuvar koşullarında ve karanlık ortamda 75 gün bekletilen inorganik yapıdaki taneciklerin belirli zaman aralıklarında TL ışıma eğrileri çizdirilip zamana bağlı değişimleri takip edilmiştir. Bu çalışmada, 150 – 250 ^{o}C sıcaklık aralığında ışıma eğrisinin altında kalan alana bakılmıştır. Son bekleme günü olan 75. günde örneklerin sinyal şiddeti başlangıç değerinin yaklaşık % 25'i seviyesine kadar azalmıştır. Yukarıda belirtilen sıcaklık aralığında TL ışıma eğrisi altındaki alanda zamana bağlı olarak meydana gelen bu azalmaya rağmen, ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerin birbirinden ayırt edilebilmesi 75. günün sonunda bile mümkün olabilmiştir. Çünkü son bekleme süresi olan 75. günde

bile ışınlanmış örneğin TL sinyal şiddeti, ışınlanmamış (kontrol) örneğin TL sinyal şiddetinden yaklaşık 640 kat daha fazla olmuştur. Diğer ışınlanmış gıda örneklerinden toplanan inorganik yapılı çeşitli polimineral örnekler için de TL şiddetlerinde oda sıcaklığında buna benzer azalmalar gözlenmiştir (Correcher ve diğerleri, 1998; Favalli ve diğerleri,2006; Furette ve Cruz-Zaragoza 2007).

BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Işınlanmamış (kontrol) ıhlamur yapraklarının ESR spektrumu spektroskopik yarılma çarpanı g = 2,0088 olan zayıf şiddette tekli bir sinyal içerir. Işınlama ile bu sinyalin pikten pike çizgi genişliğinde ve spektroskopik yarılma çarpanında (g-faktörü) bir değişim olmadan sinyalin şiddeti artan ışınım dozu ile dikkate değer bir artış göstermiştir. Işınlamadan sonra ışınlanmamış (kontrol) örneklerdeki tekli sinyale ilave olarak bu tekli sinyalin sol ve sağ yanlarında spektroskopik yarılma çarpanı değerleri g = 2,0267 ve g = 1,9883 olan ve aralarında 6,1 mT mesafe bulunan iki uydu sinyali de gözlenmiştir. Ihlamur örneklerinin ışınlanmasından sonra bu iki uydu sinyalinin varlığı, EN 1787 (2000) Avrupa standardına göre, incelenen ıhlamur örneklerinin ışınlama işlemine maruz kaldıklarının kesin kanıtıdır. Işınlanmış örneklerde oluşan selülozik radikal (g = 2,0267) sinyal şiddetinin, ışınlama dozunun (0,5-10kGy) artışı ile arttığı ve bu artışın en iyi şekilde üstel olarak doyuma giden iki fonksiyonun toplamı biçiminde ifade edilebileceği belirlendi. Işınlama ile spektrumun merkezindeki ESR sinyaline (g=2,0088) ait şiddet değerlerinin de artan ışınım dozu ile artış gösterdiği ve bu artışın da aynı matematiksel fonksiyon ile temsil edilebileceği belirlendi. Bu sonuçlar spektroskopik yarılma çarpanı değerleri g=2,0267 ve g=2,0088 olan ESR sinyallerinin en az iki tane sinyal bileşeni içerdiklerini gösterir. Isıtma sıcaklığına ve zamana bağlı yapılan deneysel çalışmalar, ıhlamur yapraklarında ışınlama sonucunda oluşan ve spektroskopik yarılma çarpanı g=2,0267 olan sinyali oluşturan selüloz serbest radikallerinin, sıcaklığa karşı oldukça duyarlı oldukları ve sıcaklığın 390 K'e yükselmesi ile sinyal şiddetinin hızlı bir biçimde azaldığı gözlendi. Oda sıcaklığında 126 gün bekleyen 8 kGy ışınlanmış ıhlamur yapraklarının radyasyon kaynaklı sinyalin şiddetindeki azalma miktarı yaklaşık olarak % 75 seviyesindedir. Işınlama kaynaklı sinyal şiddetinde oda sıcaklığında gözlenen bu azalma, ıhlamur yapraklarının radyasyon dozunun ölçülmesinde dozimetre olarak kullanılamayacağını gösterir. Ama yine de ıhlamur örneklerinin ışınlama zamanı (tarihi) tam olarak biliniyorsa, geçen zaman zarfında sinyalin ortam koşullarındaki termik azalma miktarı bir düzeltme terimi olarak göz önüne alındığında örneğe ait oluşturulacak bir doz-cevap eğrisi yardımıyla ışınlama

dozu tahmin edilebilir. Işınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin oluşturduğu ESR sinyaline ait doz-cevap eğrileri, bu sinyalin oda ve yüksek sıcaklıklardaki sönüm kinetiği ile literatürde benzer sinyaller için yapılan teorik bilgisayar simülasyonu sonuçlarına göre, ışınlanmış ıhlamur örneklerinde iki farklı yerel simetriye (eksenel ve ortorombik) sahip $\dot{C}$-CH_2 türünde selülozik serbest radikaller oluştuğu söylenebilir. Isıl kararlılıkları da farklı olan farklı simetrili bu iki radikal için aktivasyon enerjileri 21,6 ± 1,7 ve 35,8 ± 3,6 kJ/mol olarak belirlendi. Işınlama sonucunda oluşan sol uydu ESR sinyali farklı kararlılıktaki bu iki radikalin oluşturduğu iki bileşenli bir sinyaldir. Işınlanmış ıhlamur yapraklarında ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyallerinin oda sıcaklığında zamana bağlı sönümlenmelerine rağmen ışınlamadan 126 gün sonra bile gözlenebiliyor olması bu ışınlanmış örneklerin ESR tekniği ile teşhis edilebileceklerini göstermektedir. Benzer biçimde ışınlanmış ıhlamur yapraklarından toplanan inorganik yapıdaki taneciklerin oluşturduğu TL ışıma eğrisi de ışınlama işleminden 75 gün sonra bile ışınlanmamış örneğe ait ışıma eğrisinden daha şiddetli olmaktadır. Bu durum TL ışıma eğrisinde oda sıcaklığında meydana gelen sönümlenmeye rağmen ışınlanmış ıhlamur örneklerinin TL tekniği ile teşhisinin mümkün olabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında ışınlanmış ıhlamur örneklerinin ESR ve TL teknikleri ile tespiti çalışması ilk kez gerçekleştirilmiştir.Böylece selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinin ESR ve TL teknikleri ile tespitine ait Avrupa standartları EN 1787 (2000) ve EN 1788 (2001) kapsamında incelenebilecek yeni bir örnek literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

Apaydın, F. (1996). *Magnetik rezonans.* Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları No:3, ISBN-975-491-019-7, Beytepe-Ankara.

Arvanitoyannis, I. S. (2010). *Irradiation of food commodities, tecniques, applications, detection, legislation, safety and consumer opinion*. Academic Press.

Başgel, S., Erdoğa, S. ve Erdemoğlu, S. (2006). *Bitkisel Çaylarda Bulunan Bazı Polifenollerin Analizi*. III. Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale.

Bortolin, E., Griffin, E. B., Cruz-Zaragoza, E., De Costa, V. ve Onori, S. (2006). Electron paramagnetic resonance detection of Mexican irradiated spices. *International Journal of Food Science ve Technology.* 41, 375-382.

Calderon, T., Correcher, V., Millan, A., Beneitez, P., Rendell, H. M., Larsson, M., Townsend, P.D. ve Wood, R. A. (1995). New data on the thermoluminescence of ınorganic dust from herbs and spices. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 28, 415-423

Correcher, V., Muniz, J. L. ve Gomez-Ros, J. M. (1998). Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in γ-irradiated paprika. *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 76, 149-155

Curie, D. (1960). *Luminescence in crystals*. New York, John Wiley.

Demirci A.Ş. Güner K.G. (2008). Işınlama ve Gıda Güvenliği. T*ürkiye 10. Gıda Kongresi*; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.

Eaton, G.R., Eaton, S.S., Barr, D.P. ve Weber, R.T. (2012). *Quantitative EPR.* New York, Springer.

Engin, B. (2007). *Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers.* Food Control, 18: 243-250.

Engin, B. (1996). *Doğal kalsit minerallerinin termolüminesans ve ESR yöntemleriyle incelenmesi ve tarihlendirilmesi.* Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Ankara.

EN 1788 (2001). *Thermoluminescence Detection of Irradiated Food from which Silicate Minerals can be Isolated*. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.

EN 13708 (2001). *Detection of Irradiated Food Containing Crystalline Sugar: Analysis by EPR*. European Committee for Standardization, Brussels.

EN 1787 (2000). *Determination of Irradiated Food Containing Cellulose: Analysis by EPR*. European Committee for Standardization, Brussels.

EN 1786 (1997). *Detection of Irradiated Food Containing Bone: Analysis by Electron Paramagnetic Resonance*. European Committee for Standardization, Brussels.

Eren, K. (2012). *Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği ile Gölsel Gastropoda Kavgılarının Tarihlendirilmesi*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Bitirme Tezi, İzmir.

Farkas, J. (1988*). Irradiation of dry foods ingredients.* Boca Raton, FL: CRC press.

Favalli, A., Furetta, C., Cruz- Zaragoza, E. ve Reyes, A. (2006). *Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican flower*. Radiation Effects and Defects in Solids. 161, 591-602.

Food and Agriculture Organization. (2011). *Global food losses and food waste extent causes and prevention*. (Mayıs, 2012). http://www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e00.pdf.

Furetta, C. ve Cruz-Zaragoza, E. (2007). Thermoluminescent (TL) trap characteristics in irradiated oregano herb. *Radiation Effects and Defects in Solids.* 162, 373-377.

Gamma-Pak. (b.t.). *Gıda ışınlaması*.(Şubat, 2013). http://www.gammapak.com/gida-isinlamasi.html.

Goldberg P. (1996). *Luminescence of inorganic solids.* New York, Academic Press.

Imeh, J., Onimisi, M.Y. ve Jonah S.A. (2012). Effect of irradiation on sprouting of water yam (dioscorea alata) using different doses of gamma radiation. *American Journal of Chemistry.* 2(3), 137-141.

International Atom Energy Agency (1997). *High-Dose Irradiation: Wholesomeness of Food Irradiated with Doses Above 10 kGy* WHO Tecnical Report Series 890.

International Atom Energy Agency (bt.). *Facts about food ,irradiation.* (Ağustos, 2012). http://www.iaea.org/Publications/Booklets/foodirradiation.pdf.

Jay, J.M., Loessner, M.J. ve Golden, D.A. (2005). *Modern Food Microbiology.* United States of America, Springer.

Kameya, H., Ukai, M. ve Shimoyama, Y. (2012). An ESR study of radiation induced radicals in glucose polymers. *Radiation Physics and Chemistry*. 84,232-234.

Khan, H. M. ve Bhatti, I. A. (1999). Identification of irradiation treatment of spices by thermoluminescence of the contaminating minerals. *Journal of Radioanalytical nad Nuclear Chemistry*. 242,739-744

Kim, B.K., Akram, K., Kim, C.T., Kang, N.R., Lee, J.W., Ryang, J.H. ve Kwon, J.H. (2012). Identification of low amount of irradiated spices (red pepper, garlic, ginger powder) with luminescence analysis. *Radiation Physics and Chemistry.* 81,1220-1223.

Lund, A., Shiotani, M. ve Shimada, S. (2011). *Pirnciples and applications of EPR spectroscopy*. London, Springer.

Mammoon, A., Abdul-Fattah, A.A. ve Abulfaraj, W.H. (1994). Thermoluminescence of irradiated herbs and spices. *Radiation Physics and Chemistry.* 44,203-206

Masterton, W. L. ve Slowinski, E. J. (1969). *Chemical principles* (2) Philadelphia, Toronto, London, W. B. Saunders Company.

McKeever, S. W. S. (1985). *Thermoluminescence of solids*. Cambridge: Cambridge University Press.

Memorial Laboratory of Yevgeny Zavoisky. (b.t.). *Abouth the museum.*(Şubat, 2013). http://old.kpfu.ru/mlz/eng/.

Muraoka, Y. ve Kihara, K. (1997). The temperature dependence of the crystal structure of berlinite, a quartz-type form of $AlPO_4$. *Physics and Chemistry of Minerals.* 24,243-253

Nordion. (2011). *The history of food irradiation*. (Ağustos,2012). http://www.nordion.com/documents/the-history-of-food-irradiation.pdf.

Olson, D. G. (1995). *Irradiation Processing. In E. A. Murano (ed.), Food irradiation*. Ames: Iowa state University Press.

Özpek, G. B. (2011). *Lüminesans tarihlendirmede eşdeğer dozu etkileyen parametreler.* Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Raffi, J., Yordanov, N. D., Chabane, S., Douifi, L., Gancheva, V. ve Ivanova, S. (2000). Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence. *Spectrochimica Acta Part(A)* 56, 409-416

Raffi, J. ve Stocker, P. (1996). Electron paramagnetic resonance detection of irradiated foodstuffs. *Applied Magnetic Resonance.* 10,357-373.

Raffi, J. ve Agnel, J. L. (1989). Electron spin resonance identification of irradiated fruits**.** *Radiation Physics and Chemistry.* 34 891-894.

Randall, J. T. ve Wilkins, M. H. F. (1945). Phosporescence and electron traps, *Proceedings of the Royal Society. London,*184,366-407.

Saifutdinov, R. G., Larina, L. I., Vakul'skaya, T. I. ve Voronkov, M. G. (2002). *Electron paramagnetic resonance in biochemistry and medicine*. New York, Kluwer Academic Publishers.

Tepe Çam, S. ve Engin, B. (2010). Identification of irradiated sage tea (Salvia officinalis L.) by ESR spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry*. 79,540-544.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. (1999). *Gıda ışınlama yönetmeliği*. (Mayıs, 2012). http://www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks/gida_isinlama.html.

Ukai, M. ve Shimoyama, Y. (2003). An electron spin resonance study of radical decay in γ-ray irradiated pepper by thermal treatments. *Applied Magnetic Resonance*. 24, 1-11

Wilkinson, V. M. ve Gould, G. W. (1996). *Food irradiation: A reference guide.* Oxford Press: Butterworth-Heinemann.

Woods, R.J. ve Pikaev, A. K. (1994). *Raiation: Sources and characteristics. In applied radiation chemistry: Radiation processing.* New York: Wiley.

Yamaoki, R., Kimura, S. ve Ohta, M. (2008). Free radical kinetics on irradiated fennel. *Radiation Physics and Chemistry*. 77,1057-1061

Yordanov, N. D. ve Aleksieva, K. (2004). X – and Q – band EPR studies on fine powders of irradiated plants. New approach for detection of their radiation history by using Q – band EPR spectrometry. *Radiation Physics and Chemistry*. 69, 59-64

Yordanov, N. D., Aleksieva, K. ve Mansour, I. (2004). Improvement of the ESR detection of irradiated dry plants using micrawave saturation and thermal treatment. *Radiation Physics and Chemistry*. 73,55-60.

Yordanov, N. D. ve Gancheva, V. (2000). A new approach for extension of the identification period of irradiated cellulose-containing foodstuffs by EPR spectroscopy. *Applied Radiation and Isotopes.* 52, 195-198

Yordanov, N. D., Lagunov, O. ve Dimov, K. (2009). EPR spectra induced by gamma-irradiation of some dry medical herbs. *Radiation Physics and Chemistry*. 78, 277-280