

**γ -IŞINLARIYLA IŞINLANMIŞ SAÇ VE TIRNAĞIN
ELEKTRON SPİN REZONANS İLE
İNCELENMESİ**

**ELECTRON SPIN RESONANCE STUDY OF γ -IRRADIATED
HAIR AND NAILS**

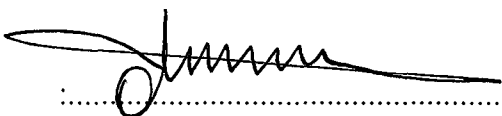
Şeyda PEMBEGÜL

**Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Fizik Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.**


55409

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİM DALI'nda BİLİM UZMANLIĞI
TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....


Prof. Dr. Turan ÖZBEY

Üye :.....


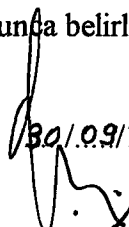
Prof. Dr. Mustafa KORKMAZ

Üye :.....


Doç. Dr. H. Yılmaz KAPTAN

ONAY

Bu tez/...../1996 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunda belirlenen yukarıdaki jüri
üyeleri tarafından kabul edilmiştir.


30/09/1996

Prof. Dr. Gültekin GÜNAY

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖZET

Bu çalışmada, saç ve tırnak örneklerinde ışınlama ve mekanik etkiyle oluşan radikallerin özellikleri Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Çok sayıda gönüllüden alınan değişik renklerdeki saç örnekleri için kaydedilen ESR spektrumlarından, saç örneklerinin çizgi şiddetleri ve spektroskopik yarıлма çarpanı g değerlerinin saçın rengi ile ilişkili olduğu görülmüştür. Saç örneklerinde tepeden tepeye çizgi genişliğinin $\Delta H_{pp} \cong 4.7$ G olduğu, g değerinin ise saç rengine bağlı olarak, açık renk saçlarda 2.0037-2.0041, koyu renk saçlarda 2.0040-2.0043 ve kızıl renk saçta 2.0050-2.0052 şeklinde değiştiği gözlenmiştir. Aynı zamanda, koyu renk saçların spektrumlarının açık renk saçlardan daha şiddetli olduğu görülmüştür. Tırnak örneklerinin çizgi genişliği $\Delta H_{pp} \cong 4.5$ G, spektroskopik yarıлма çarpanı ise $g \cong 2.0040$ olarak bulunmuştur.

Değişik saç ve tırnak örnekleri UV ve γ -kaynakları (^{60}Co) ile ışınlanmış ve ışınlanma sonucu oluşan radikallerin zamanla sönümleri incelenmiştir. Saç örnekleri için ayrıca güneş etkisi de incelenmiştir. Saç ve tırnak örneklerinin kesilmesi şeklinde uygulanan mekanik etki ile, oluşan radikallerin özellikleri ve zamana bağımlılıkları araştırılmıştır. Mekanik etki ile tırnak örneğinde gözlenen 3 çizgi için, bozunma sabitleri düşük alandan yüksek alana doğru sırasıyla, $6.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ve $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Örneklerin spektrumları aynı zamanda, sıvı azot sıcaklığı ve 300-470K yüksek sıcaklık aralığında da kaydedilmiştir. Saç örneği için, 300K→470K sıcaklık aralığında çizgi şiddetinde artış gözlenmiş, 470K'den tekrar 300K sıcaklık değerine inilirken ise çizgi şiddeti sabit kalmıştır. DSC tekniği ile elde edilen veriler de kullanılarak, örnek şiddetlerindeki bu değişimin yapıdaki su miktarı ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Değişik sıcaklıklarda tırnak örneği için elde edilen veriler kullanılarak tırnak radikallerinin sönüm aktivasyon enerjisi 15.4 kcal/mol olarak bulunmuştur.

Tırnak örneğinin ESR spektrumları için, oda sıcaklığında ve sıvı azot sıcaklığında benzetişim çalışmaları yapılmıştır.

15-40 Gy doz aralığında yapılan ışınlama çalışmalarında, saç örnekleri için çizgisel bir doz-cevap eğrisi gözlenmiştir. Tırnak örneğinde ışınlamadan sonra gözlenen geniş ve iyi çözünmemiş ESR spektrumları sonucunda ise, tırnak örneği için uygun bir doz-cevap eğrisi elde edilememiştir.

Bu sonuçlar ışığında, saç ve tırnak örneklerinin dozimetre malzemesi olup olmadığı tartışılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: ESR \ SAÇ \ TIRNAK \ IŞINLAMA \ DOZİMETRE

ABSTRACT

In this work, the properties of radicals produced in human hair and fingernail by irradiation and mechanical degradation have been investigated by using Electron Spin Resonance (ESR) technique.

From the recorded ESR spectra of hair samples collected from a large number of volunteers showed that the signal intensities and the spectroscopic splitting factors g , determined from recorded spectra were color dependent. The peak to peak width for hair samples are found to be $\Delta H_{pp} \cong 4.7$ G and the g -factors for different colors of hair vary for fair hair in the range of 2.0037-2.0041, for dark hair 2.0040-2.0043 and for red hair 2.0050-2.0052. Also, dark hairs show greater signal intensity from fair hairs. Nail samples were observed to have spectroscopic splitting factor $g \cong 2.0040$ and peak to peak width $\Delta H_{pp} \cong 4.5$ G.

Different hair and nail samples were irradiated by using UV and γ - sources (^{60}Co) and the time dependence of decaying of the radicals produced by irradiation have been investigated. The effect of sun was also examined for hair samples. By cutting the hair and the nail samples, the effect of mechanical degradation due to cutting on properties and time variation of the radicals were examined. The decay constants for the 3 lines observed in the nail sample spectra after mechanical degradation, were determined to be $6.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectively for low, central and high fields.

Spectra of samples were also recorded at liquid nitrogen (77 K) and in the high temperatures 300-470 K. In 300-470 K temperature range, the signal intensities for hair samples were found to increased. When the temperature was decreased from 470 K back to 300 K, signal intensity of the hair sample remained constant. By also using the data recorded from DSC technique, it was decided that the variation in the line intensities of the samples, were related to the water content found in the structure. Activation energy for nail samples were determined to be 15.4 kcal/mol by using variable temperature data for nail samples.

At room and liquid nitrogen temperature, the simulation procedure has been carried out for nail sample.

Upon irradiation of the samples in 15-40 Gy dose ranges, hair samples showed a linear dose-response curve. As for fingernail samples, due to the fact that they show a broad and non resolved ESR spectra, it was not possible to get a appropriate dose-response curve for these samples.

Upon these results, a discussion was made whether nail and hair samples could be used as dosimetric material or not.

KEY WORDS: ESR \ HAIR \ NAIL \ IRRADIATION \ DOSIMETRY

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve her konuda desteğini gördüğüm tez yöneticim **Sayın Prof. Dr. Turan ÖZBEY'e**,

Çalışmamın her aşamasında bilimsel ve manevi katkılarından yararlanma fırsatı bulduğum Prof. Dr. Mustafa KORKMAZ'a,

Dostlukları, içten ilgileri ve destekleri için sevgili arkadaşlarım Nevin SEYLAN SÜLEYMANOĞLU, Nuray HORASAN, Serpil ERASLAN, Leyla TATAR, Canan TETİK, Ülkü ULUSOY, Mustafa POLAT, Ertan ŞAHİN ve A.Oral SALMAN'a,

Örneklerin ışınlanmasında yardımlarını esirgemeyen H.Ü. Kimya Bölümü Araştırma Görevlilerinden, Pınar AKKAŞ, Hülya SAVAŞ, Nursel PEKEL ve Ömer KANTOĞLU'na,

Eşine zor rastlanır türden sevgileri, destekleri ve inançları için **aileme**, özellikle her zaman yanımda olan sevgili kardeşim Şule PEMBEGÜL'e,

Saç ve tırnak örneklerinin temininde yardımlarını esirgemeyen bütün arkadaşlarıma,

teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
2.TEMEL KAVRAMLAR	4
2.1.Elektron Spin Rezonans (ESR)	4
2.1.1.Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	5
2.1.2.Spin Hamiltoniyeni	5
2.1.3.Durulma Mekanizmaları	6
2.2.Polimerler ve Biyopolimerler	6
2.2.1.Polimerler ve Biyopolimerlerin Genel Tanımı	6
2.2.1.1.Polimerler	6
2.2.1.2.Biyopolimerler	7
2.2.2.Işınlamanın Polimerler ve Biyopolimerler Üzerine Etkisi	8
2.2.3. Mekanik Etkinin Polimerler ve Biyopolimerler Üzerine Etkisi	8
2.2.4. Polimerlerde ve Biyopolimerlerde Isıl Geçişler	9
2.2.4.1.Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	10
2.3.Proteinler ve Protein Yapı Türleri	11
2.3.1.Keratin	15
2.3.1.1. α -Keratinler	15
2.3.1.2. β -Keratinler	16
2.3.2.Melanin	17

2.4. Saç ve Tırnak	19
2.4.1.Saç	19
2.4.2.Tırnak	24
2.5.Dozimetre ve Dozimetre Türleri	25
2.5.1.Biyolojik Dozimetreler	26
2.5.2.Saç ve Tırnak Dozimetreleri	33
2.6.ESR Tekniğinin Doz Ölçümünde Kullanılması	34
2.7.ESR Tekniğinin Radikal Analizinde Kullanılması	35
3.DENEYİN YAPILIŞI	36
3.1.Saç ve Tırnakların Temin Edilmesi ve Örneklerin Hazırlanması	36
3.2. Saç ve Tırnak Örneklerinin Işınlanması	36
3.3.Saç ve Tırnak Örneklerinde Mekanik Etki İncelemesi	37
3.4.ESR Spektrometresi	37
4.DENEYSEL BULGULAR	40
4.1. Saç ve Tırnak Örneklerinin Fon Spektrumları	40
4.1.1.Saç Örneğinin Fon Spektrumu	40
4.1.2.Tırnak Örneğinin Fon Spektrumu	42
4.2.İşinlama Çalışmaları	43
4.2.1.İşinlanan Saç Örnekleri	43
4.2.1.1.Güneş Işığına Tutulan Saç Örnekleri ve Zaman İncelemesi	43
4.2.1.2.UV Işınları ile İşinlanan Saç Örnekleri ve Zaman İncelemesi	44
4.2.1.3.Gamma Işınları ile İşinlanan Saç Örnekleri ve Zaman İncelemesi	48
4.2.2.İşinlanan Tırnak Örnekleri	52
4.2.2.1.UV Işınları ile İşinlanan Tırnak Örnekleri ve Zaman İncelemesi	52
4.2.2.2.Gamma Işınları ile İşinlanan Tırnak Örnekleri ve Zaman İncelemesi	53

4.3.Mekanik Etki İncelemeleri	54
4.3.1.Saç Örneklerinde Mekanik Etki İncelemesi	54
4.3.1.1.Zaman İncelemesi	54
4.3.1.2.Sıcaklık İncelemesi	54
4.3.1.3.Saç Örneklerinin DSC Yöntemi ile İncelenmesi	56
4.3.2.Tırnak Örneklerinde Mekanik Etki İncelemesi	58
4.3.2.1.Zaman İncelemesi	59
4.3.2.1.1. Tırnak Örneğinin Bozunma Kinetiği	61
4.3.2.2.Sıcaklık İncelemesi	61
4.3.2.2.1.Tırnakta Radikallerin Sönüm Aktivasyon Enerjisi	66
4.4.Yıkamanın Saç ve Tırnak Örnekleri Üzerine Etkisi	67
4.4.1.Yıkamanın Saç Örneği Üzerine Etkisi	67
4.4.2.Yıkamanın Tırnak Örneği Üzerine Etkisi	68
5.BENZETİŞİM ÇALIŞMALARI	69
5.1.Tırnak İçin Önerilen Kökçe Türleri	69
5.1.1.Oda Sıcaklığında Kaydedilen Spektrumların Benzetişimi	70
5.1.2.Sıvı Azot Sıcaklığında Kaydedilen Spektrumların Benzetişimi	71
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
7.KAYNAKLAR DİZİNİ	79
EKLER	
EK1. RADYASYONUN İNSANA ETKİSİ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ESR	Elektron Spin Rezonans
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
UV	Ultra Violet (Mor Ötesi)
MD	Mikro Dalga
γ	Gamma Işını
β	Bohr Magnetonu
g	Spektroskopik Yarıлма Çarpanı
ΔH_{pp}	Tepeden Tepeye Çizgi Genişliği
A	Aşırı İnce Yapı Sabiti
k	Bozunma Sabiti
k_B	Boltzmann Sabiti
H_0	Örneğin Rezonans Alanı
H_s	Standardın Rezonans Alanı
I_0	Örneğin Çizgi Şiddeti
I_s	Standardın Çizgi Şiddeti

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polimerlerin değişim türlerini gösteren DSC eğrisi (Yıldız ve Genç, 1993)	11
2.2. α -Heliks yapısı (Alberts et al., 1989; Gözükara, 1989)	13
2.3 β -plaka tabakalı yapı (Gözükara, 1989)	13
2.4. (a) Sistein (b) Sistin (disistein) aminoasitleri (Weinberg, 1968)	16
2.5. Saç follikülünün boyuna kesiti (Duran, 1990)	20
2.6. Saç telinin yapısı (Mathews, 1990)	22
2.7. Tırnağın Yapısı (Rich, 1992)	25
2.8. Alaninin ESR spektrumu (Aydın, 1994)	28
2.9. Şeker örneğinin ESR spektrumu (a)Işınlanmamış granüller halinde (Nakajima and Otsuki, 1990) (b)Işınlanmamış glukoz (c) 1 Gy'lik dozda ışınlanmış glukoz (Trivedi and Greenstock, 1993)	29
2.10. Kemik örneğinin ESR spektrumu (a)Işınlanmamış (b)50 kGy'lik dozda ışınlanmış (Desrosiers, 1985)	30
2.11. Diş örneğinin ESR spektrumu (a) Işınlanmamış (b) 90Gy'lik dozda ışınlanmış (Oduwole et al., 1993) (c)1 dakika in vitro ışınlanmış (Brady et al., 1968)	31
2.12. Çeşitli malzemelerin ESR spektrumları (a)Deri, (b)Kibrit Çöpü, (c)Tütün, (d)Pamuk, (e)Kredi Kartı, (f) Sıvı azot sıcaklığında (77K) yün	32
4.1. Saç örneklerinin fon spektrumları (-)Koyu kahverengi (.) Sarı	40
4.2. Kızıl saç fon spektrumu	41
4.3. Saç örneğinde ESR sinyal şiddetinin saç teli sayısına (kütle) bağımlılığı	42
4.4. Tırnak örneği fon spektrumu	43

4.5. Güneş ışığına tutulmuş açık kahverengi saç ve siyah sakal örneklerinin spektrumları	43
4.6. Değişik saç örnekleri için UV ışınlama süresine bağlı şiddet değişimi	45
4.7. UV ışınlanmış değişik renklerdeki saç örneklerinde şiddetin zamanla değişimi (uzun zaman)	45
4.8. UV ışınlanmış değişik renklerdeki saç örneklerinde şiddetin zamanla değişimi (kısa zaman)	46
4.9. UV ışınlanmış değişik renk saç örneklerinin $t/(I_0-I)$, t değişimi	48
4.10. 3 Gy'lik dozda ışınlanmış değişik renk saç örneklerinde şiddetin zamanla değişimi (uzun zaman)	49
4.11. 3 Gy'lik dozda ışınlanmış değişik renk saç örneklerinde şiddetin zamanla değişimi (kısa zaman)	49
4.12. Koyu kahverengi saç örneğinin 15-40 Gy doz aralığında doz-cevap eğrisi	50
4.13. 1.33 kGy'lik dozda ışınlanmış açık kahverengi saç örneğinde sinyal şiddetinin zamanla değişimi	51
4.14. 1.33 kGy'lik dozda ışınlanmış açık kahverengi saç örneğinde $t/(I_0-I)$, t değişimi	51
4.15. 11.5 kGy'lik dozda ışınlanan koyu ve açık kahverengi saç örneklerinde sinyal şiddetlerinin zamanla değişimi	52
4.16. Tırnakta UV ışınlama süresine bağlı şiddet değişimi	53
4.17. Açık kahverengi ve koyu kahverengi saç örneklerinde şiddetin sıcaklıkla değişimi	55
4.18. Koyu kahverengi saç örneği için DSC eğrisi	56
4.19. Kesilen tırnak örneğinin oda sıcaklığındaki spektrumu	58
4.20. Tırnak örneğinin kesildikten (a) 5 dakika ve (b) 25 dakika sonraki oda sıcaklığı spektrumları	59

4.21. Kesilmiş tırnak örneğinin 3. çizgisinde gözlenen yarılmanın sinyal şiddetinin zamanla değişimi	60
4.22. Kesilen tırnak örneklerinin 1., 2. ve 3. çizgi şiddetlerinin zamanla değişimi	60
4.23. Kesilen tırnak örneği için $t / (I_0 - I)$, t değişimi	61
4.24. Tırnakta 3. çizginin sinyal şiddetinin 323K, 333K ve 348K sıcaklık değerleri için zamanla değişimi	62
4.25. Tırnak örneğinin 3. çizgisinin 350–410K sıcaklık aralığındaki şiddet değişimi	63
4.26. Tırnak örnekleri için 300, 320, 340 ve 360K sıcaklık değerlerinde zaman incelemesi	64
4.27. 300, 320, 340 ve 360K sıcaklık değerlerindeki zaman incelemeleri için $t/(I_0 - I)$, t değişimi	64
4.28. Tırnak örneklerinin 100–470 K sıcaklık aralığındaki şiddet değişimi	65
4.29. Sıvı azot sıcaklığında (77K) tırnak örneği spektrumu	65
4.30. Tırnak örneği için $\ln k$, $1/T$ değişimi	66
4.31. Değişik çözücülerde yıkanan saç örnekleri için çizgi şiddetlerinin zamanla değişimi	67
4.32. Değişik çözücülerle yıkanan tırnak örneklerinin 3. çizgileri için şiddetin zamanla değişimi	68
5.1. Mekanik etkiden sonra oda sıcaklığında kaydedilen tırnak örneği spektrumunun benzetişimi	70
5.2. Mekanik etkiden sonra sıvı azot sıcaklığında (77K) kaydedilen tırnak örneği spektrumunun benzetişimi	71

ÇİZELGELER DİZİNİ**Çizelge****Sayfa**

4.1. Yaklaşık 50 kişiden alınan değişik renk ve kalınlıklardaki saç örneklerinin bağıl şiddetleri

41

1.GİRİŞ

Sağlık kuruluşlarında, besin ve sterilizasyon birimlerinde, nükleer santrallerde, askeri ve sanayi alanda radyasyonun etkin olarak kullanılıyor olması, günümüzde radyasyonu daha iyi tanıyıp, uygun korunma yolları aramamıza neden olmaktadır.

Kaza sonucu soğurulan radyasyonun duyarlı bir şekilde ölçülmesi, insan sağlığı açısından çok önemlidir. Radyasyona maruz kalan kişilere uygulanacak en uygun tıbbi tedavi yöntemi, soğurulan doz miktarının duyarlı bir şekilde belirlenmesine bağlıdır. Bu nedenle, olası radyasyon kazalarında kişiler tarafından soğurulan dozu belirleyebilecek ve uygun tedavi yöntemine yönlendirebilecek, dünya genelinde kullanıma açık **biyolojik dozimetre** arayışı, son yılların yoğun çalışılan konularından birisi haline gelmiştir. Aranılan biyolojik dozimetrenin, farklı radyasyon çeşitleri ve doz değerlerinde doğru ve hassas sonuç verebilmesi gerekmektedir.

Günümüzde, iyonlaştırıcı radyasyon kazasına maruz kalan bir bireyin, üzerinde bilinen türden bir dozimetre taşıması özel halinin dışında, ne miktarda radyasyon soğurduğunu belirlemek mümkün değildir (Kundyski et al.,1994). Kaza esnasında, kişisel olarak her bireyin dozimetre ekipmanları ile donatılması mümkün olamayacağından, soğurulan dozun belirlenmesinde kullanılacak farklı alternatiflere gidilmektedir. Radyasyon kazalarında, kazazedeler üzerinde bulunan bazı dozimetreler (film dozimetresi vb.), yüksek doz değerlerinde güvenilir sonuç vermezken, bazıları da soğurulan radyasyon çeşidine uygun olmamakta ve böylece soğurulan doz miktarını belirletememektedir (Nakajima, 1982; Sangstuen et al., 1983; Dalgarno and McClymont, 1989).

Doz ölçümünde biyolojik metotların önemi, Hiroşima ve Nagasaki'den sonra, Çernobil ve Golan' da ve birçok ülkenin enerji ve teknoloji enstitülerinde (Norveç, Brezilya, Japonya, San Salvador vb.) meydana gelen radyasyon kazaları sonucu daha iyi anlaşılmıştır. Radyasyonun biyolojik yapılar üzerine etkisi farklı olduğundan, biyolojik yapıların soğurduğu radyasyon miktarını belirlemek için biyolojik dozimetreler gerekmektedir (Müller and Streffer, 1991). Kesin bir doz tayini yapabilmek için biyolojik ve fiziksel dozimetreler bir arada ve birbirlerini bütünleyici olarak kullanılmalıdır.

Bu çalışmada, olası radyasyon kazalarında, kazazedelerden doz tayini yapabilmek için ağrısız, basit ve hızlı şekilde alınabilecek, her insanın üzerinde doğal olarak üzerinde taşıdığı saç ve tırnak örneklerinin yapısal özellikleri incelenmiş ve biyolojik dozimetre olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. İncelemeler, **Elektron Spin Rezonans (ESR)** tekniği ile yapılmıştır.

Radyasyonun birey üzerinde moleküler düzeyde yarattığı değişimleri, ESR ile belirlemek mümkündür. Radyasyonun oluşturduğu etkiler, ESR tekniğinin yanısıra, biyolojik yöntemlerden biyokimyasal indikatörlerle, kromozom sayısının, kromozom yoğunluğunun ve mikroçekirdek sayısının ölçülmesi ile de belirlenebilir. Bu yöntemlerden, en güvenilir sonuç vereni ve yaygın kullanıma sahip olanı ise ESR tekniğidir (Müller and Steffer, 1991). ESR tekniğinin dışındaki bu yöntemlerin çoğunda, kazazededen radyasyon etkisi incelenmek üzere alınan örnekler, bireyin genel sağlık durumu, stres, beslenme gibi özelliklerine daha çok bağlı olduğundan, elde edilen sonuçlar genelleştirilememektedir. Bu tekniklerin çoğunda ışınlama sonrası görülen değişimler çok çabuk kaybolur ve ancak pek azıyla kısmi vücut incelemesi yapılabilir. Yapılan çalışmaların kısıtlı ve elde edilen verilerin büyük çoğunluğunun hayvanlar üzerinde denenmiş olması, bu yöntemlerin dezavantajlarından biridir. Bu yöntemlerde, genellikle düşük doz değerleri için güvenilir ve hassas doz bağımlılığı bulunurken, ~5 Gy ve daha yüksek doz değerlerinde hata oranı artar. Sıralanan bu nedenlerden dolayı, dozimetre çalışmalarında daha çok, biyolojik çeşitliliğin olmadığı fiziksel teknikler tercih edilmektedir (Dalgarno and McClymont, 1989; Nakajima, 1989; Müller and Steffer, 1991).

ESR tekniğinin yanısıra, doz belirleme işleminde kullanılacak **kemikolüminesans** ve **termolüminesans** gibi biyolojik olmayan farklı teknikler de mevcuttur. Ancak, analizler esnasında kemikolüminesans tekniğinde çözünürlüğün değişimi, termolüminesans tekniğinde ise madde kaybı yüzünden örnekler tahrip olmakta ve ölçümlerin tekrarlanabilirliği ortadan kalkmaktadır. Hiroşima ve Nagasaki'ye atılan atom bombalarının etkilerinin termolüminesans tekniği ile çatı kiremitleri kullanılarak incelendiği bir çalışmada, çatı kiremitlerinin saf ve homojen olmaması termolüminesans yönteminden doğru cevap alınmamasına neden olmuştur. (Dalgarno and McClymont, 1989; Ettinger, 1989; Nakajima, 1989; Ikeya, 1993).

ESR tekniği, ölçümler esnasında örneği tahrip etmemesi, veri analizinin hızlı ve hassas olması, kaydedilen sinyal şiddetinin soğurulan doz ile çizgisel bir değişim göstermesi vb. özellikleri nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. Tırnak örneği kullanılarak, ESR spektrometrelerinin Q ve X bantlarının duyarlılıklarının karşılaştırıldığı bir çalışmada, X-bant ESR spektrometresinin daha duyarlı sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Symons et al., 1995).

ESR tekniği kullanılarak biyolojik dozimetreye uygunluğu araştırılan malzemeler, olası bir radyasyon kazası esnasında, çevrede bulunma ihtimali yüksek olan maddelerden, kazazedelerin üstünde veya evlerinde bulunması muhtemel eşya, şekerleme ve ilaç türlerinden seçilmektedir. Bu şekilde incelenen örneklerden bazıları, saç, tırnak, yün, şeker ve şekerleme, sakız, sigara tütünü, sigara filtresi, kredi kartı, deri düğme, plastik düğme, sedef düğme, kibrit çöpü, eski gazete, kağıt, tuz, tahta, Japon sedir ağacı, kurşun kalem, fildişi, yumurta kabuğu, kehribar, keten, pamuk ve genel kullanımı fazla olan ilaç türleridir (Brady et al., 1968; Nakajima, 1982; Sagstuen et al., 1983; Chandra and Symons, 1987; Barthe et al., 1989; Dalgarno and McClymont, 1989; Regulla and Deffner, 1989; Oduwole et al., 1993; Symons et al., 1995).

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1. Elektron Spin Rezonans (ESR)

Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi, magnetik alan içerisindeki bir paramagnetik örneğin, mikrodalga enerjisi soğurması yolu ile, örnek içindeki çiftlenimsiz elektronların dedeksiyonunu sağlayan bir spektroskopik yöntemdir.

Serbest radikaller, biradikaller, katı maddeler ve yarı iletkenlerdeki hasar merkezleri, kristal safsızlıkları, bazı geçiş elementi iyonları ve nadir toprak elementleri, ESR tekniği ile incelenebilirler (Swartz, et al., 1972).

Spin açısal momentum vektörü S olan çiftlenimsiz bir elektronun μ magnetik momenti

$$\mu = -g\beta S \quad (2.1)$$

ifadesi ile verilir. Bağlıda geçen; g spektroskopik yarıma çarpanı, β ise Bohr magnetonudur. Magnetik momenti μ olan çiftlenimsiz bir elektronun H_0 durgun magnetik alanında bulunması sonucu sistemin Hamiltoniyeni,

$$H = -\mu \cdot H_0 \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Zeeman terimi olarak da bilinen bu ifade, H_0 magnetik alanının z eksenine doğrultusunda uygulanması durumunda,

$$H = g\beta H_0 S_z$$

şekline dönüşür (Poole and Farach, 1972). Elektron için $S_z \pm 1/2$ değerini aldığından bir serbest elektronun öz enerji ifadeleri,

$$E_1 = 1/2 g\beta H_0$$

$$E_2 = -1/2 g\beta H_0$$

ile verilebilir. E_1 taban enerji düzeyinde bulunan bir elektronun, E_2 üst enerji düzeyine geçebilmesi için ΔE enerji farkına eşit bir mikrodalga (MD) enerjisi soğurması gerekir.

Soğurulan MD enerjisi ile ΔE enerji farkı arasındaki ilişki

$$h\nu_0 = \Delta E \quad (2.3)$$

rezonans koşulu olarak bilinir. Bağlıda geçen; h Planck değişmezi, ν ise MD frekansıdır. Bu eşitlik, E_1 ve E_2 enerjilerinin farkı alınarak,

$$h\nu_0 = g\beta H_0 \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Pratikte, rezonans koşulunun sağlanması, frekans veya dış magnetik alan değerlerinden birinin sabit tutularak diğerinin değiştirilmesi ile

gerçekleştirilebilir. ESR spektrometrelerinde genellikle, mikrodalga frekansı sabit tutulup, magnetik alan değiştirilir ve çözücülüğün arttırılması, gürültü düzeyinin düşürülmesi, v.b. nedenlerden dolayı soğurma eğrisinin birinci türevi çizdirilir. Soğurma eğrisinin altında kalan alan veya çizgi genişliğinin sabit olması durumunda birinci türev eğrisinin yüksekliği, örnekte bulunan çiftlenimsiz elektron sayısının bir ölçüsüdür (Poole, 1967). ESR spektroskopisinde, incelenen örneğin elektriksel, magnetik ve yapısal özellikleri hakkında bilgi veren **spektroskopik yarıma çarpanı** (g_s), standart örneğin spektroskopik yarıma çarpanı g_s temel alınarak,

$$g_s = g_s H_s / H_s \quad (2.5)$$

bağıntısı ile belirlenir. Bağıntıda geçen H_s standardın, H_s ise incelenen örneğin rezonans alan değerleridir.

2.1.1. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

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 magnetik momenti, dış magnetik alanın yanısıra çekirdek ve komşu çekirdeklerin oluşturduğu magnetik alanın da etkisinde kalır. Bu etkileşme sonucunda enerji düzeylerinde gözlenen yarılmalara, **aşırı ince yapı yarılmaları** denir. Aşırı ince yapı etkileşmesi, yönser ve yönsemez aşırı ince yapı etkileşmeleri olarak iki farklı grupta incelenir. Yönser aşırı ince yapı etkileşmesi, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden kaynaklanır ve dış magnetik alan ile çekirdek-elektron konum vektörü arasındaki açıya bağlıdır. Yönsemez aşırı ince yapı etkileşmesi (Fermi Değme Etkileşmesi) ise elektronun, çekirdek üzerindeki bulunma olasılığının bir ölçüsüdür (Wertz and Bolton, 1972).

2.1.2. Spin Hamiltoniyeni

Aşırı ince yapı etkileşmesinin de bulunması durumunda, sistemi niteleyen Hamiltoniyene uygun terimler eklenir ve ESR çizgi sayısında artış gözlenir. Diğer etkileşmelerin ihmal edildiği durum için Hamiltoniyen;

$$H = g\beta H.S + hAS.I \quad (2.6)$$

şeklinde verilebilir. Bağıntıda geçen A ; aşırı ince yapı sabiti olarak bilinir ve rezonans çizgileri arasındaki uzaklığın bir ölçüsüdür. I ise çekirdek spin operatörüdür. Çiftlenimsiz elektronun, çekirdek spin kuantum sayısı $I=1/2$ olan n tane özdeş protonla etkileşmesi durumunda $(2nI+1)$ tane rezonans çizgisi gözlenir. Bu çizgilerin sayı ve şiddet oranları Pascal üçgeni katsayılarıyla tanımlanırlar (Ranby and Rabek, 1977).

Spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerinden yararlanılarak bulunan spektroskopik yarıma çarpanı g , rezonans çizgileri arasındaki uzaklık ile belirlenen aşırı ince yapı sabiti A , spektrumda bulunan çizgi sayısı ve çizgi şiddet oranları kullanılarak, yapıda bulunan radikal türü belirlenebilir. ESR çizgi genişlikleri ise durulma mekanizmaları ile açıklanır.

2.1.3. Durulma Mekanizmaları

Gözlenen bir ESR çizgisinin genişliği ve çizgi şiddetinin zamanla değişimi, çiftlenimsiz elektronun içerisinde bulunduğu çevrenin bir yansımasıdır. Üzerine gönderilen mikrodalga enerjisi ile ısı denge durumu bozulan spin sistemi zamanla tekrar ısı 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 magnetik alanına paralel davranışını izler ve ısı denge durumuna gelebilmek için H_0 doğrultusundaki net mıknatıslanma vektörüne ulaşmaya çalışır. Spin-spin durulma zamanı ise, mıknatıslanma vektörünün H_0 magnetik alanına dik bileşenini izlemektedir ve ısı denge durumu için sıfır değerine ulaşmaya çalışmaktadır. Durulma zamanları, spektrum çizgilerinin genişliğini belirlemektedir (Wertz and Bolton, 1972; Apaydın, 1991)

2.2. Polimerler ve Biyopolimerler

2.2.1. Polimerlerin ve Biyopolimerlerin Genel Tanımı

2.2.1.1. Polimerler

Polimerler, monomer adı verilen, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler, monomer biriminden başlayarak, polimerizasyon

reaksiyonları olarak bilinen bir dizi reaksiyon sonucu elde edilirler. Oluşan polimer zincirindeki monomer sayısı **polimerleşme derecesini** vermektedir. Polimerlerin içerdiği monomer sayısı genellikle 10^5 veya daha fazladır. Molekül ağırlığı düşük olan (500-600) polimerlere **oligomer**, fazla olan ($\sim 10^6$) polimerlere ise **yüksek polimerler** ismi verilir. Polimerler, sentez yöntemlerine göre **basamaklı** (kondensasyon) **polimerler** ve **zincir** (katılma) **polimerleri** şeklinde iki grupta incelenir. Basamaklı polimerleşme, değişik sayıda yinelenen birim içeren moleküllerdeki fonksiyonel grupların birbirleri ile tepkimesi sonucu oluşur. Zincir polimerleşmesi ise, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer molekülüne girmeleri şeklinde olmaktadır. **Konfigürasyon**, bir molekülü oluşturan atomların kesin bir düzen içinde yerleşmesidir. Farklı gruplar, bir düzleme göre aynı tarafta ise bu konfigürasyon **cis** konfigürasyonu, farklı taraflarda ise **trans** konfigürasyonu olarak adlandırılır. **Konformasyon**, doymuş bileşiklerde karbon atomuna bağlı birimlerin bağ çevresinde dönebilme özelliğidir ve moleküllerde şekil değişiklikleri, ısıl hareketler veya herhangi bir dış etki sonucu oluşabilir. Polimer molekülü üzerinde karbon, oksijen, kükürt, hidrojen, halojenler, azot, fosfor, silisyum, v.b. atomlar kovalent bağlı olarak bulunurlar. Ana zincir üzerinde yalnızca iki veya daha fazla değerlikli atomlar bulunabileceğinden hidrojen ve halojenürler ana zincir üzerinde yer almazlar. Polimerler, termal, mekanik, fotokimyasal yollarla ve iyonlayıcı radyasyonla bozunabilirler.

Polimerleri, **doğal** ve **sentetik** olarak veya içerdikleri atom türüne bağlı olarak da sınıflandırmak mümkündür. Yapılarında başlıca karbon, hidrojen, azot, oksijen ve halojen atomu içeren polimerlere **organik polimerler**, ana zincirinde karbon atomu yerine periyodik cetveldeki 4. - 5. grup elementleri bulunduran polimerlere ise **inorganik polimerler** adı verilir. (Pişkin, 1987; Yenson, 1988; Baysal, 1994).

2.2.1.2. Biyopolimerler

Biyopolimerler, doğal polimerler grubuna girerler ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol oynarlar. Protein, nükleik asit (RNA, DNA) ve enzimler biyopolimer grubuna örnek olarak verilebilir. Biyopolimerler, tekrarlanan basit birimlerden meydana gelebileceği gibi, farklı tür birimlerin biraraya gelmesi sonucu da oluşabilirler. Biyopolimerlerin molekül ağırlıkları genellikle 10^6 'dan daha fazladır ve

sarmal şeklinde, kararlı konformasyonlara sahiptirler. Bu çalışmada incelenen saç ve tırnak örnekleri, α -keratin protein grubuna giren biyopolimerlerdir.

2.2.2. Işınlamanın Polimerler ve Biyopolimerler Üzerine Etkisi

Işınlama, polimer ve biyopolimer yapılarında bozulmalara neden olur. Gözlenen bozulmalar, kullanılan radyasyonun enerjisine, şiddetine, ışınlama süresine, maddenin yapısına ve deneysel koşullara bağlıdır. X ve γ -ışınları gibi yüksek enerjili radyasyon, polimer ve biyopolimerde ana zincirdeki kesilme ve yan bağlardaki kopmalar sonucu serbest radikal ve iyon oluşumuna gerçekleştirirken, bazı maddelerin yüksek sıcaklıklarda UV ışınlarına maruz bırakılması da, monomere kadar giden depolimerizasyona neden olur (Seylan, 1990). Maddenin radyasyon ile etkileşmesi sonucunda oluşan ara ürünler, farklı tepkimelerle yeni ürünler oluşturarak maddenin fiziksel ve kimyasal yapısında değişimler meydana getirebilir. Bu değişimler, büyük ölçüde maddeye ve ışınlama sonrası oluşan radikal türüne özgü olmaktadır. Işınlama etkisi ile polimer ve biyopolimerlerde oluşan serbest radikaller, polimer ve biyopolimerlerin ESR tekniği ile incelenmesine olanak verir. Bu çalışmada, saç ve tırnak örneklerine güneş ışığı, UV ve γ ışınlarının etkisi incelenmiştir.

2.2.3. Mekanik Etkinin Polimerler ve Biyopolimerler Üzerine Etkisi

Mekanik kuvvet etkisi sonucu, polimerlerin kristal yapıları ve kimyasal reaksiyonlarındaki değişimleri inceleyen bilim dalına **mekanokimya** ismi verilir. Kırma, kesme, koparma, germe, delme, öğütme gibi mekanik kuvvet etkileri, polimerlerin yapı ve düzenlerinde deformasyona neden olur. Polimer üzerinde mekanik etki sonucu oluşan bu değişimler, sıcaklık ve zamana da bağımlılık gösterir (Pişkin, 1987; Sohma, 1989; Tatar, 1994). Enerji kaynağının mekaniksel olduğu bu tür etkiler, polimerlerde **mekanoradikal** adı verilen serbest radikal oluşumlarına neden olurlar. Mekanoradikallerin oluşumu, polimerin yapısal özelliğine de bağlılık gösterir. Polimerlerde, mekanik etki yolu ile yeterli sayıda mekanoradikal oluşturmak mümkündür. Oluşan bu radikallerin polimer zincirindeki hareketleri için yüksek enerji gerektiğinden, mekanoradikaller dedekte edilebilecek kadar uzun süre kararlılıklarını korurlar. Diğer katı malzemeler bu özelliğe sahip olmadıklarından, polimerler dışında mekanoradikal oluşumu gözlenmez. Mekanoradikaller, kimyasal tepkimeye girebilir

ve monomerlerle karşılaştıklarında polimerizasyon reaksiyonlarının başlatıcısı olabilirler. Mekanik etki sonucu oluşan mekanoradikallerin ESR tekniği ile dedekte edilebilmesi mümkündür.

Biyopolimerik örnekler üzerinde yapılan ESR çalışmaları, mekanik etkinin örnekte serbest radikal oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Saç ve tırnak örnekleri üzerinde kesme sonucu kükürt merkezli radikaller oluşmaktadır (Ulbert, 1962; Chandra and Symons, 1987; Symons et al., 1995).

2.2.4. Polimerlerde ve Biyopolimerlerde Isıl Geçişler

Polimerlerin bir çoğu, kristal yapıda bulunan katı ile, vizkozitesi yüksek bir sıvının amorf bir karışımı şeklindedir. Kristallenme derecesi, moleküldeki yapı birimlerinin kristal düzenine kolayca girebilmesi ve polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır. Doğrusal bir polimer yeterince yüksek sıcaklıklarda, amorf, kauçuksu bir eriyik haline dönüşür. Bu sıcaklıklarda, zincirler birbirleri içine geçen yumak görünümündedir ve rastgele dönme ve bükülmeler şeklinde konformasyonlar yapar. Bir polimer soğutulduğunda, birbirinden tamamen ayrı iki farklı mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan birisi **kristalleşme**, diğeri ise **camsılaşmadır**. Polimer morfolojisine bağlı olarak, bazı tür polimerlerde kristalleşme, bazı türlerde ise camsılaşma ön plana çıkmaktadır. Polimerik bir maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, kristal erime sıcaklığı T_e ve camsı geçiş sıcaklığı T_g ile belirlenebilir. Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulduğunda T_e sıcaklığının biraz altındaki değerlerde kristalleşme başlar ve genellikle bir miktar amorf madde içeren polikristal türünde bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulacak olursa, polimerin çoğu kristalleşmeden T_e sıcaklığının altına inebilir. Bu sıcaklık değerinde, moleküllerin konformasyonları devam ettiğinden polimer sert değildir. Daha alçak sıcaklıklarda ise, moleküllerin hareketleri giderek yavaşlar ve camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında durur. T_g sıcaklığının alt ve üst değerlerinde, kristalleşmiş bir polimerin fiziksel özelliklerinde keskin farklılıklar görülmektedir. T_g sıcaklığında polimer, sert, kırılğan, camsı bir katıdır ve bu amorf yapı için polimer molekülündeki ısı Brownian hareketleri tamamen kısıtlanmış durumdadır. T_g değerinin altında, polikristal kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları

arasında kristaller yumuşak amorf bir ortam içerisinde bulunurlar. Bu sıcaklık aralığında madde, kırılmalıktan uzak, oldukça sağlam ve dayanıklı bir yapıdadır. T_e değeri, her zaman T_g sıcaklık değerinden daha büyüktür ve küçük molekül ağırlıklı bileşiklerden farklı olarak polimerlerde T_e sabit bir sıcaklık değildir. Kristallik derecesini artıran doğrusallık, simetri, moleküller arası şiddetli kuvvetler, v.b. etkiler, polimerin erime sıcaklığında artışa neden olur (Baysal, 1994). Camı geçiş sıcaklığında, hal geçişi eğrilerinde bükülmeler haricinde herhangi bir kesiklilik gözlenmez. Bu yüzden, camı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığında olduğu gibi bir faz geçişi olarak nitelendirilmez (Pişkin, 1987). Ancak, entalpinin sıcaklığa göre birinci türevi olan özgül ısının sıcaklıkla değişimi, camı geçiş sıcaklığında bir sıçrama yapar. Bu sıçramayı, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemi ile izlemek mümkündür.

Camı geçiş sıcaklığı polimerin molekül ağırlığının yükselmesine bağlı olarak önce artar ancak molekül ağırlığı 12000–40000 veya daha büyük değerlere ulaştığında sabit kalır. Camı geçiş sıcaklığı aynı zamanda, polimer yapısına, zincir esnekliğine ve moleküller arası etkileşme enerjisine de bağlıdır. Moleküler esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler ve polarite ile diğer ikincil kuvvetlerin artışı, polimerlerin T_g değerinde artışa neden olur. Benzer şekilde, biyopolimerler için de, camı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_e) gözlenmektedir. Ancak, polimerlerden farklı biyopolimerlerde, T_e ve T_g sıcaklıkları özellikle fibriler proteinlerinde çok yüksektir.

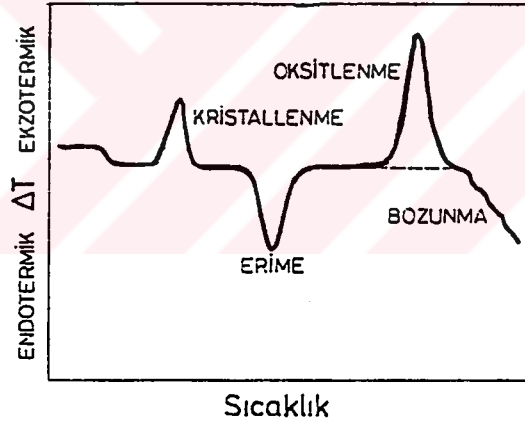
2.2.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Termal analiz, örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede soğurulan veya açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri kapsar.

Bu çalışmada, ESR tekniğinin yanısıra, H.Ü. Kimya Bölümünde bulunan DSC tekniği ile de saç örnekleri için termal analizler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Kesim 4.3.1.3'de verilmiştir.

DSC yönteminde, örnek ve standart malzemesi, birbirlerinden yalıtılmış ayrı kaplara yerleştirilir ve her iki kaba da aynı sıcaklık programı uygulanır. Termoçift yardımıyla örnek veya standart sıcaklıklarında okunan herhangi bir farklılığı ortadan kaldırmak

için, soğuk olan tarafa, sıcaklıklar eşitleninceye kadar ısısal enerji aktarılır. DSC termogramları, aktarılan bu ısısal enerjinin sıcaklığa bağlı olarak çizilen eğrileridir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı, örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. DSC eğrilerinde, gözlenen çizginin altında kalan alan tepkimede soğurulan veya açığa çıkan ısı ile, çizgi şiddeti ise tepkime hızı ile ilişkilidir. DSC, hem entalpi değişimine, hem de örnek ile standart arasındaki ısı kapasiteleri arasındaki farka çok duyarlı bir yöntemdir. Örnek veya standardın ısı kapasitelerinde oluşan bir değişim, taban çizgisinin yerdeğiştirmesi şeklinde kendini gösterir. Gerçek taban çizgisi ile aletin sıfır çizgisi arasındaki farkın, ısıtma hızına oranı, örnek ile standardın ısı kapasiteleri arasındaki farka (ΔC_p) eşittir. Düşük maliyet ve hızlı ölçüm olanağı sağlayan DSC yöntemi termal analizlerde sıkça kullanılan tekniklerdendir (Billmeyer, 1984; Yıldız ve Genç, 1993). Şekil 2.1.'de polimerin ısıtılması sonucu DSC tekniği ile gözlenen polimer türleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Polimerlerin değişim türlerini gösteren DSC eğrisi (Yıldız ve Genç, 1993)

2.3. Proteinler ve Protein Yapı Türleri

Vücudumuzda bulunan biyo moleküllerin en büyüklerinden olan proteinler, yaklaşık 20 farklı amino asit molekülünün büyük sayılarda birleşmeleri sonucu oluşurlar. Proteinleri, monomerleri farklı tür amino asitler olan biyopolimerler şeklinde de

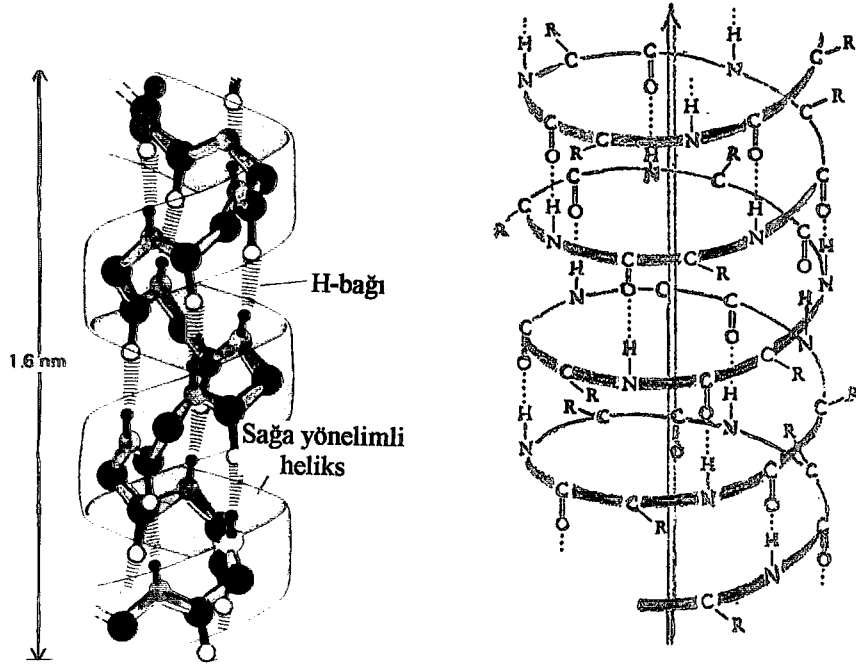
tanımlamak mümkündür. Amino asit monomerinde, aynı karbon atomuna bağlı olan bir karboksil grubu (COOH) ile, bir amino grubu (NH₂) bulunmaktadır. Bir protein molekülünde ise, 10⁴ - 10⁶ arasında değişen amino asit bulunur. Amino asit türlerinin hangi protein içerisinde, hangi oranda bulunacağı protein türü ile ilişkilidir. Proteinlerin yapı ve özellikleri de, proteindeki amino asitlerin diziliş sıralarına ve birbirleri ile olan etkileşimlerine bağlıdır. Bir amino asitin karboksil grubu karbon atomu ile bir başka amino asitin amino grubundaki azot atomu arasında **peptit bağı** oluşur. Bir peptit zincirinin sol ucunda serbest bir amino grubu, sağ ucunda ise serbest bir karboksil grubu bulunur. Proteinler; karbon, hidrojen, oksijen, azot, kükürt, ve bazen de fosfor elementlerini içerirler. Bu elementler, protein moleküllerinde oldukça dar sınırlar arasında değişen sabit yüzdeler halinde bulunurlar. Örneğin proteinlerde bulunan kükürt miktarı % 0.2-2.5 arasında değişir ve kükürt protein molekülü içerisinde, disülfür grubu (-S-S-), -HS tiyo grubu, veya tiyometil (CH₃-S-) grubu şekillerinde bulunabilir.

Proteinler; **birincil, sekonder, tersiyer ve kuartter** yapı türlerine sahiptirler. **Birincil yapı**; belli tür, sayı ve diziliş sırasındaki amino asitlerin peptit bağları ile bağlanarak bir polipeptit zinciri ortaya getirmesidir. Birincil yapının oluşumundan ve bozulmasından peptit bağları sorumludur.

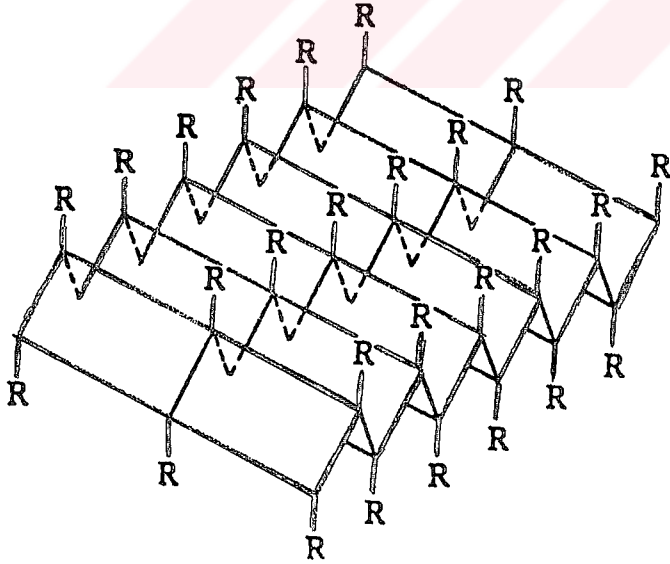
Proteinlerin **sekonder** yapısında, α -heliks, β -plaka tabakalı yapı ve tesadüfi kıvrımlı yapı olarak isimlendirilen üç temel yapı şekli bulunur. **α -Heliks yapısı**, en dayanıklı ve en az enerjiye gereksinim duyan çubuğa benzer bir yapıdır. Bu yapıda, polipeptit zinciri ana eksen etrafında kıvrılır, yan zincirler ise dışarıdan heliks kıvrımları boyunca devam ederler. İnsan saçının %20-30'u α -heliks yapısındadır (Milczarek et al., 1992). Şekil 2.2.'de α -heliks yapısı gösterilmiştir.

β -plaka tabakalı yapıda bulunan proteinler, gergin tabaka ve levhalar şeklindedir ve Şekil 2.3.'den de görüldüğü gibi R-uçları periyodik olarak düzlemin bir alt, bir de üst konumunda yer alır.

Tesadüfi Kıvrılma ve Bükülmelerde ise düzlemler arasında belirli bir düzen bulunmaz ve yapıda dayanıklılığı sağlayan hidrojen bağlarına rastlanmaz.



Şekil 2.2. α -Heliks yapısı (Alberts et al., 1989; Gözükara, 1989)



Şekil 2.3 β -plaka tabakalı yapısı (Gözükara, 1989)

Her protein molekülünde karakteristik olarak gözlenen üç boyutlu **tersiyer yapı**, fonksiyon yapabilen proteinlerde sekonder yapıya ek olarak, kıvrılma ve bükülmeler şeklinde oluşan konformasyonlar topluluğudur. Proteinler; peptit bağları, değişik amino asit grupları arasında oluşan hidrojen bağları, disülfür (-S-S-) bağları hidrofobik bağlar ve elektrostatik bağlar yardımıyla helezonlaşır ve üç boyutlu hale gelirler. Proteinler, tersiyer yapı özellikleri açısından **fibriler (lifsi) yapı** ve **globüler (küresel) yapı** olarak iki farklı grupta incelenir. Proteinler, farklı konformasyonlar için helezonlaşmış uzun zincirler halinde bulunarak fibriler yapıdaki molekülleri oluşturabilecekleri gibi, helezonlaşmış uzun zincirler kendi üzerlerine katlanarak globüler molekülleri de oluşturabilir. Tanım olarak fiberler, boyu çapının en az 100 katı olan, düzgün iplikçiklerdir. Fibriler yapıdaki proteinlerde çok sayıdaki polipeptit zinciri tek bir eksen üzerine sarılmış demetçikler halindedir. Fiberlerin en önemli özelliği, çekim kuvvetlerinin fazla olması sonucu, ısı, mekanik ve kimyasal dayanıklılıklarının yüksek olmasıdır. Fiberler, bağ dokusunun temel yapısal birimleridir ve destekleyici, koruyucu özellikleri ile globüler proteinlere oranla daha basit ve sağlamlardır. Suda ve seyreltik tuz çözeltilerinde çözünmezler. Fibriler proteinlerde dördüncü yapının oluşması söz konusu değildir. Fibriler proteinler, **keratin** ve **kollajen** olmak üzere iki farklı grupta incelenir. Keratin proteinleri, Kesim 2.3.1.'de ayrıntılı olarak incelenecektir. Fibriller proteinlerde saptanan genel özelliklere göre, α -keratin 5.1-5.4 Å, β -keratin ise 6.5-7.0 Å kimlik periyoduna sahiptir. **Saç, tırnak, deri, boynuz, adale miyozini, fibrinojen** gibi malzemelerde, α -keratin proteini bulunur. Globüler proteinler, polipeptit zincirinde küresel şekilde sıkıca katlanmalar gösteren kompakt yapılardır ve genellikle, hücrenin hareket eden, dinamik fonksiyon gören proteinleri olarak bilinirler. Suda çözünürlük ve fibriler proteinlerden farklı olarak kolayca bozunabilirler. Disülfid bağları, hidrojen bağları, ve iyonik bağlar, polar olmayan yan zincir etkileşimleri, elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleri, proteinlerin tersiyer yapılarını dayanıklı tutmakla görevlidirler. Protein molekülünde bulunan yan bağlar, protein molekülünün konformasyonunu yani üç boyutlu biçimlenimini belirlemede önemli rol oynarlar. Yapının dayanıklı kalmasını sağlayan en güçlü bağlardan birisi sisteinlerin arasında oluşan kükürt köprüleridir (Yenson, 1988; Murray et al., 1990). Etkileşim türlerinden birisi olan disülfid bağları, iki sistein amino asitinde bulunan kükürt atomlarının birbirine bağlanması sonucu oluşurlar.

Proteinlerin **kuarter** yapısı ise, tersiyer yapı kazanan iki veya daha fazla polipeptit zincirinin bir araya gelerek daha ileri bir yapısal organizasyona dönüşmesidir. Pek çok protein için fonksiyonel hale gelebilmek ancak bu şekilde mümkün olur. Monomerler, yüzeylerinde artı ve eksi yükler taşıdıklarından birbirlerine uyguladıkları çekim kuvveti, kovalent, iyonik ve polar olmayan bağlar proteinleri kuater yapıda tutmaya yardımcı olurlar (Holum, 1962; Martin, 1964; Pişkin, 1987; Yenson, 1988, Gözükar, 1989).

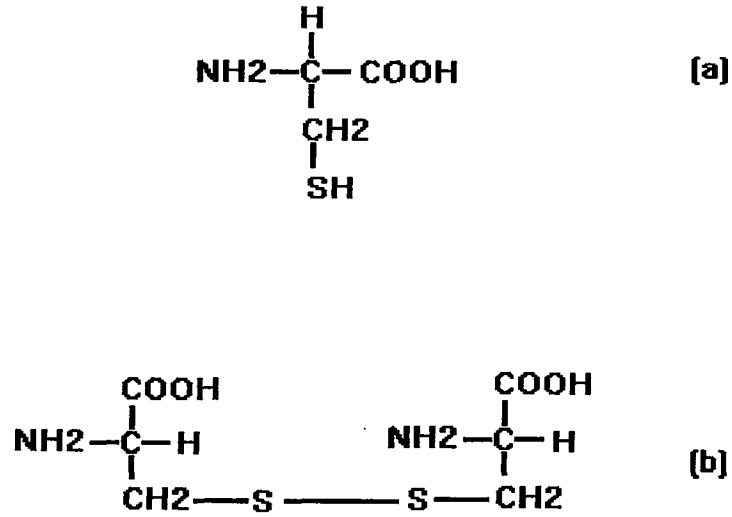
2.3.1.Keratin

Fibriler protein grubunda bulunan keratinler, amorf yapı ve kristal mikrofibril fazlarından oluşan birkaç proteinin biyopolimerik karışımıdır. Keratinleşme, amorf fazda disülfid çapraz bağlanmaları sonucu oluşur ve bu bağlar nedeniyle yapı oldukça dayanıklı hale gelir. Saç ve tırnak örneklerinde keratin proteini bulunmaktadır. Ayrıca, deri, tüy, yün, ipek, balık pulu, boynuz gibi maddeler de keratin içerirler. Su, keratinin bütünleyici yapı malzemesidir ve yaşanan bölgenin atmosferik nem oranına bağlı olarak keratin içerisinde belli bir oranda bulunur. Keratinde gözlenen ısı geçişler, keratinin içerdiği su miktarı ile sıkı ilişki içerisinde olduğundan, yapıda bulunan su keratinin kristal ve amorf fazlarını etkiler. Bunun nedeni, sıcaklık çalışmaları esnasında keratine bağlı suyun yapıdan çıkmasıdır (Milczarek et al.,1992). Keratinlerin belirleyici özellikleri, yüksek oranda kükürt içeren sistin amino asitleri açısından zengin olmalarıdır (Rajewsky and Redhart, 1962; Holum, 1962).

Keratinler, **sert keratinler** ve **yumuşak keratinler** olmak üzere iki farklı grupta incelenir. Saç ve tırnak örnekleri sert keratin grubuna örnektir. Saç ve tırnaktaki bulunan disülfid bağları oldukça sıkı yapıdadır ve çok dayanıklıdır. Sert keratinlerin yapılarında daha az miktarda lipit ve daha fazla miktarda kükürt bulunmaktadır (Bern, 1954; Yu et al., 1993). Keratinler, ayrıca **α -keratin** ve **β -keratin** olmak üzere iki farklı gruba da ayrılır.

2.3.1.1. α -Keratinler

α -Keratinler, α -heliks yapısında bulunan keratinlerdir (Kesim 2.3). Yapılarında yüksek miktarda sistin amino asiti bulundurulur. Sistin amino asiti, içerisinde kükürt bulunduran iki sistein amino asitinin birleşmesi ile oluşur (Şekil 2.4.)



Şekil 2.4. (a) Sistein (b) Sistin (disistein) aminoasitleri (Weinberg, 1968)

α -Keratinlerin yapılarında yüksek miktarda sistin bulunur. Sistin, α -keratinlerin tırnak, boynuz gibi çok sert ve çabuk kırılabilen yapılarda %22 oranında, deri, saç, yün gibi yumuşak ve bükülebilir yapılarda ise %10-14 oranında bulunmaktadır. α -Keratin yapısı oluşmadan önce, polipeptit zincirleri α -helezonlar oluşturarak ikincil yapıyı oluştururlar. α -Keratin yapısı için, α -sarmalındaki birçok polipeptit zinciri, bir halatta bulunan teller gibi birarada burularak tersiyer yapıyı oluştururlar. Peptit zincirlerinin dayanıklılığı, hidrojen bağları ve peptit bağlarının dışında kalan R uçlarındaki yan bağlanmalarla sağlanır. Yan bağlanmalardan en önemlisi, iki sistein arasında oluşan disülfid (-S-S-) bağlarıdır (Şekil 2.4.). α -Keratin yapılarında, heliksin bir tam dönüşü ile yapıya 3.6 amino asit eklenir ve her bir amino asitin yapıya katılması ile heliksin boyu 1.5Å oranında artar.

2.3.1.2. β -Keratinler

β -Keratinler, β -plaka tabakalı yapı şekillenimine sahip keratinlerdir. Bu keratinlerde polipeptit zincirleri yan yana uzanarak plaka tabakalı yapıyı oluşturur. β -Keratinler, α -keratinlerin tersine sistein ve sistin içermediklerinden yapılarında disülfid bağları bulunmaz. Küçük yan grupları bulunan glisin, alanin, serin gibi amino asit türleri

bakımından zengindirler. Kuştüyü keratini, fibroin, kuşların gaga, tırnak ve pençeleri, örümcek ağları, ipek kozaları, sürüngenlerin pulları, β -keratin türüne örnek oluştururlar. β -Keratin yapısı, α -keratinin molekül içi bir değişikliğe uğramış biçimindedir. α -Helezon yapısını tutan iç hidrojen köprülerinin kopması ile peptit zincirlerindeki gerilip uzamalarla α -keratinin yapısı β -keratin yapısına dönüşür. Bu şekilde kıvrımların dolanımının eksen üzerinde tuttuğu yer 6.5- 7.0Å değerine kadar ulaşır. α -Keratin, grubunda bulunan örneklere genellikle alkali ve ısı ile müdahale edildiğinde tersinir olacak şekilde uzayıp kısalmalar gerçekleşir. Normal saç keratini olan α -keratin, nem ve su buharı çekip ıslandığında, β -keratin yapısı gösterir. Kurduğunda ise, tekrar α -keratin yapısına döner. Bunun nedeni, β -keratin yapısında, R uçları arasındaki karşılıklı etkileşmenin fazla olması ile kırmalı tabakanın devamlılığını sürdürmemesidir. Saçın, nem ve kuruluk karşısında gösterdiği α -tip \rightarrow β -tip dönüşümü, saçın iki katına kadar uzayıp kısalmasına yol açar. β -plakalı yapıda, bütün peptit bağları çapraz bağlanmalara katıldığından, molekül oldukça dayanıklıdır (Martin, 1964; Yenson, 1988; Mathews, 1990).

2.3.2.Melanin

Melanin, saç ve deriye veren ve melanozom organellerinde sentezlenen, amorf ve heterojen polimerlerdir. Melanozomlar ise, melanoproteinler içerisinde depolanırlar. Canlı hücrelerde melanin, protein, fosfolipit ve metal iyonlarıyla kompleks oluşturacak şekilde yapılıdır. Melanin, **eumelanin** ve **pheomelanin** olmak üzere iki farklı grupta incelenir. Her iki melanin türü de bütün saç örneklerinde bulunur ancak, koyu renk saçlarda daha fazla eumelanin, açık renk saçlarda ise daha fazla pheomelanin bulunmaktadır. Eumelanin elips ve düzgün küçük çubuklar şeklinde, pheomelaninler ise, içlerinde küçük kabarcık ve beneklerin bulunduğu küresel granüller şeklindedirler. Eumelaninler, pheomelaninlerin aksine seyreltik alkalide çözünmezler. Kudynksi et al., (1994), siyah, sarı, ve kızıl saç renkleri için sırasıyla, eumelanin, pheomelanin, ve erythromelanin olmak üzere üç farklı melanin türü olduğunu ileri sürmektedir.

Biokimyasal reaksiyonlar sonucu biyolojik örneklerde oluşan birçok serbest radikaller kısa ömürlü iken, melaninde oluşan serbest radikaller yüksek kararlılık gösterir (Commoner, et al., 1954; Swartz et al., 1972). Melaninde örneğinde olduğu gibi

içerisinde fazla sayıda serbest radikal bulunduran yapılar, genellikle metabolik aktivite yönünden zengindirler. Melanozomlar aynı zamanda protein içerdiklerinden, melanozomlarla çok yüksek sıcaklıklarda inceleme yapmak uygun olmamaktadır (Borovansky and Hach, 1986;). Benzer şekilde, amino asitlerin çok yüksek dozlarla ışınlama işlemlerinde de termal etkiler çok önemli olmaktadır (Simmons, 1989).

6 farklı renk saç örneğinin incelendiği bir çalışmada, melanozomlar içerisinde saç rengine bağlı olarak 17 çeşit amino asit türü olduğu belirlenmiştir. Saç renginin koyulaşması ile birlikte, saçta bulunan melanin konsantrasyonunda artış gözlenir ve siyah renk dışındaki diğer saç örneklerinde, melaninde gözlenen bu artış melanozomda bulunan protein miktarında da artışa neden olur (Wiewiora and Buszman, 1992). Saç melanozomu üzerinde yapılan bir başka çalışma ise, koyu kahverengi ve siyah saç örneklerinde toplam ağırlığın %60 oranında melanin, % 12 oranında ise protein bulunduğunu göstermiştir (Borovansky and Duchon, 1974). Işınlama sonucu melaninde oluşan serbest radikaller, ışınlamadan önce yapıda bulunan serbest radikallerden çok daha fazla aktiftirler (Swartz et al, 1972). Kozalardaki böcekler üzerinde yapılan bir araştırma, beyaz böceklerin ışınlamadan önce ESR spektrumu vermediklerini, 12 saat süren ışınlama ile böceklerin üst derilerinin karartılması sonucunda ise ESR spektrumları elde edildiğini göstermiştir. Benzer şekilde, kimyasal çözücülerle renkleri giderilen farklı örneklerin ESR spektrumlarında da şiddet azalması olduğu gözlenmiştir. Bu verilere dayanarak, renk ile serbest radikal konsantrasyonu arasında çizgisel bir ilişki olduğu sonucuna varılmıştır (Mason, 1960). Aynı zamanda, değişik renklerdeki saçların melanin yapıları ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, sarı saçta bulunan melanin granülleri diğer renklerdeki saçlarda bulunan melanin türlerinden daha küçük ve sayıca daha azdır. Kahverengi ve siyah saçta bulunan melanozomlar elipsoidtir. Açık kahverengi saçta da gözlenen elipsoid melanozomlar, boyut olarak daha koyu renk saçlara oranla daha küçüktürler. Gri ve beyaz saçlarda az sayıda melanozom bulunur ve melanogenetik aktivitede düşüş gözlenir. Siyah saç %3 oranında kükürt içerir ve siyah saç melanoproteininde kızıl saçta oranla % 14 daha fazla melanin bulunur. Ancak siyah ve kızıl saçın amino asit kompozisyonlarında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir (Ortonne and Prota, 1993; Menon et al., 1983). Kızıl saç yüksek melanogenetik aktivitede olması ve trichosiderin pigmenti bulundurması yönleri ile diğer renklerdeki

saçlardan ayrılır. Trichosiderin pigmenti, sarı veya turuncu renklindedir ve asitte çözünebilmektedir (Barnicot, 1956; Sealy et al., 1982). Kızıl saçta bulunan pheomelanin, siyah saçta bulunan eumelanine oranla daha fazla kükürt içerir ve kızıl saç, kalıtsallık yönünden sarı saçta göre daha baskındır. Kızıl saçın incelendiği bir çalışmada, kızıl saçın kahverengi saçta oranla ışıktan daha az etkilendiği, bu yüzden de, pheomelaninlerin ışık yolu ile bozulmaya karşı daha dayanıklı oldukları gösterilmiştir. Bir başka çalışma ise, kızıl saçlı ve beyaz tenli kişilerde daha yaygın olarak gözlenen deri kanserinin nedeninin, kızıl saçlı kişilerin ışıktan daha fazla etkilemeleri sonucu olduğunu ileri sürmektedir (Jimbow et al., 1983; Menon et al., 1983).

2.4.Saç ve Tırnak

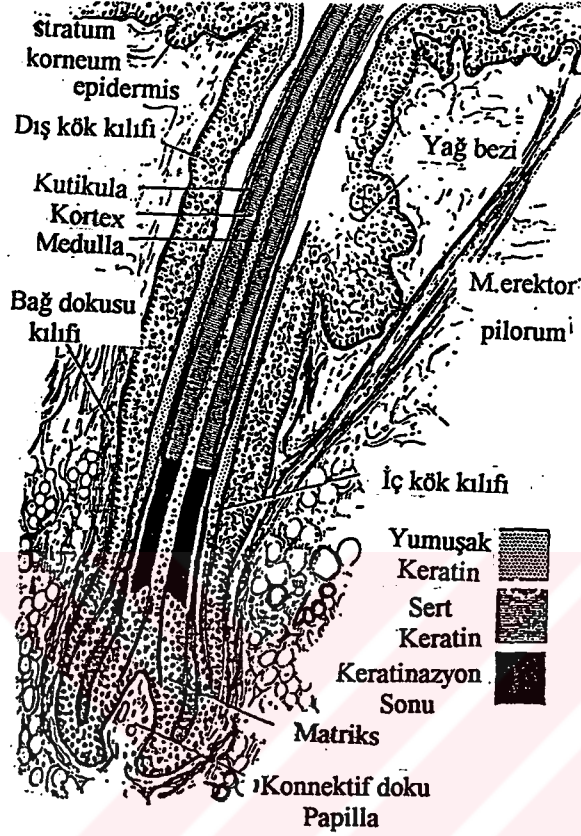
2.4.1.Saç

Saç, keratinize olmuş elastik fibriler bir yapıya sahiptir. Saç keratini, α -keratin yapısındadır ve elastik fibriler protein olarak bilinir. Saçın bir serbest gövdesi, bir de deri içine gömülü olan kök kısmı bulunur. Saç kökü, **kıl folikülü** adı verilen bir bezecik ile çevrilmiştir. Yetişkin bir insanda, $\sim 10^6$ civarında saç follikülü bulunurken bunların ancak 1/10'unda saç teli oluşumu gerçekleşebilir.

Saç rengi, melanositler tarafından oluşturulur ve koyu renkli saçlar, açık renkli saçlara göre melanince daha zengindir (Kesim 2.3.2). Pheomelanin ve eumelaninin saçta bulunma miktarları ve türleri genetik kontrolle olmaktadır. Saçlar çok çeşitli renklerde olsa bile, sadece siyah, kahverengi ve sarı renk saçlar, mikroskopik olarak ayırdedilebilir. Yaşın artması ile birlikte saç follikül sayısında azalma, saç yapısında seyrekleşme, incelme, saç pigmentlerinde kaybolma ve hücreler arası havanın artması sonucu saç renginde beyazlanmalar görülür.

Saçlar, sürekli olarak büyümeyizler, dökülürler ve periyodik olarak yenilenirler. Saçın gelişimi, mitotik aktivite ile oluşur. Saçta gelişim, **büyüme fazı** (anagen), **bitim fazı** (katagen) ve **dinlenme fazı** (telogen) olmak üzere üç ayrı fazda gerçekleşir. Saçlar için büyüme fazı 2-4 yıl arasındadır. Büyüme durduğunda, kıl kökü matriksten ayrılır ve kısa bir dinlenme fazından sonra saç yapısı tekrar büyüme periyoduna geçer. Saç tellerinin günlük ortalama büyümesi 0.35 mm olarak belirlenmiştir. Kesme ve traş olma, saç büyümesinde etken değildir ancak koparma aktif halde olmayan saçın aktif hale gelmesini sağlar.

Saçın makroskopik görünüşü, kıl ucu, kıl gövdesi ve kıl kökü ile, mikroskopik görünüşü ise içten dışa doğru medulla, kortex ve kutikula adı verilen 3 farklı tabaka ile belirlenir. Saç follikülünün boyuna kesiti Şekil 2.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Saç follikülünün boyuna kesiti (Duran, 1990)

Medulla, saçın ilik kesimidir, en ortada bulunur ve birbirine kısa ve ince bağlantılarla bağlanan medulla hücrelerinden oluşmuştur. Medulla hücreleri yumuşak keratin ve genellikle pigment içeren yapılardır. Medulla hücreleri arasında saç telinin beslenmesini sağlayan plazma bulunur. Medulla, genellikle sarı renk saçlarda bulunmamaktadır. **Kortex**, medullayı saran sert keratinden oluşmuş bir yapıdır ve içerisinde pigment içeren keratin lamelleri mevcuttur. Saçın kabuğunu oluşturan kortex, pigment dağılımını sağlamakla görevlidir. **Kutikula**, saç telinin en dış katmanında bulunan keratinize yassı hücre tabakasıdır. Çok ince, homojen ve çok sert keratinden oluşmuştur. Yüksek oranda kükürt içerir ve üst üste sıra ile dizilmiş ince

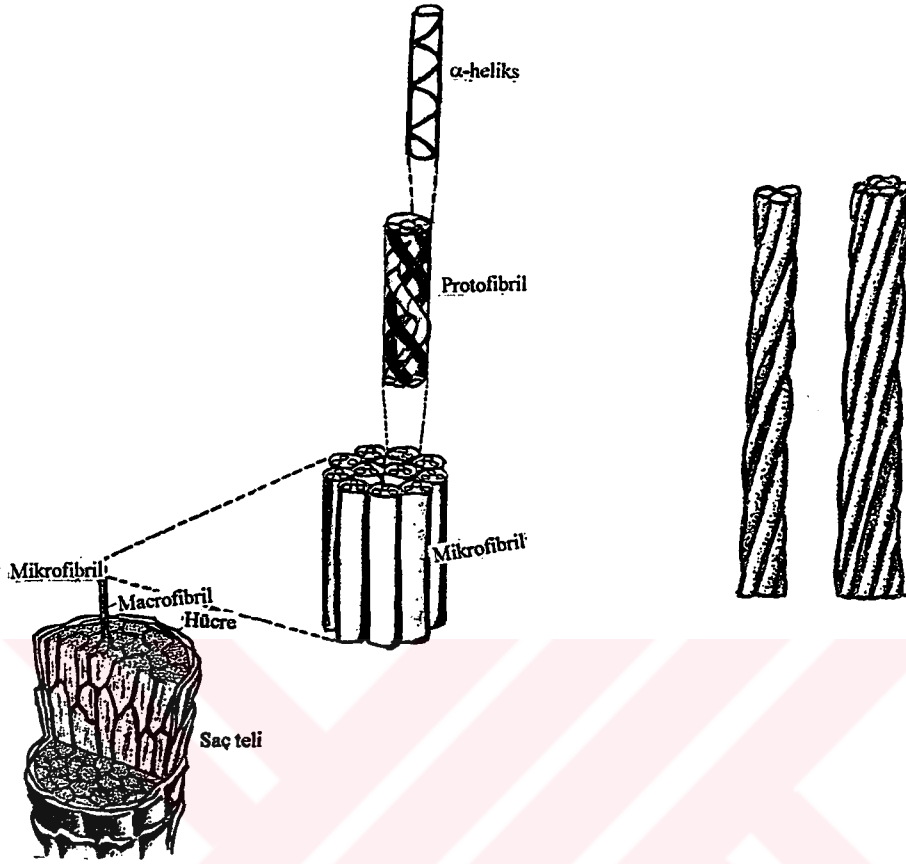
pullardan oluşur. Saç içerisinde bulunan eser elementler genellikle bu tabakada toplanırlar.

İnsan karakterizasyonunun bir göstergesi olan saç, adli tıpta önemli bir yer teşkil etmektedir. Suçluların olay yerinde farkında olmadan bıraktıkları delillerden birisi olan saç, tepe, korteks, medulla, kalınlık, ve kök durumları dikkate alınarak incelenir ve kimlik belirlemede kullanılır. Adli tıp araştırmalarına yön vermek amacıyla yapılmış olan bir çalışmada, medulla miktarının erkeklerde daha fazla olduğu, saç teli kalınlığı ile medulla çapı arasında doğru orantı bulunduğu, medulla özelliklerinin yaşa bağımlı olduğu sonuçlarına varılmıştır (Duran, 1991).

Sıcaklık farkı saçların şekil ve yapılarında değişikliklere neden olur. 420K sıcaklığında kızıl saç dışındaki diğer saç örneklerinde renk koyulaşması gözlenir. 460K sıcaklığında saç örneklerinde hava kabarcıkları oluşur, 510K'de saç yapısı kıvrıkcılaşır, 670K'de ise saç tümüyle yanarak kömürleşir (Potten, et al., 1990; Al-Hashimi, 1991). Saç telinin oluşumunda önerilen bir kaç farklı görüşten en çok kabul göreni, önce 3 α -heliks yapısının birbiri üzerine sarılarak protofibrilleri oluşturması, daha sonra ise bu protofibrillerden ikisinin ortada birbiri üzerine, dokuz tanesinin de bunların etrafında bükülerek 9+2 düzeni içerisinde mikrofibrilleri meydana getirmesidir. Çok sayıda mikrofibrilin belirli bir düzen içerisinde organize olması sonucu ise de saç telleri oluşur. Saç proteinlerinin α -heliks yapısı gösteren 3 veya 7 fibrili, birbiri etrafına bir kablo gibi sarılarak makrofibril adı verilen daha kalın sarmal bir yapı oluştururlar ve içerdikleri çapraz disülfid bağlarıyla daha dayanıklı hale gelirler. Yaklaşık 2500 kişinin saç telinin incelendiği bir çalışmada, ortalama saç kalınlığı 81 μm olarak bulunmuştur (Yenson, 1988; Duran, 1990; Mathews, 1990). Saç telinin yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Polipeptit zincirlerinin α -heliks yapılanması nedeniyle, saç fiberleri oldukça yüksek oranda esneklik kabiliyetine sahiptirler. Saç örneklerinin ısı ve neme tutulması durumunda, içerdikleri α -heliks boyunca uzanan hidrojen bağları kırılır ve yapıları β -plakalı yapı türüne dönüşerek saçta iki katına ulaşan uzamalar gözlenir. Kesim 2.3.1.2.'de de açıklandığı gibi, zincirlerin birbirlerine disülfid bağları ile bağlanmaları sonucu gözlenen bu etki devamlı olmamaktadır. Saçın kuruması veya soğuması halinde, zincirler üzerindeki gerilim kalkar, yapı tekrar α -heliks yapısına ve eski

boyuna döner. Saçta bulunan kükürt elementi, saç biyolojik sisteminde önemli roller üstlenmiştir.



Şekil 2.6. Saç telinin yapısı (Mathews, 1990)

Büyüme fazında olan saç örnekleri üzerinde yapılan ışınlama çalışmalarında, ışınlamanın follikül matrisinde hücre ölümüne neden olduğu ve folikül ölümlerinin ışınlanmadan 12 saat sonra maksimum değerine ulaştığı belirlenmiştir. Işınlanmadan etkisinden sonra hücreler saç oluşturmaya devam eder ancak oluşan saçlar normal olmayan (dysplastik) saçlardır (Potten, 1985). Yapılan ışınlama çalışmalarında, doz artışı ile doğru orantılı olarak saç tellerinde incelmeler gözlenmiştir (Griem and Malkinson, 1967; Potten et al., 1990). 1-6 Gy aralığında hayvanlar üzerindeki ışınlama çalışması, saç kalınlığının artan her 1 Gy'lik doz değeri için % 5-8 oranında incelendiğini göstermiştir. Işınlamanın saçta oluşturduğu incelmeyi yeterince hassas olarak belirlenebilmesi durumunda, saç çapının otomatik tayini de mümkün olabilir

(Müller and Streffer, 1991; Valkovic et al., 1993). Işınlanmadan 2-3 gün sonra medulla hücre sayısında da azalma ve saç kromozomlarında hasar söz konusu olmaktadır. Radyasyonun saçta oluşturduğu benzer etkilerden dolayı, saç ve saç folikülünü ESR tekniğinin dışında da biyolojik dozimetre olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu tür analizlerden güvenilir sonuçlar alınabilmesi için, bireyin büyüme aktivitesi, genel sağlık durumu, beslenmesi gibi özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Saç örneklerinde yoğun olarak çalışılan konulardan bir diğeri ise, insan saçında bulunan bileşenlerin elementel analizi ile doz belirleme işlemidir. Saçın içerdiği eser element konsantrasyonu diğer vücut dokularından daha fazladır ve kimyasal olarak inert ve homojendirler. Bu özelliklerinden dolayı, eser element incelemelerinde genellikle saç örnekleri tercih edilmektedir. Eser elementler, vücutta, vücut ağırlığının % 0.01'inden daha az miktarda bulunurlar ve yaşayan organizmaların faaliyetlerinin yürütülmesinde önemli rol oynarlar (Laker, 1982; Valkovic et al., 1993). Eser elementlerin saçta geçişleri kan yolu ile büyüme esnasında veya sonraki dönemlerde olmaktadır. İnsan saç örneğinde, 30'un üzerinde eser element tesbit edilmiştir. Ancak, saçta tesbit edilen bu elementler, kişinin beslenmesi, sağlık durumu, saç rengi, cinsiyeti, yaşı, alkol ve sigara alışkanlıkları, kırsal alanda veya şehirde yaşama koşullarına da bağlılık göstermektedir (Reinhold et al., 1966). Yaşları 6-40 arasında bulunan 132 sağlıklı kişiden alınan saç örnekleri üzerinde yapılan bir çalışmada, bayanlarda, saç renginden bağımsız olarak, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn metallerinin erkeklerden daha fazla olduğu, cinsiyetten bağımsız olarak siyah saçta en fazla, daha sonra kızıl, kahverengi ve sarı saç sıralaması ile metal konsantrasyonunun bulunduğu belirlenmiştir (Sturaro et al., 1994). Kızıl saçta Zn ve Mn, kahverengi saçta Cu, siyah saçta ise Ni elementi yüksek miktarda bulunmaktadır. Erkeklerde sadece siyah saç için Zn elementi bayanlarda bulunma miktarından daha fazladır. Her iki cinsiyet için de bakır konsantrasyonunun sıralaması aynıdır. Bu yüzden, bakır elementini, cinsiyetler arasında belirleyici renk olarak kullanılabilir. Ayrıca, çinko ve bakır seviyesinin, 12 yaşına kadar çizgisel olarak arttığı, 12-80 yaş aralığında ise azalmaya sürecine girdiği gözlenmiştir (Petering et al., 1971). Saçta bulunan element bileşenlerinin, saçın pH değerine de bağlıdır (Ping and Xingquan, 1993). Ph değeri kadınlarda ~6.8, erkeklerde ise ~5.6 civarındadır. Ca, Mg, Zn elementleri, saçın pH değeri ile doğru orantılı, K ise ters orantılı bir değişim içerisindedir.

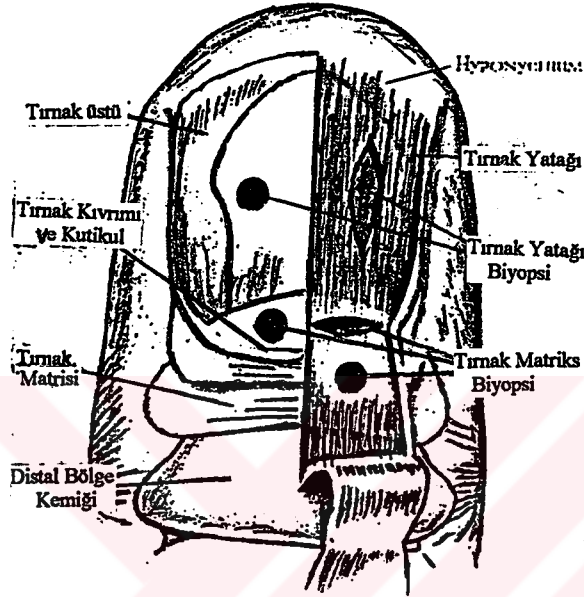
Gürültünün saç üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, 15 gün boyunca sürdürülen 80 dB şiddetindeki gürültünün dış saç hücrelerinin % 30'unu, 105 dB şiddetindeki gürültünün ise dış saç hücrelerinin ise % 50'sini azalttığı görülmüştür (Spong et al., 1992). Ayrıca, saç hücre zarı üzerine uygulanan mekanik etki ve zorlama da zarın kapasitesini düşürmektedir (Iwasa, 1993). Saçta nikotin oranının belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, sigara içen ve içmeyen deneklerin saçları arasında farklılık ve çevrede bulunan nikotin miktarı belirlenmiştir (Zahlsen and Nilsen, 1994). Elde edilen sonuçlara göre, saçta bulunan nikotin miktarı 5 yıl boyunca herhangi bir azalma göstermemektedir. Hatta, 3000 yıllık Mısır mumyalarından alınan saç örneklerinde bile nikotin miktarına rastlanmıştır (Balabanova et al., 1992). Çernobil radyasyon kazasından etkilenen kazazedelerden alınan saç örneklerindeki elementel bileşen analizi ile kazazedelerin yaşadıkları doz miktarları belirlenmiştir (Kist et al., 1994). Saç örneğindeki uranyum miktarı yardımıyla, kazazedenin kaza esnasında nükleer reaktöre uzaklığı bulunabilmektedir. İyonlayıcı radyasyon sonrası saçta bulunan eser elementlerin konsantrasyonları incelendiği bir çalışmada, özellikle fosfor ve kalsiyum elementlerinin ışınlamadan çok fazla etkilendikleri görülmüştür (Valkoviç et al., 1993).

2.4.2. Tırnak

Tırnağı oluşturan kök kısmı, **matrixde** adı verilen derin epidermik bir yuvanın içerisine yerleşmiştir. Matrixde, tırnağın üst kesiminin oluşumundan sorumludur. **Lunula**, tırnağın öne doğru, beyaz görünümlü olan yarım ay şeklindeki kısmıdır ve bazen **distal uç** olarak da isimlendirilir. Tırnak, **eponichium** adı verilen tırnak zereği ile kaplıdır. Tırnak yatağının üst kısmına **hyponichium** adı verilir (Nemlioğlu, 1979; Rich, 1994). Yaşları 12-55 arasında bulunan erkeklerden ve 27-74 arasında bulunan bayanlardan alınan 20 sağlıklı tırnak örneği için boy ve kalınlık incelemeleri yapılmıştır (Johnson and Shuster, 1994). Yaşın artışı ile birlikte tırnak kalınlığının da arttığı ve tırnak boyunun, lunula boyu ve tırnak yatağı özelliklerinden bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır.

Tırnak, sert keratin protein yapısında olup yüksek oranda kükürt içermektedir. Saçta olduğu gibi, tırnakta da elementel analizler yapılarak, tırnak çevrenin bir göstergesi olarak kullanılabilir (Nagra et al., 1992). Saça ve tırnağa tutunan ağır metal toksin

elementlerinin ölçümü ile saç ve tırnak örnekleri çevre kirliliğinin göstergesi olarak kullanılabilirler. Bu amaçla yapılan bir çalışmada, saç ve tırnak örneklerinin hassas birer kirlilik dozimetresi olduğu sonucuna varılmıştır. (Al-Hashimi et al., 1991). Tırnak yapısı Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Tırnağın Yapısı (Rich, 1992)

2.5. Dozimetre ve Dozimetre Türleri

Radyasyon ölçüm bilimine **dozimetri**, radyasyon ölçümünde kullanılan aygıta ise **dozimetre** denilmektedir. Doz ölçümünde kullanılacak malzemenin bol, ucuz, kalibrasyonu basit, ölçüm duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği yüksek olmalıdır. Ayrıca seçilecek dozimetrik malzeme; farklı radyasyon türleri, doz aralığı ve doz hızlarında çabuk, doğru ve pratik ölçüme imkan sağlamalıdır. Doz ölçümü uygulamaları, genellikle geçmişte soğurulan doz miktarının belirlenmesi şeklinde olduğundan, dozimetre malzemesi, çevrede kolayca bulunabilecek, çevresel ve atmosferik koşullardan etkilenmeyen, üzerinde radyasyonun oluşturduğu etkileri uzun süre

saklayabilen, taşınabilir boyutlardaki doku eşdeğerinde olan malzemelerden seçilmelidir. Örnek üzerinde radyasyon etkileri kalıcı değilse , bu değişimin zaman bağımlılığı bilinmeli ve bu zaman bağımlılığı ölçüm alınabilecek uygun süreler olmalıdır. Kazazedelere uygulanacak uygun tıbbi tedavi için, dozimetre malzemesinin 0.1 Gy veya daha düşük doz değerlerinde güvenilir sonuç vermesi gerekmektedir. Bir çok katı malzeme yukarıda sıralanan özellikleri ancak sınırlı şekillerde sağlamaktadır. Günümüzde, hala uygun dozimetre arayışları devam etmekte ve henüz tüm gereksinimlere büyük ölçüde cevap veren bir dozimetre malzemesi bilinmemektedir. Gerekli olan bilgiyi, birkaç sistemin birarada kullanılması yolu ile elde etmek mümkündür.

Doz belirleme işleminde, ESR, kalorimetri, termo-lüminesans, lyo-lüminesans, radyografi, spektrofotometre gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında etkin olarak kullanılan ESR tekniği ile elde edilen spektrum çizgi şiddeti, iyonlaştırıcı radyasyonun örnekte oluşturduğu serbest radikal sayısı ile doğru orantılıdır. ESR tekniğinin duyarlılığı yüksek, algılama zamanı kısadır. Aynı zamanda, örnek üzerinde tahrip edici bir etkisi bulunmamaktadır. ESR tekniği yardımı ile dozimetre malzemesi olarak kullanılacak örneğin hazırlama işlemi basit olmalı ve ışınlanmadan sonra temiz bir ESR spektrumu elde edilmelidir. Seçilecek malzemenin ışınlanmadan önce fon sinyali olmamalı, ışındıktan sonra ise, özellikle teşhis ve tedavide çok kullanılan bölge olan 0.1-30 Gy aralığında çizgisel bir doz-cevap eğrisine sahip olmalıdır (Brady et al., 1968; Annom., 1989; Nakajima, 1989; Müller and Streffer, 1991; Trivedi and Greenstock, 1993; Aydın, 1994).

2.5.1. Biyolojik Dozimetreler

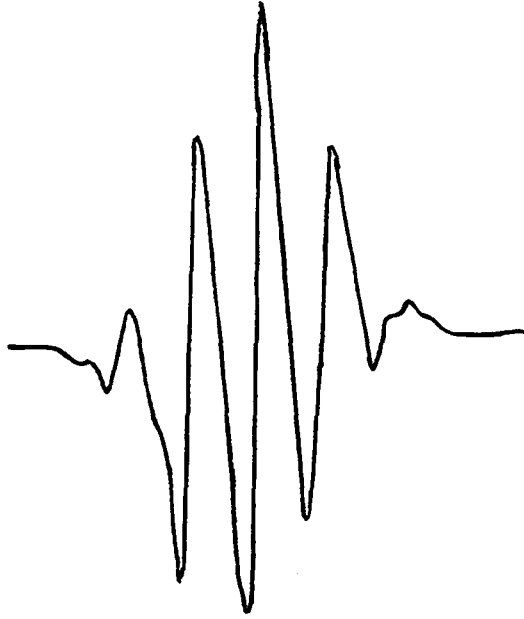
Saç, tırnak, kemik, diş, deri vb. malzemeler, dozimetre malzemesi olarak kullanılabilirler. Ancak, bazı biyolojik malzemelerin ışınlama sonrası kararlı yapı göstermemeleri, örneklerin homojensizliği, metabolik aktivite ve kişisel çeşitlilik, nicel analizde zorluk yaratmaktadır. İdeal bir biyolojik dozimetrede, sendromların belirmeye başladığı değerlerinden başlayarak, uygun doz değerleri için iyi bir doz bağımlılığı gözlenmelidir (Müller and Streffer, 1991). Bu limit değerler, 20-30 mGy dar aralığı ile 50 mGy aralığından başlayarak kazanın gerçekleştiği birkaç Gy değerine kadar gider. Vücudun radyasyona maruz kaldığı asıl bölgesinde kısmi doz ölçümü yapılabilir.

Bu nedenle, dozimetre seçiminde ölçülmek istenilen doz değeri çok önemlidir. Doz değerleri, düşük doz ($10^1 - 5 \times 10^3$ Gy), orta doz ($5 \times 10^3 - 5 \times 10^4$ Gy) ve yüksek doz ($5 \times 10^4 - 10^6$ Gy) şeklinde üç farklı grupta toplanır ve ölçülmek istenen doz değerine göre uygun dozimetre malzemesi seçilir.

Biyolojik dozimetre malzemeleri arasında istenen türde kararlılık gösteren malzemeler genellikle katı örneklerdir. Çözeltilerde, ışınlama sonucu oluşan iyon ve serbest radikallerin ömürleri, ikincil reaksiyonlar yüzünden oldukça kısadır ve sönümleri çoğunlukla 1 saniyeden daha az bir sürede gerçekleşir. Katı malzemelerde ise, oluşan radikallerin kararlılığı, saat, gün hatta yıllar mertebesindedir. Katılarda radikal kararlılığının fazla olması, serbest radikallerin katı içerisinde tuzaklanıyor olmasından kaynaklanır (Dalgarno and McClymont, 1989; Sangstuen, et al., 1983; Symons et al., 1995). Bu yüzden, biyolojik dozimetre arayışı çerçevesinde incelenecek malzemeler, radyasyon kazası esnasında, olay yerinde bulunabilecek organik ve katı maddelerden, özellikle ESR tekniğine çabuk ve güvenilir tepki verenler içerisinde seçilmelidir. Işınlanan örneklerde ESR çizgi şiddetinin ışınlama dozu ile değişimi çizgisel olmalıdır. Üzerinde araştırma yapılan malzemelerden bazıları, saç, tırnak, diş, kemik, sigara tütünü, sigara filtresi, kredi kartı, deri düğme, plastik düğme, kibrit çöpü, yün, sakız, şeker ve şekerleme ve genel kullanımı fazla olan ilaç türleridir (Brady, et al., 1968; Nakajima, 1989).

Biyolojik dozimetre arayışı çerçevesinde yapılan bazı çalışmalar ve elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Işınlama sonucu oluşan serbest radikalinin kararlılığı ve yüksek hassasiyeti ile **alanin**, uygun bir dozimetrik malzemedir. $3-10^4$ Gy aralığında çizgisel bir doz-cevap eğrisine sahiptir. Ancak, alaninin fon sinyali 3 Gy'lik doza karşı geldiğinden, minimum dedekte edebileceği doz değeri yüksek olamakta ve düşük dozlarda etkin olarak kullanılamamaktadır. Ayrıca, olası radyasyon kazalarında, alanin örneğinin çevrede bulunma ihtimali çok düşük olduğundan, bu örneğin kaza dozimetresi olarak kullanılması zordur (Nakajima, 1989; Ikeya, 1993; Aydın, 1994). Işınlanmış alaninin ESR spektrumu Şekil 2.8.'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Alaninin ESR spektrumu (Aydın, 1994)

Biyolojik dozimetre özellikleri araştırılan bir diğer örnek ise şekerdir. Şeker, doku eşdeğerine yakın olması, dünyanın neredeyse her bölgesinde saf şekilde bulunabilmesi, basit, tekrarlanabilir, düşük fon sinyaline sahip olması özellikleri nedeni ile tercih edilmektedir. Farklı 19 ülkeden alınan şeker örnekleri kullanılarak yapılan bir çalışmada, şeker örneklerinin safsızlığında, duyarlılığında, sönüm kinetiğinde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür (Nakajima and Otsuki, 1990). Şeker, $30 \text{ mGy} - 6 \times 10^4 \text{ Gy}$ doz aralığı boyunca çizgisel bir doz-cevap eğrisine sahiptir. Elde edilen bu doz-cevap eğrisinin, doz hızı ve radyasyon enerjisine bağlılığı çok azdır. 5 mGy 'lik dozda ışınlanan 600 mg 'lık şeker örneğini ESR tekniği ile dedekte etmek mümkündür. Şeker, değişen çevresel koşullar ve sıcaklık farklılıklarına rağmen bir kaç yıl bozunmadan kalabilir ve ışınlamadan sonra radikallerinin kararlılığı neredeyse şekerin erime noktasına kadar devam eder. Yapılan bir çalışma, ışınlanan şekerde oluşan radikallerin yaklaşık 170 gün boyunca % 50-90 oranının korunduğunu, bir başkası ise, 6 ay boyunca sönümün çok az olduğunu söylemektedir (Dalgarno and McClymont, 1989; Nakajima 1989; Trivedi and Greenstock, 1993). Şeker gibi içerisinde şeker grupları bulunduran diğer malzemeler de doz belirleme işleminde kullanılmaktadırlar. Norveç-Kjeller'deki bir enerji ve teknoloji enstitüsünde, açık ve korumasız halde bulunan ^{60}Co kaynağının olduğu ışınlama hücresine giren bir işçinin soğurduğu doz miktarı, işçinin kalp rahatsızlıkları nedeniyle üzerinde taşıdığı, içerisinde bol miktarda

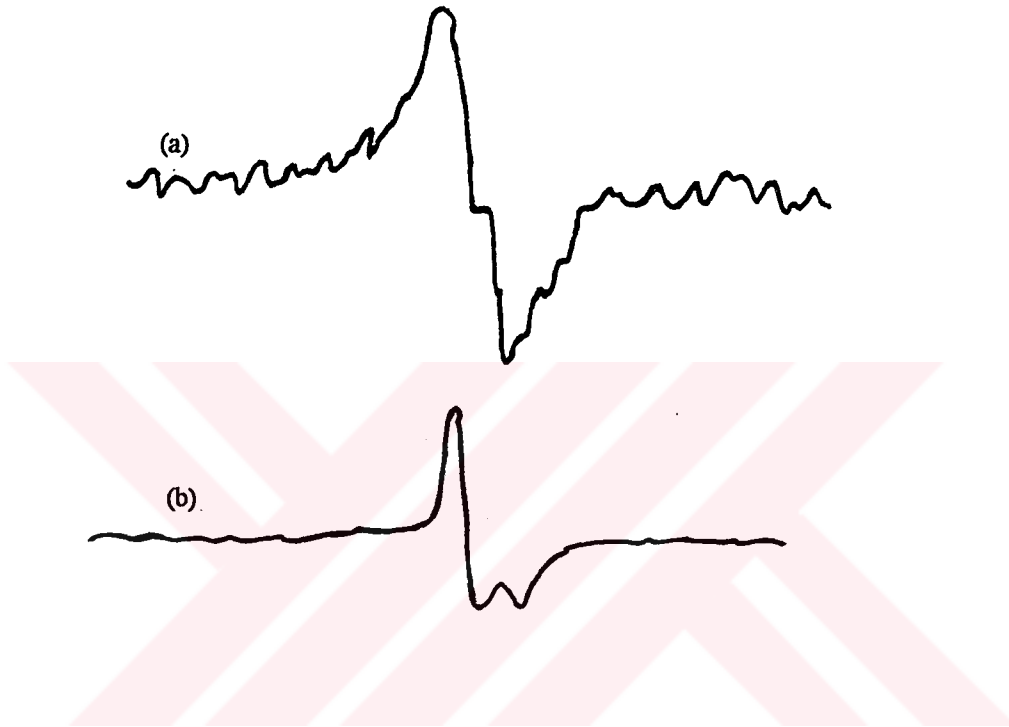
şeker (sakkarit) bulunan nitrogliserol tabletleri kullanılarak belirlenmiştir (Sagstuen. et al., 1983; Regulla and Deffner, 1989). Işınlanmış ve ışınlanmamış şeker örneklerinin ESR spektrumları Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Şeker örneğinin ESR spektrumu (a)Işınlanmamış granüller halinde (Nakajima and Otsuki, 1990) (b)Işınlanmamış glukoz (c) 1 Gy'lik dozda ışınlanmış glukoz (Trivedi and Greenstock, 1993)

Kemik de, biyolojik dozimetre özellikleri incelenen malzemelerdendir. Hiroshima'ya atılan atom bombasının etkilerinin ve 1989'da San Salvador'da meydana gelen radyasyon kazasının izlerinin incelendiği çalışmalarda, kemik örnekleri doz belirleme işleminde kullanılmıştır (Mascarenhas, 1973; Desrosiers, 1985). Kemik örneğinin düşük doz değerlerinde hassas sonuçlar verip vermediği tartışmalıdır. Fareler üzerinde yapılan bir çalışmada (Brady et al., 1968), kemik örneği 5 Gy'e kadar olan düşük doz değerlerinde yeterli duyarlılık göstermemiş, 9-270 Gy doz aralığında ise çizgisel bir doz-cevap eğrisi elde edilmiştir. Büyük baş hayvan kemiklerinin kullanıldığı bir başka çalışmada ise (Caracelli et al., 1986), doz-cevap eğrisi 0.5-30 Gy doz aralığı boyunca

çizgisel bulunmuştur. Symons et al., (1995), kemik örneğinin birincil radikallerinin oda sıcaklığında kararlı olmamaları nedeniyle, düşük doz değerlerinde kemiğin yeterli duyarlılıkta olmadığını söylemektedir. Bu çelişkili sonuçların nedeni, incelenen örneklerin farklı olması da olabilir. Işınlanmış ve ışınlanmamış kemik örneklerinin ESR spektrumları Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Kemik örneğinin ESR spektrumu (a)Işınlanmamış (b)50 kGy'lik dozda ışınlanmış (Desrosiers, 1985)

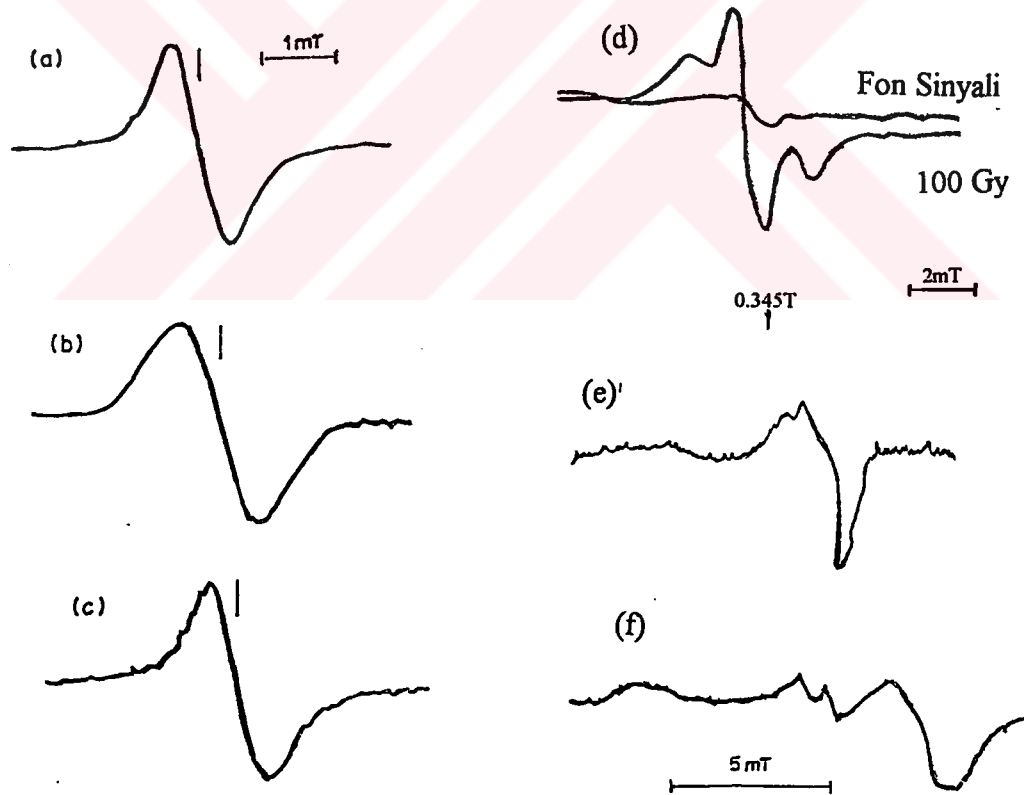
Işınlanan diş örneklerinin incelendiği çalışmalarda, ışınlama ile diş örneklerinde kararlılığı yüksek CO₃⁻³ iyonik radikalleri oluştuğu gözlenmiştir. Diş, 1 Gy'lik doz ışınlamalarında bile duyarlı ve güvenilir sonuçlar vermesi ve geniş bir doz aralığı boyunca (1-300 Gy) çizgisel bir doz-cevap eğrisine sahip olması nedeniyle tercih edilir. Dişte oluşan radikaller uzun süre kararlılıklarını koruyabilmektedir. Fare dişleri ile yapılan bir ışınlama çalışmasında (Brady, et al., 1968), 2 çizgi gözlenmiş, gözlenen

2 çizgiden birincisinin 1. dereceden bozunma kinetiği ile 40 dakika içerisinde bozunduğu, 2. çizginin ise oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir. İnsan dişi üzerinde in vitro olarak yapılan çalışmalarda da, fare dişleri için bulunan sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Diş ve kemik örneklerin bozunma sabitlerinin yaklaşık 10^6 yıldır (Kundynski et al., 1994). Diş ve yumurta kabuğunun incelendiği bir çalışmada, bu örneklerin radyasyona karşı hassas olmaları nedeniyle kararlılıklarının kemikten daha az olduğu belirtilmiştir (Oduwole, et al., 1993). Hiroşima ve Nagasaki'deki atom bombasının etkileri 40 yıl sonra bile, diş örnekleri kullanılarak hassas olarak belirlenebilmektedir. Çernobil radyasyon kazasında radyasyondan etkilenen insanların dişlerinin incelenmesi ile bulunan sonuçlar, klinik ve biyolojik verilerle %20 uyum içerisindedir (Dalgarno and McClymont, 1989; Müller and Streffer, 1989). Diş tedavisinde doz ile radyasyon kazaları sonucu soğurulan yüksek doz miktarını birbirinden ayırdetmek mümkündür. Aynı zamanda, diş örneğinden alınan sonuçlar, toplam vücut radyasyon dozu hakkında da bilgi vermektedir (Pass and Aldrich, 1985; Shimano et al., 1989). Işınlanmış ve ışınlanmamış diş örneklerinin ESR spektrumları Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Diş örneğinin ESR spektrumu (a) Işınlanmamış (b) 90Gy'lik dozda ışınlanmış (Oduwole et al., 1993) (c)1 dakika in vitro ışınlanmış (Brady et al., 1968)

Sedef kabuk düğmeler, midye kabukları, plastik düğmelerin de biyolojik dozimetre olarak kullanıma uygunlukları incelenmiştir. Işınlanmış sedef kabuk düğmelerde oluşan radikaller oldukça kararlıdır (~6 ay). 2 Gy'den başlayarak hassas ölçümler yapılabilir ve minimum dedekte edilebilir doz değeri 0.5 Gy'dir. Kabuklu düğmeler, değişen çevre ve hava koşullarından neredeyse bir kaç yıl boyunca hiç etkilenmezler. Plastik düğmeler üzerinde yapılan incelemeler, plastiklerde oluşan radikallerin zamanla sönmelerinin çok hızlı olduğunu, bu yüzden bu tür maddelerin doz belirleme işleminde kullanılmayacağını göstermiştir (Nakajima, 1989). Aynı zamanda, kazazedelerin kaza esnasında giyebilecekleri muhtelif tekstil ürünleri üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Poliamid ve polyesterler radyasyona karşı duyarsızdırlar. Polietilen, yün ve keten türü ürünlerin radyasyona tepkileri oldukça azdır. **Pamuk ve polipropilen** tekstil ürünleri ise dozimetrik malzeme olarak kullanılabilir. Pamuk için dedekte edilebilir minimum doz miktarı 1 Gy, hiçbir muameleden geçmemiş polipropilen için ise 0.5 Gy'dir (Barthe et al., 1989). Şekil 2.12'de dozimetrik özellikleri incelenen çeşitli malzemelerin ESR spektrumları verilmiştir.



Şekil 2.12. Çeşitli malzemelerin ESR spektrumları (a)Deri, (b)Kibrit Çöpü, (c)Tütün, (d)Pamuk, (e)Kredi Kartı, (f)Sıvı azot sıcaklığında (77K) yün

2.5.2.Saç ve Tırnak Dozimetreleri

Saç ve tırnak, insan vücudunun hem iç yapısında, hem de dış yapısında oluşan değişimlerin bir göstergesi olması yönüyle diğer doku ve organlardan ayrılır. Saç örneği, bütün vücut yüzeyinde, doz dağılımını ayırt etmeye yarayan tek biyolojik sistem olarak da tanımlanmaktadır (Potten, et al., 1990). Saç ve tırnaktan yapılan dozimetreler, Kesim 2.7.1.'de de açıklandığı gibi diğer biyolojik malzemelerden birçok üstünlükleri ile ayrılır. Saç ve tırnak örneklerinin kullanıldığı doz ölçüm çalışmalarında, örnek temini kolay, hızlı ve ağrısızdır. Her birey, saç ve tırnağı doğal olarak üzerinde taşıdığından, saç ve tırnak örneklerinin kullanılması ile radyasyona doğrudan maruz kalan vücut kısımlarında doz ölçümü yapmak mümkündür. Ellerde sıkça rastlanan radyasyon kazaları için yapılacak doz ölçümlerinde tırnak örnekleri kullanılabilir (Symons et al.,1995). Vücutta bulunan diğer kıl örnekleri de saç ile benzerlik gösterdiklerinden, baş dışında da vücut üzerinde kısmi analizler yapılabilir.

Saç örnekleri, ışınlanmadan önce, saçın rengine bağlı olarak tek çizgili ESR fon çizgisi vermektedir. Fon sinyali şiddeti, saç örneğinde bulunan melanin konsantrasyonu ile ilişkili olduğundan, saç renginin koyulaşmasıyla örneklerin ESR sinyali şiddetlerinde artış gözlenir. Bu nedenle, fon sinyali, sarı saçta en az şiddetli, koyu renk saçlara gidildiğinde ise birkaç Gy'lik radyasyon doz değerinin oluşturduğu sinyali şiddetine kadar ulaşmaktadır (Trivedi and Greenstock, 1993; Kudynski et al., 1994). Tırnak örneği için, daha düşük şiddetli ve geniş bir fon sinyalinin olduğu görülmektedir.

Işınlama, saç ve tırnak örneklerinin yapılarında bulunan α -keratin proteinindeki kükürt radikal konsantrasyonunu arttırdığından, ışınlanmış saç ve tırnak örneklerinde şiddeti yükselmiş ancak diğer özellikleri değişmemiş tek çizgili bir ESR spektrumu elde edilir. Saç ve tırnağın fon sinyali ışınlanma işleminden etkilenmemektedir (Dalgarno and McClymont, 1989; Trivedi and Greenstock, 1993; Kudyski et al., 1994; Symons, 1995). Değişik renklerdeki saç örnekleri kullanılarak yapılan 3 Gy'lik ışınlama çalışmasında, radikallerin saç rengine bağlı olarak zamanla farklı sönüm özellikleri gösterdikleri görülmüştür. Bazı çalışmalarda, saç ve tırnak örneklerinde oluşan radikallerin kısa ömürlü olmaları nedeniyle, bu örneklerin biyolojik dozimetre olarak kullanılmasının sakıncalı olduğu ortaya çıkmıştır. Nakajima'nın (1989) yaptığı çalışmada, oda sıcaklığında, 1-50 Gy doz aralığında ışınlanan saç örnekleri için gözlenen ESR sinyali şiddetinin, 5 dakika içerisinde yarı değerine düştüğü ve radikalin

bozunma sabitinin $k = 0.0023s^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Dalgarno and McClymont (1989) ise, tırnak örneği için sinyal şiddetinin bozunma sabitini $k = 4.8 \times 10^{-6} s^{-1}$ olmak üzere çok daha küçük bulmuşlardır. Tırnak örneği için 2-150 Gy doz aralığında çizgisel bir doz-cevap eğrisi elde edilmiş ve tırnak örneğinin kaza dozimetresi olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Brady (1968), diştten sonra en uygun dozimetrik malzeme olarak, tırnağı önermiş ve sönüm mekanizması karmaşık da olsa tırnağın kaza dozimetresi olarak gelecek vaad ettiğini söylemiştir. Saç örneği için de, çeşitlilik olmasına karşın, çizgisel bir doz-cevap eğrisi elde edilebilmektedir. Kundyski et al., (1994), olası radyasyon kazalarında saç örneklerinin 24 saat içerisinde başlayacak ESR ölçümleri için, dozimetre olarak kullanılabilceğini söylemiştir. Saç ve tırnak örneklerinin 1-4 Gy doz aralığındaki incelemeleri, bu örneklerin geçmişe yönelik doz ölçümlerinde kullanılabilceği sonucunu vermiştir. Tırnak örneği için minimum doz limiti 2 Gy'dir ve 150Gy değerine kadar çizgisel bir doz-cevap eğrisi bulunmaktadır (Dalgarno and McClymont, 1989). Tırnak örneğinde ışınlama ile oluşan radikallerin yaşam süreleri bir kaç hafta ile sınırlı olduğundan tırnak örneği, tarihleme işleminde kullanılamaz (Symons et al., 1995).

2.6.ESR Tekniğinin Doz Ölçümünde Kullanılması

ESR tekniği hızlı, doğru, hassas ve tekrarlanabilir şekilde doz ölçümü yapmaya imkan sağladığı için tercih edilen bir spektrometrik yöntemdir. Bu teknikte, incelenen örnek tahrip olmaz ve analizler için az miktarda örnek yeterlidir. ESR tekniği ile, yapıdaki radikallerin davranışı, madde içerisinde gelişen diğer reaksiyonlardan bağımsız olarak incelenebilir. Oda sıcaklığında 1Gy, alçak sıcaklıklara inildiğinde ise daha küçük doz değerleri dedekte edilebilir. Sıcaklığın düşürülmesi ile duyarlılıkta gözlenen artış, başka bir teknikte görülmez (Ulbert, 1962; Dalgarno and McClymont, 1989; Nakajima, 1989; Müller and Streffer, 1991).

Bir çok katı maddenin iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalması ile, serbest radikal veya iyon oluşumları gerçekleşir. Katı içerisinde tuzaklanan bu radikallerin yeterli kararlılıkta olması durumunda serbest radikallere duyarlı bir teknik olan ESR tekniği kullanılarak bu radikallerin miktarları ve özellikleri belirlenebilirler (Dalgarno and McClymont, 1989). ESR ile düşük sayıdaki ($\sim 10^{14}$ spin) serbest radikaller dedekte edilebilir ve örnekte bulunan radikal miktarı ile doğru orantılı olarak sinyal şiddeti elde

edilir. ESR tekniği ile, örnek içerisinde iyonlayıcı radyasyon sonucu oluşan serbest radikal miktarı bir standart yardımıyla belirlenebilir. İncelenen örnek bu şekilde dozimetre malzemesi veya radyasyon algılayıcısı olarak kullanılabilir. Biyolojik dozimetre olarak kullanılacak doku eşdeğerindeki malzemenin soğurduğu doz miktarı, ışınlama öncesi ve sonrasında kaydedilen ESR spektrumları yardımıyla belirlenir. Işınlanmış örnekteki serbest radikal sayısının radyasyon dozu ile doğru orantılı olması durumunda, olası bir radyasyon kazasında örneğin soğurduğu doz miktarı belirlenebilir. Bir başka deyişle, ESR sinyal şiddeti, incelenen örneğin soğurduğu doz miktarının bir ölçüsüdür (Nakajima, 1989; Ikeya, 1994).

2.7.ESR Tekniğinin Radikal Analizinde Kullanılması

Maddeye uygulanan termal, mekanik, iyonlaştırıcı radyasyon ve fotokimyasal etkiler sonucunda, makromolekül zincirindeki kimyasal bağın türüne bağlı olarak, iyonlar veya serbest radikaller oluşur. Oluşan bu radikaller, ESR tekniği ile algılanabilir ve kaydedilen ESR spektrumlarından yararlanılarak radikalın bir çok özellikleri belirlenebilir. ESR sinyal çizgi şiddeti, örnek içerisinde bulunan radikal miktarını hakkında bilgi verir. ESR spektrumunda gözlenen çizgilerin konumları, sayıları, şiddet oranları, aşırı ince yapı sabitleri, radikal türü hakkında bilgi verir. izgi konumlarından yararlanarak radikalın karakteristiği olan g spektroskopik yarıma çarpanı bulunur. izgi sayısı ve şiddet oranlarının belirlenmesi ile örnek içerisinde bulunan ve çiftlenimsiz elektron ile etkileşmeye giren çekirdeklerin sayıları, aşırı ince yapı sabiti kullanılarak da çiftlenimsiz elektron ile komşu çekirdekler arasındaki etkileşmenin hangi oranda olduğu belirlenir. Çizgilerin genişlikleri ve zamanla değişimleri, radikalın durulma diğer moleküllerle olan etkileşme mekanizmaları üzerine bilgi verir. ESR spektrumunda, çizgi şekil ve konumları aynı kalırken şiddette gözlenen azalma sönüm olarak tanımlanır. Radikallerin daha iyi karakterize edilebilmesi amacıyla, deneysel spektrumların benzetişimlerinin yapılması da sıklıkla başvurulan bir yöntemdir (Seylan, 1990; Tatar 1994).

3. DENEYİN YAPILIŞI

3.1. Saç ve Tırnakların Temin Edilmesi ve Örneklerin Hazırlanması

Değişik renk ve kalınlıktaki saç örnekleri, farklı yaş gruplarında yaklaşık 50 kişiden, başın aynı bölgelerinden kesilmeye özen gösterilerek alınmıştır. Tırnak örnekleri de, değişik yaş gruplarındaki kişilerin el parmaklarının distal uçlarından alınmış ve ölçümler süresince saç ve tırnak örnekleri kağıt zarflar içerisinde muhafaza edilmiştir. Örnek temininde, saç rengi, cinsiyet, mevsim, yaş ve muhafaza şekli gibi parametreler, dikkat edilmesi gerekli olan hususlardır (Öztürkcan, 1990). Ölçümlerde, doğal saç renkleri tercih edilmiş, boyalı veya kınalı saçlarla değerlendirme yapılmamıştır. Ancak, doğal saç ile içerisinde katkı malzemesi bulunan saçın ayırımını yapabilmek için değişik incelemeler yapılmıştır. Saç örneklerinin kalınlıkları mikroskop ile 50-115 μm aralığında bulunmuştur.

Ölçümlere geçilmeden önce örneklerin konulduğu pyrex cam tüplerin geniş bir magnetik alan tarama aralığı boyunca spektrumları kaydedilmiştir. Daha sonra, örnekler tüplere, tüp içerisindeki yükseklikleri hep aynı kalacak şekilde konulmuşlardır. Örnekler, tüp içerisindeki yönelimlerinin değişmemesi için teflon bantlarla kaplanmış veya örgü haline getirilmişlerdir. Böylece, tüpten çıkarılması zorunlu olan örneklerin tekrar tüpe yerleştirilmeleri durumunda, hem tüpte hem de kavite içerisindeki konumlarının değişmemesi sağlanmıştır. Saç ve tırnak örneklerinin yıkanarak mı yoksa yıkanmadan mı kullanılmasının daha uygun olduğunu belirlemek amacıyla damıtık su, aseton ve etil alkol çözücülerinin kullanıldığı yıkama çalışmaları yapılmış (Kesim 4.4), elde edilen sonuçlara bağlı olarak, örneklerin yıkanmadan kullanılmasına karar verilmiştir. Tüplere konulan madde miktarı değiştirilerek ESR deneyleri yapılmış ve Kesim 4.1.1.'de açıklandığı gibi, örneklerin kütleleri ESR sinyal şiddetinin kütle ile çizgisel olarak değiştiği bölgede kalınacak şekilde (~6 mg) seçilmiştir. Saç ve tırnak örneklerinin ESR fon sinyalleri, örnekler üzerinde ışınlama ve mekanik etkinin olmadığı durumlar için kaydedilmiştir.

3.2. Saç ve Tırnak Örneklerinin Işınlanması

Saç ve tırnak örnekleri, oda sıcaklığında UV ve γ -kaynakları ile değişik doz değerlerinde ışınlanmıştır. Saç örneği üzerinde aynı zamanda güneş ışığının etkisi de

incelenmiştir. γ -Işınlamaları, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Gammacell 220 tipi ^{60}Co γ - kaynağı ile yapılmıştır. Gamma kaynağı, herbiri 211.1 mm uzunluğundaki kırksekiz kalemin çevresine yerleştirildiği 209.1 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış bir silindirden oluşmaktadır. Uygulanan dozun ayarlanabilmesi için çeşitli kalınlıklardaki koruma kapakçıkları da mevcuttur. Kullanılan ^{60}Co γ - kaynağının doz hızı, bu çalışmalar yapılırken 0.5079 kGy / saat idi. Işınlamadan önce ve sonra tüm örneklerin ESR spektrumları kaydedilmiştir. Farklı doz değerlerinde ışınlanan saç ve tırnak örnekleri için elde edilen ESR spektrumlarından örneklerin doz-cevap eğrileri elde edilmiş ve oluşan radikallerin zaman içerisindeki sönümleri incelenmiştir. Sönüm incelemeleri süresince, örnekler, kavitede konumları değiştirilmeden veya zorunluluk hallerinde kavite dışında, açık havada bekletilmişlerdir. Kaviteden çıkartılan örnekler, tekrar kaviteye yerleştirilirken eski konumlarına konulmalarına özen gösterilmiştir.

γ -ışınlama çalışmalarında kullanılan γ - kaynağının (^{60}Co) yüksek doz hızına sahip olması nedeniyle, örnekler düşük doz limiti olarak 3Gy'de ışınlanmış, daha düşük doz değerlerinde ışınlama çalışması yapılamamıştır.

3.3.Saç ve Tırnak Örneklerinde Mekanik Etki İncelemesi

Saç ve tırnak örnekleri üzerine, kesme şeklinde mekanik etki uygulanmıştır. Örneklerin, mekanik etkiden önce ve sonra ESR spektrumları kaydedilmiş ve mekanik etki sonucu oluşan radikallerin zamanla değişimleri incelenmiştir.

3.4.ESR Spektrometresi

ESR spektrumlarının alınmasında Varian E-L9" tipi bir X-bant ESR spektrometresi kullanılmıştır. ESR spektrometresinde, sabit frekansta değişken genlikli mikrodalga üretebilen mikrodalga kaynağı, mikrodalgayı örnek üzerine ve örnekten yansıyan dalgayı da kristal dedektöre taşıyabilen dalga klavuzu, lineer olarak değeri değiştirilebilir durgun dış magnetik alan yaratan elektromıknatis ve rezonans sinyalinin belirlenmesi için kullanılan dedektör ve modülasyon sistemi bulunmaktadır. Elektromıknatis 9" lik olup, oluşturulan magnetik alanın değeri

0-18kG arasında değiştirilebilmektedir. Magnetik alan değerini, 200mG-10kG aralığında tarayabilme ve tarama suresini 0.5 dakika ile 16 saat arasında seğebilme imkanı vardır. Klystronun urettiği mikrodalğanın frekansı 8.8-9.6 GHz arasında, gücü ise 0-200mW arasında değiştirilebilmektedir. Modülasyon alan genliği 5mG-40G aralığında, modülasyon frekansı da 10^5 , 10^4 , 10^3 , 270 ve 35 Hz değerlerinden birisi olarak seğilebilir. Yükselteç kazancı ise en fazla 10^5 değerini alabilmektedir (Özbeý, 1980). ESR spektrometresinde, elektromıknatısın kutupları arasında, örneğin iğine konulduğu kavite ile modülasyon bobinleri bulunmaktadır ve kavite bir mikrodalga köprüsüne bağlıdır. Klystronun urettiği mikrodalga, köprü yardımıyla kaviteye gönderilir. Köprü bu şekliyle dengededir ve kristal alęıç üzerinden mikrodalğanın neden olduğu bir akım geçmez. Rezonans durumunda ise, kavitede bulunan örneğin mikrodalga enerjisi soğurması ile köprünün dengesi bozulur ve kristal alęıç üzerinden akım geçtiği gözlenir. Böylece, ESR spektrometresinin ęalıřma ilkesi, sistem üzerine uygulanan magnetik alanın rezonans değerine ulaşması ięin yavaş yavaş değiştirilmesi ve buna bağlı olarak kristal alęıç üzerinde her alan değerinde geçen akımın kaydedilmesi esasına dayanır. Magnetik alan modülasyon bobinleri ile modüle edildiğinden, yansıyan mikrodalga da modüle edilmiş olur (Apaydın, 1991).

ESR spektrometresi kullanılarak sağ ve tırnak örneklere üzerinde yapılan ölçümler, sabit frekansta (~ 9.3 GHz) magnetik alan taraması ve rezonans soğurmasının birinci türevi olarak kaydedilen spektrumlar ile yapılmıştır. Ölçümlerde, 100 kHz modülasyon frekansı ve saptanan diğer optimum koşullar kullanılmıştır. Örnek spektrumlarının daha şiddetli elde edilebilmesi için, ölçümlerde güç artırılmış, ancak bu artırma işleminde çizgilerin doyuma gideceği güç değerinden uzak kalmaya özen gösterilerek güç değeri 2 mW olarak seğilmiştir. Standart olarak strong pitch ($g=2.0028$) kullanılmıştır. Ölçümlerde, örnek ve standarda ait ESR sinyallerinin tepeden tepeye sinyal genişlikleri (ΔH_{pp}), ve rezonans alanları (H_5 , H_s) belirlenmiş ve standardın spektroskopik yarıma ęarpanı g_s değeri kullanılarak,

$$g_s = g_s H_s / H_5$$

(Bkz. 2.5) bağıntısı ile, örneğin spektroskopik yarıma ęarpanı g_s değeri bulunmuştur. Ölçülen ESR sinyal şiddetleri, hem örneğin sinyal şiddetinin standartın sinyal şiddetine oranı şeklinde normalize edilmiş, hemde kütle normalizasyonu yapılarak elde edilmişlerdir.

Sıcaklık incelemelerinde, örneğin üzerinden soğutulmuş veya ısıtılmış azot gazı geçirme esasına dayanan Bruker VT-111 tipi sayısal sıcaklık kontrol sistemi ile 20-140°C aralığında sıcaklığı ayarlanabilen BT3 marka sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır.

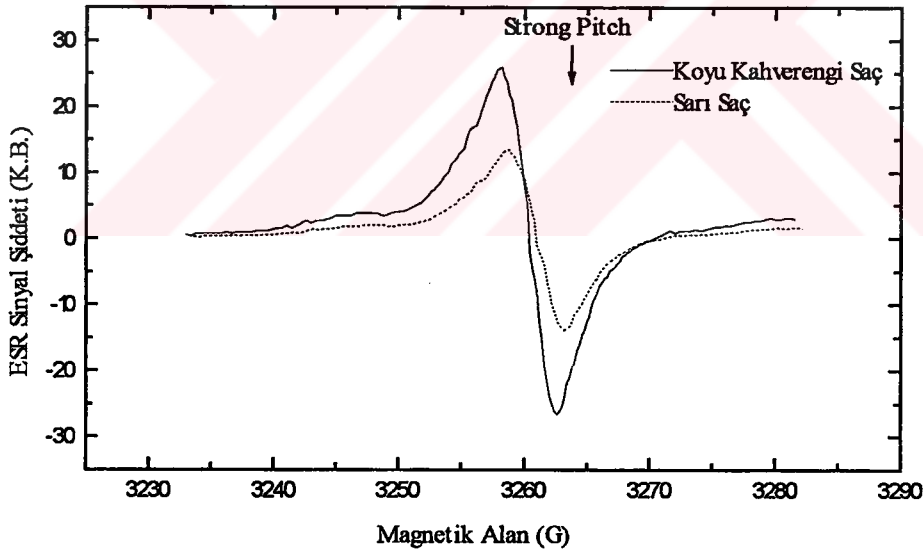


4.DENEYSEL BULGULAR

4.1. Saç ve Tırnak Örneklerinin Fon Spektrumları

4.1.1.Saç Örneğinin Fon Spektrumu

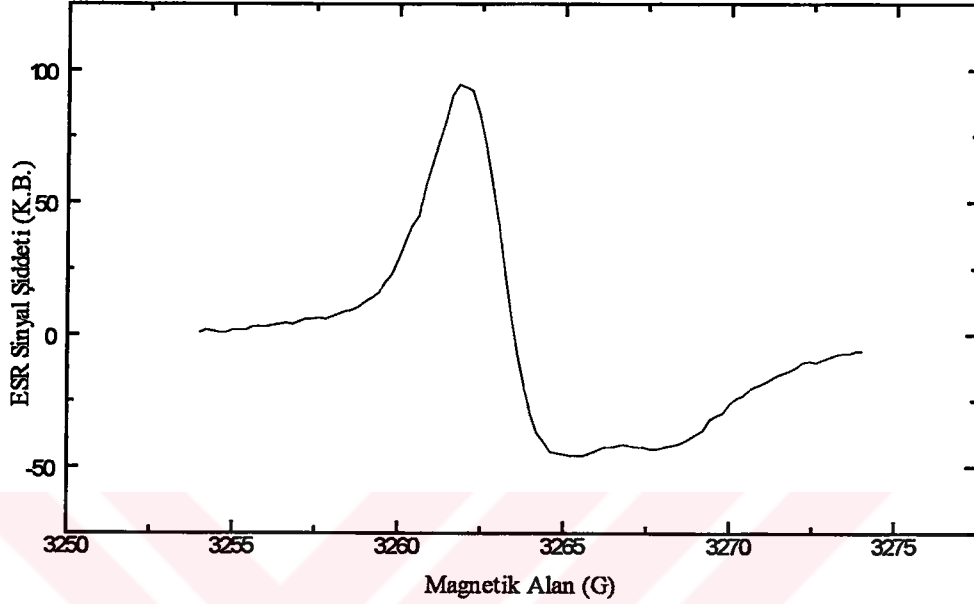
Çizgi şekli gausiyen (%45) ve lorentzian (%55) çizgi şekillerinin bir karışımı olan saç örneği spektrumlarında tepeden tepeye genişlik (ΔH_{pp}) ortalama olarak 4.7 G, spektroskopik yarıлма çarpanı g ise, saç rengine bağlı olarak 2.0037-2.0052 aralığındadır. Saçın ESR sinyal şiddeti ve g değeri saç rengi ile yakından ilişkilidir. Saç örneklerinde gözlenen fon sinyali, saçta, saçta renk verici madde olarak bulunan melaninin serbest radikal içermesi sonucu oluşur (Bkz. Kesim 2.3.2). Saç ve tırnak örneklerinin fon spektrumları, örnekler üzerinde ışınlama ve mekanik etkinin olmadığı durumlarda gözlenen spektrumlardır. Koyu renk saçlarda melanin konsantrasyonu daha fazla olduğundan koyu renk saçların fon sinyal şiddetleri, açık renk saçlara göre daha fazladır. Şekil 4.1'de, koyu kahverengi ve sarı renk saç örneklerinin oda sıcaklığındaki fon spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.1. Saç örneklerinin fon spektrumları (-)Koyu kahverengi (.)Sarı

Değişik renlerdeki saç örnekleri farklı melanin türleri içerdiğinden, her farklı renkteki saç örneği için farklı sinyal şiddeti ve g değerine sahip spektrumlar elde edilir. Kaydedilen ESR spektrumlarından g değerinin açık renk saçlarda (sarı, açık kumral)

2.0037-2.0041, koyu renk saçlarda 2.0040-2.0043 ve kızıl renk saçta 2.0050-2.0052 olduğu belirlenmiştir. Açık renk ve koyu renk saç spektrumları çizgi şekilleri açısından büyük benzerlik gösterirken (Şekil 4.1), kızıl saç için gözlenen çizgi şekli diğer renklerdeki saç örneklerinden farklıdır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Kızıl saç fon spektrumu

Kızıl saçın çizgi şeklindeki bu değişikliğin nedeni, kızıl saçın yapısal da, diğer renk saçlardan farklı olmasıdır(Bkz. Kesim 2.3.2).

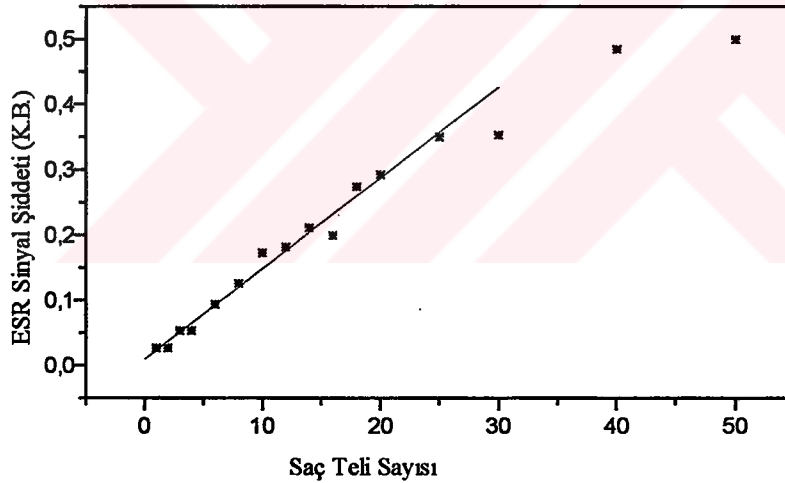
Değişik renklerdeki saç örneklerinin ESR spektrum şiddetleri beyaz saçta göre normalize edilerek Çizelge 4.1. oluşturulmuştur. Örneklerin, aynı zamanda kütle normalizasyonları da yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Yaklaşık 50 kişiden alınan değişik renk ve kalınlıklardaki saç örneklerinin bağlı şiddetleri

Renk	Siyah	Koyu Kahve.	Orta Kahve.	Kızıl	Açık Kahve.	Sarı	Gri	Beyaz
Bağlı Şiddet	2.63	2.49	1.71	1.59	1.32	1.28	1.33	1.00

Yaklaşık 50 kişiden alınan saç örneklerinin incelendiği bu çalışmada, Çizelge 4.1'den de görüleceği gibi, koyu renk saçlarda yüksek fon sinyal şiddetleri gözlenmiştir. Açık renk saç örneklerinin daha az miktarda melanin içermesi nedeniyle, açık renk saçların şiddetleri daha düşüktür. Beklenenin aksine, gri saç örneğinde oldukça yüksek bir fon sinyal şiddeti gözlenmiştir. Koyu kahverengi saç rengine sahip bir kişiden alınan doğal, boyalı (açık kahverengi) ve kınalı saç örneklerinden elde edilen verilere göre, doğal saç sinyali, kınalı saçtan % 73.7, boyalı saçtan ise % 42.3 daha fazladır. Jölenin de saç spektrumlarına etkisi incelenmiş, ancak anlamlı bir sonuç elde edilememiştir.

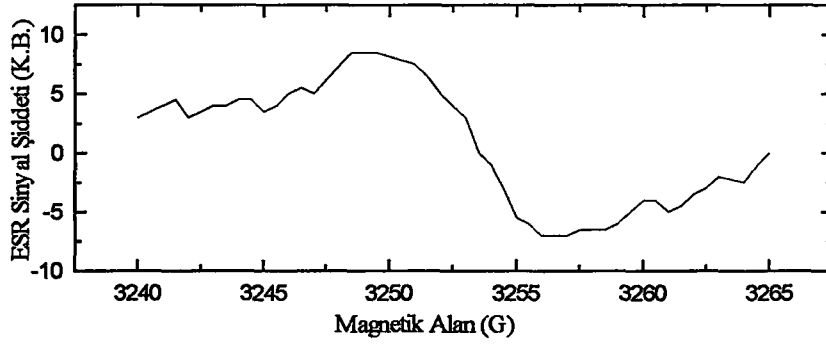
Saçın ESR sinyal şiddetinin kütle bağımlılığı, kalınlığı 83 μm olan açık kahverengi saç örneği kullanılarak incelenmiştir. 2 cm uzunluğunda kesilen saç tellerinin kütlesi yaklaşık 2×10^{-4} g dır. İki kez tekrarlanarak elde edilen saç teli sayısına bağlı ESR sinyal şiddet değişimleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, yaklaşık 30 saç teline kadar (~ 6 mg), ESR sinyal şiddetinin saç teli sayısına (kütle) bağımlılığı çizgiseldir. Bu bilgi de dikkate alınarak, saç örnekleri ile yapılan incelemelerde bu doğrusal bölgede kalınacak şekilde kütle miktarı seçmeye özen gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Saç örneğinde ESR sinyal şiddetinin saç teli sayısına (kütle) bağımlılığı.

4.1.2. Tırnak Örneğinin Fon Spektrumu

Tırnak örneğinin fon sinyali geniş, çoğunlukla az şiddetli ve iyi çözünmemiştir. Tırnak örneği için spektroskopik yarılnma çarpanı g , ~ 2.0042 , tepeden tepeye genişlik ise (ΔH_{pp}) 4.5 G civarında bulunmuştur. Şekil 4.4'de, tırnak örneği için oda sıcaklığında kaydedilen fon spektrumu gösterilmiştir.



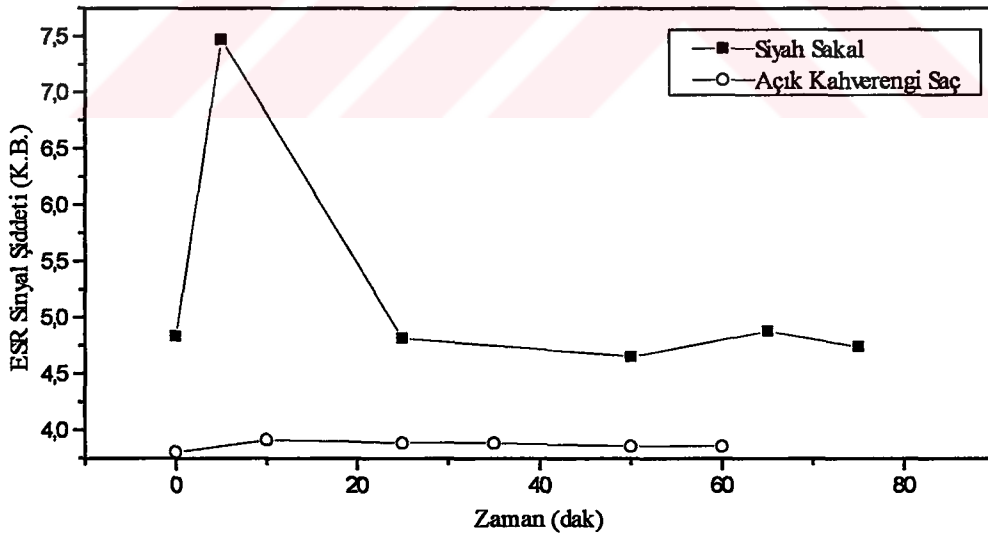
Şekil 4.4. Tırnak örneği fon spektrumu

4.2. Işınlama Çalışmaları

4.2.1. Işınlanan Saç Örnekleri

4.2.1.1. Güneş Işığında Tutulan Saç Örnekleri ve Zaman İncelemesi

Çeşitli renklerdeki saç örnekleri, 2 saat süresince güneş ışığında, olabildiğince aynı konumlarda tutulmuşlardır. Tüm örneklerin ışınlama işleminden önce ve sonra ESR spektrumları kaydedilmiştir. Bu örneklerden, siyah sakal ve açık kahverengi saç için ESR sinyal şiddetlerinin zamana bağlılığı incelenmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Güneş ışığına tutulmuş açık kahverengi saç ve siyah sakal örneklerinin spektrumları

Şekil 4.5.'den de görüldüğü gibi, güneşe tutulan açık kahverengi saç örneğinin sinyal şiddetinde zamanla fazla bir değişim gözlenmezken, siyah sakal örneğinin sinyal

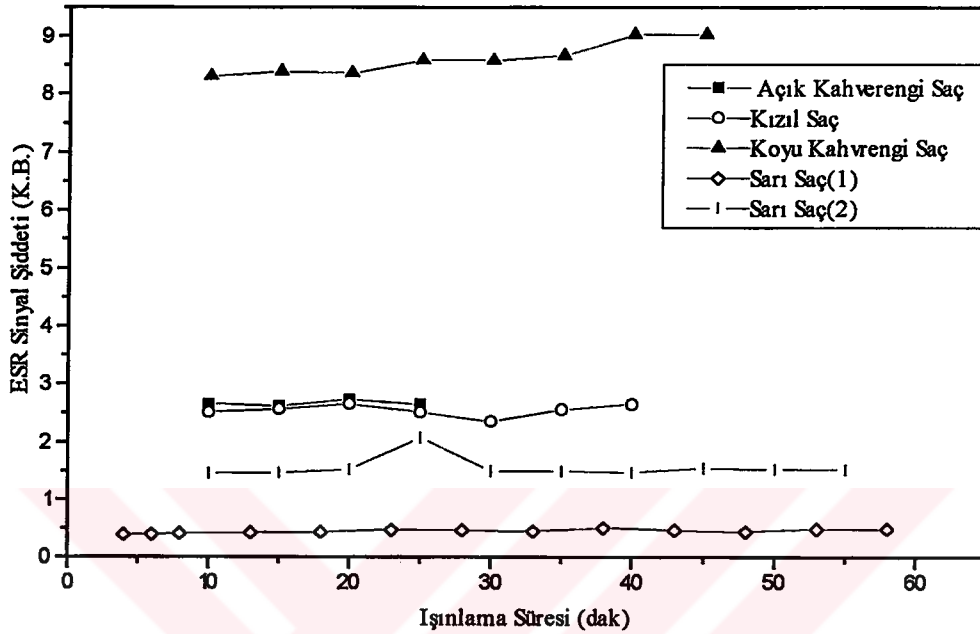
şiddeti ~10 dakikalık bir sürede büyük bir artış gösterir. Gözlenen bu şiddet artışı, zamanla çok hızlı bir düşüş ile yaklaşık 25 dakikanın sonunda fon şiddet değerine ulaşır. Işınlama ve ölçüm düzeneklerindeki koşulları nedeniyle şiddet artışı çevresinde daha sık ölçümler alınamamıştır. İki kez tekrarlanan bu çalışmada, aynı sonuçlar bulunmuştur. İleride daha ayrıntılı incelemeler yapmak üzere farklı çalışmalara geçilmiş, ancak daha sonra bu çerçevede benzer bir çalışma yapılamamıştır.

4.2.1.2. UV Işınları ile Işınlanan Saç Örnekleri ve Zaman İncelemesi

UV kaynağı kullanılarak, 2 tür sarı, açık kahverengi, koyu kahverengi ve kıvrıl saç örneklerinde ışınlama süresine bağlı ESR sinyal şiddetlerinin değişimleri incelenmiştir. Aynı zamanda, sarı, kıvrıl ve koyu kahverengi saç örnekleri için ışınlama sonrası zaman incelemeleri yapılmıştır.

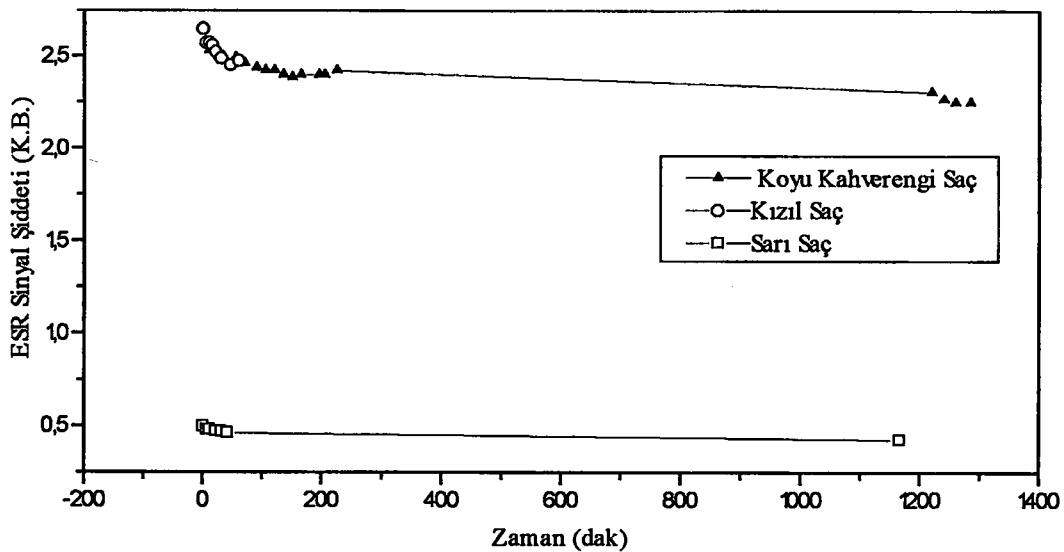
300W'lık UV kaynağının kullanıldığı ışınlama işlemleri boyunca, örnekler tüp dışında, kaynakla uzaklıkları hep aynı kalacak şekilde ışınlanmıştır. Işınlama işlemleri, oda sıcaklığında 5 dakika süreyle yapılmıştır ve ışınlanan örneklerin ESR spektrumları kaydedilerek ışınlama süresine (doza) bağlı şiddet değişimleri incelenmiştir. Birçok kez tüpten çıkartılıp tekrar tüpe yerleştirilen saç örneklerinin yöneliminin ve kavite içerisindeki konumunun değişmemesine büyük özen gösterilmiştir. UV kaynağı ile, oda sıcaklığında (~20°C) yapılan ışınlama çalışmalarında, ışınlanan örneklerin sıcaklığının ışınlama süresinin 5. dakikasında ~37°C'ye ulaştığı gözlenmiştir. Ancak, bu miktardaki ısınma etkisi, saç örneklerinin ESR spektrumunda herhangi bir değişikliğe neden olmaz (Kesim 4.3.1.2.). Bu yüzden, UV kaynağı ile yapılan ışınlama çalışmalarında, örnekte sıcaklık değişimleri ihmal edilmiştir. Değişik renklerdeki saç örnekleri için UV ışınlama süresine bağlı olarak gözlenen ESR sinyal şiddet değişimleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6.'dan da görüldüğü gibi, 1. tür sarı saç örneğinde, ışınlama süresine bağlı olarak sinyal şiddetinde belirgin bir değişim olmamaktadır. 2. tür sarı saç örneği için ise, sinyal şiddetinde ~25 dakikalık ışınlama süresi bölgesinde belirgin bir değişim gözlenir ve daha sonra bu şiddet değeri 30 dakika içerisinde hızlı bir sönümlerle tekrar fon sinyal değerine ulaşır. Işınlama süresinin ilk değerlerinde sinyal şiddetinde artış gözlenen kıvrıl saç örneği için, ışınlama süresinin 20 dakikaya ulaştığı bölgede düşüşler söz konusudur. Açık kahverengi saç sinyal

şiddetinde de, kızıl saçta gözlenen sinyallere benzer etkiler görülür. Koyu kahverengi saç örneği için, ışınlama süresinin artışı ile birlikte sinyal şiddetinde gözlenen artış devam eder. Şekil 4.6'da verilen eğri değişimlerinin çok belirgin olmamasına karşın, ilerde yapılacak çalışmalara yön vermesi açısından ile verilmiştir.



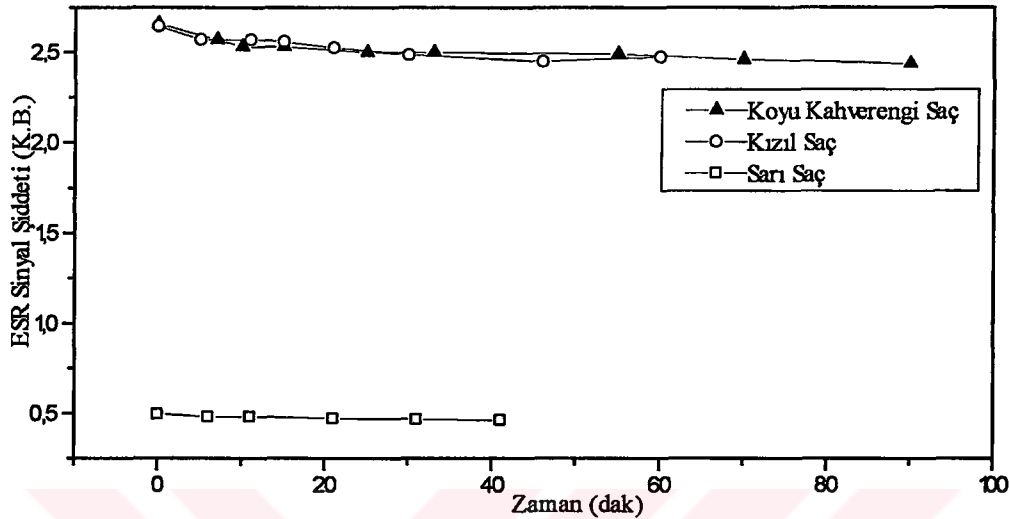
Şekil 4.6. Değişik saç örnekleri için UV ışınlama süresinebağlı şiddet değişimi

UV ışınları ile ışınlanan sarı, kızıl ve açık kahverengi saç örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin, uzun zaman aralığındaki değişimi Şekil 4.7.'de, kısa zaman aralığındaki değişimi ise Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7. UV ışınlanmış değişik renklerdeki saç örneklerinde şiddetin zamanla değişimi (uzun zaman)

Şekilden de görüldüğü gibi, UV ışınlamasından sonra saç örneklerinin çizgi şiddetlerinde zamanla azalma olmaktadır. İncelenen saç örneklerinden, kızıl saç 60 dakika içerisinde % 6.94, sarı saç yaklaşık 1200 dakikada %16.97, koyu kahverengi saç ise yaklaşık 1300 dakika içerisinde % 18.10 oranında azalmıştır.



Şekil 4.8. UV ışınlanmış değişik renklerdeki saç örneklerinde şiddetin zamanla değişimleri (kısa zaman)

Örneklerin ESR sinyal şiddetlerinde zamana bağlı olarak gözlenen bu azalma, **sönüm** terimi ile açıklanır. Organik maddelerde serbest radikaller kendiliğinden bozunurlar ve bozunma hızları, maddenin yapısı ile bozunan serbest radikalın türüne bağlı olarak değişir (Nakajima, 1989). Bozunma hızları arasındaki ilişki ve konsantrasyon belirlenerek, moleküllerin ürün oluşturabilmek için girdikleri reaksiyonlar hakkında bilgi alınabilir (Young, 1963). Saç ve tırnak örneklerinin ESR çizgi şiddetlerinde zamanla oluşan sönümün kinetiği araştırılmıştır. Gözlenen sönümün $I=I_0e^{-kt}$ bağıntısı

ile verilen 1. dereceden bozunma kinetiği ve $I = \frac{I_0}{kt + 1}$ bağıntısı ile verilen 2.

dereceden bozunma kinetiğine uyup uymadığı incelenmiştir. Bu amaçla, birinci dereceden bozunma kinetiği için $\ln(I/I_0)$, t , ve ikinci dereceden bozunma kinetiği için de $1/I_0 \cdot t$ grafikleri çizilerek sönüm kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Bağıntılarda geçen; t ışınlamadan sonra geçen süre, I_0 başlangıçtaki serbest radikal sayısı, I , t zaman sonundaki serbest radikal sayısı, k ise bozunma sabitidir. Yapılan denemelerde, deneysel verilerin birinci ve ikinci dereceden bozunma kinetiklerine uymadıkları

görülmüştür. Sönüm kinetiğini belirleyebilmek için, Dole (1986)'un ikinci dereceden sönüm için geliştirdiği bir yaklaşım denenmiştir. Bu yaklaşıma göre, yapıdaki radikallerin bir kısmı ($I_{o,2}$) sönerken, diğer bir kısmı ise ($I_{o,1}$) katı içerisinde tuzaklanarak sönüm kinetiğine katkıda bulunmaz. Yapıdaki toplam radikal sayısı başlangıçta I_o ($I_o = I_{o,1} + I_{o,2}$), t anında I ($I = I_{o,1} + I_2$) ise, radikal sayıları arasındaki ilişki (4.1) eşitliğinde verildiği gibi ifade edilir.

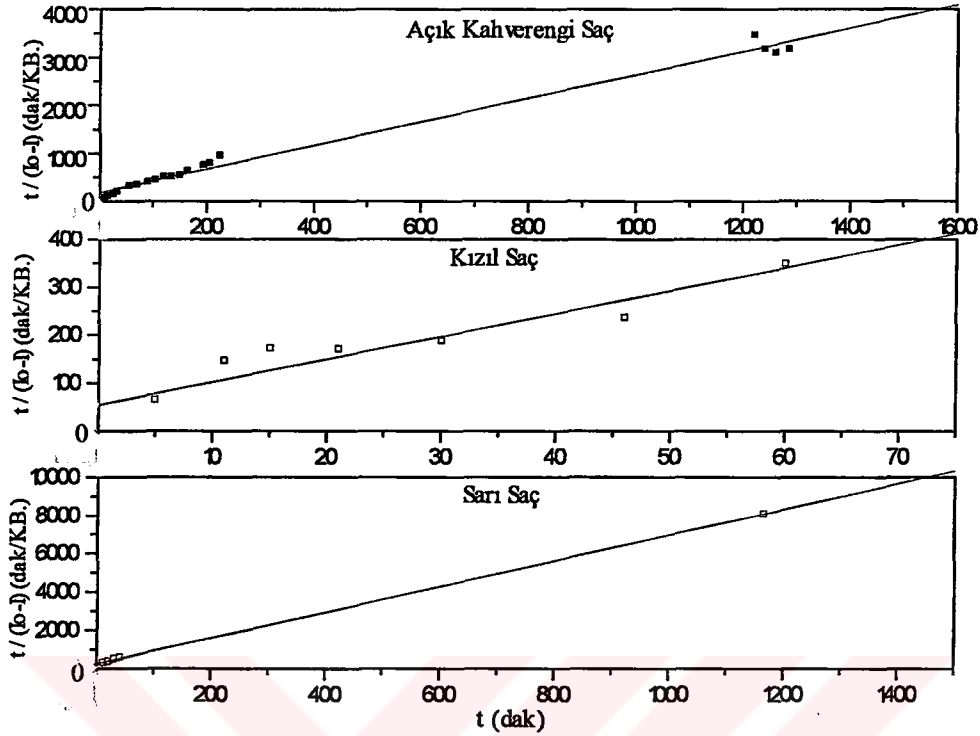
$$\frac{t}{I_o - I} = \frac{1}{I_{o,2}^2 k} + \frac{t}{I_{o,2}} \quad (4.1)$$

Bağıntıda geçen; t ışınlamadan sonra geçen süre, I_o başlangıçtaki toplam serbest radikal sayısı, $I_{o,2}$ başlangıçta sönüme katılan serbest radikal sayısı, I , t zaman

sonundaki serbest radikal sayısı, k ise bozunma sabitidir. Bu eşitlik, $I = \frac{I_o}{kI_o t + 1}$

şeklinde ifade edilen 2. bozunma kinetiği ifadesinin özel bir halidir. Görüldüğü gibi, (4.1) eşitliğin her iki tarafı da zamana bağlıdır ve eşitliğin sol tarafındaki $t/(I_o - I)$ teriminin t zamanı ile değişimi çizgiseldir. Deneysel verilerin bu yaklaşıma uyup uymadıklarını test etmek için, düşey eksen $t/(I_o - I)$ ve yatay eksen t olacak şekilde grafikler çizilmiş ve değişimin çizgisel olup olmadığına bakılmıştır. Değişimin ancak çizgisel olması durumunda, bu yaklaşım bozunma kinetiği olarak kullanılabilir. Bu şekilde çizilen grafiklerden elde edilen doğruların eğimi $1/(I_{o,2})$ değerini, düşey ekseni kestiği nokta ise $1/(I_{o,2})^2 k$ değerini verecektir. Böylece, eğimden sönüme katılan radikal sayısı ($I_{o,2}$), düşey ekseni kestiği nokta ve $I_{o,2}$ değerleri birarada kullanılarak da sönüm sabiti k 'yı belirlemek mümkün olacaktır.

UV ışınlanmış değişik renklerdeki saçlara ait zaman-şiddet verilerinden $t/(I_o - I)$, t grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.9). Şekilden de görüldüğü gibi, değişimler çizgiseldir. Elde edilen doğrulardan yukarıda anlatıldığı gibi yararlanılarak incelenen üç farklı saç örneği için bozunma sabitleri belirlenmiştir. Buna göre, açık kahverengi, kırmızı ve sarı saç örnekleri için bulunan bozunma sabitleri sırasıyla $5.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $6.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ve $2.9 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ dir. Bu sonuçlara göre, UV ışınlamasından sonra sönüm hızı kırmızı saçta en yüksek, açık kahverengi saçta ise en düşüktür. Elde edilen doğruların eğimlerinden yararlanılarak sönüme katılan radikallerin toplam radikal sayısına oranlarını da bulmak mümkündür. UV ışınlanmış saç örnekleri için bu değer, açık kahverengi saçta %15, sarı saçta %15 ve kırmızı saçta %8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. UV ışınlanmış değişik renk saç örneklerinin $t/(I_0-I)$, t değişimi

4.2.1.3. Gamma Işınları ile Işınlanan Saç Örnekleri ve Zaman İncelemesi

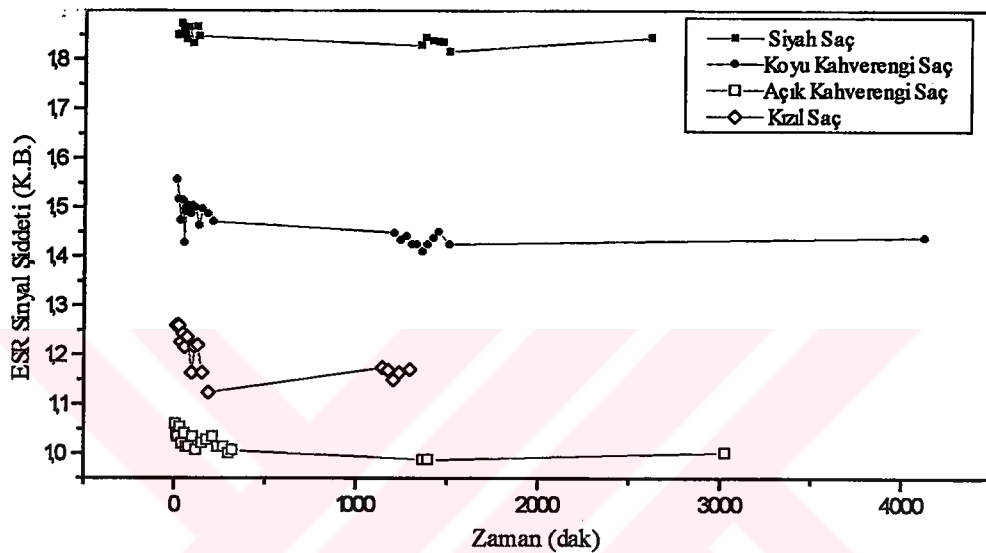
Saç örnekleri ile yapılan γ -ışınlaması çalışmalarının özeti aşağıda verilmiştir:

- 1- 3Gy'lik düşük dozda ışınlanmış açık kahverengi (2 kez tekrarlandı), kızıl, koyu kahverengi ve siyah saç örneklerinin sinyal şiddetlerinin zamanla değişimi incelenmiştir.
- 2- 15-40 Gy doz aralığında 4 farklı doz değeri için, koyu kahverengi saç örneğinin doz bağımlılığı incelenmiştir.
- 3- 1.33kGy'lik dozda ışınlanmış beyaz, sarı, açık kahverengi, kızıl, koyu kahverengi (2 tür örnek), boyalı saç (açık kahverengi) örneklerinin sinyal şiddetlerinin zamanla değişimi incelenmiş, ancak sadece açık kahverengi saça ait olan sonuçlar verilmiştir.
- 4-11.5kGy'lik dozda ışınlanmış koyu kahverengi ve açık kahverengi saç örnekleri için sinyal şiddetlerinin zamanla değişimleri incelenmiştir.

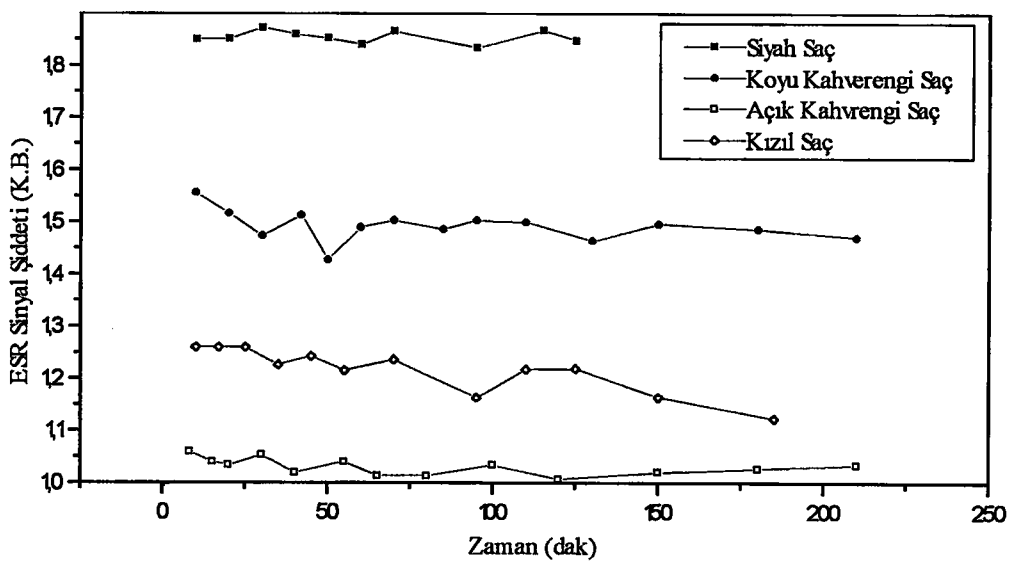
Yukarıda özetlenen ışınlama çalışmaları ile ilgili ayrıntılı bilgiler aşağıda verilecektir.

1- 3 Gy'lik Dozda Işınlanan Saç Örnekleri

3 Gy'lik dozda ışınlanan açık kahverengi, kızıl, koyu kahverengi ve siyah saç örnekleri için sinyal şiddetlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Ayrıca, deneyin tekrarlanabilirliğini görmek için, açık kahverengi saç örneği ile ölçümler bir kez daha tekrarlanmıştır. Tekrarlanan ölçümlerde uyumlu sonuçlar bulunmuştur. Işınlanan değişik renklerdeki saç örnekleri için uzun zaman incelemeleri Şekil 4.10'da, kısa zaman incelemeleri ise Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10. 3 Gy'lik dozda ışınlanmış değişik renklerdeki saç örneklerinde şiddetin zamanla değişimi (uzun zaman)

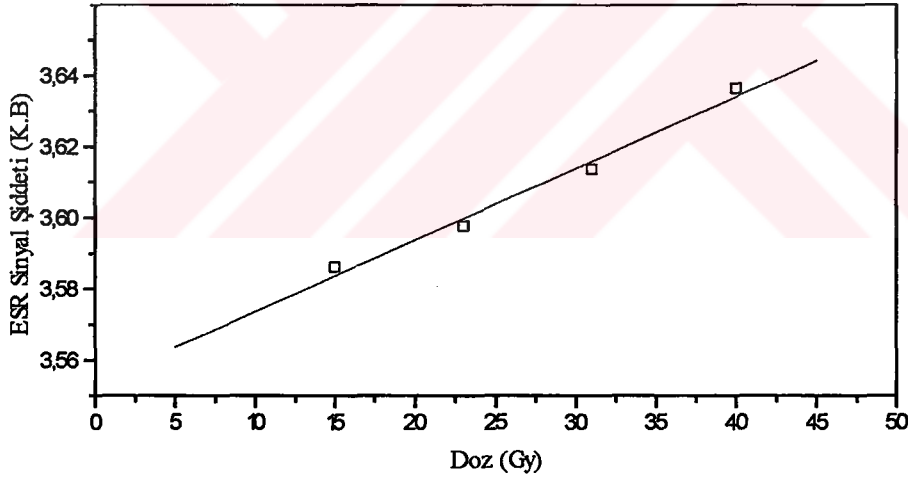


Şekil 4.11. 3 Gy'lik dozda ışınlanmış değişik renk saç örneklerinde şiddetin zamanla değişimi (kısa zaman)

3 Gy'lik dozda ışınlanan değişik renklerdeki saç örnekleri için sinyal şiddetlerinin zamanla değişimi, UV ışınlanması sonrası elde edilen verilerle benzerlik göstermektedir. Oluşan radikallerin zamanla sönümleri Kesim 4.2.1.2'de önerilen bozunma kinetiğine uygulanmıştır. Sinyal şiddetlerinin zamanla değişim verileri kullanılarak, $t/(I_0-I)$,t grafikleri çizilmiş ve 3 Gy'lik dozda ışınlanmış saç örnekleri için bozunma sabitleri belirlenmiştir. 3 Gy'lik düşük doz çalışmasında sönüm oldukça yavaştır ve incelenen saç örneklerinin bozunma sabitleri birbirlerine yakın değerlerdedir ($k \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

2- 15-40 Gy Aralığında Doz Işınlaması

Koyu kahverengi saç örneği kullanılarak, 15-40 Gy doz aralığında 15, 23, 31 ve 40 Gy doz değerleri için ışınlama çalışmaları yapılmış ve örneğin sinyal şiddetinin doza bağımlılığı incelenmiştir. ESR spektrumları, ışınlama işlemlerinden 10'ar dakika sonra kaydedilmiştir. Yapılan çalışma sonucu elde edilen doz-cevap eğrisi Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Koyu kahverengi saç örneğinin 15-40 Gy doz aralığında doz-cevap eğrisi

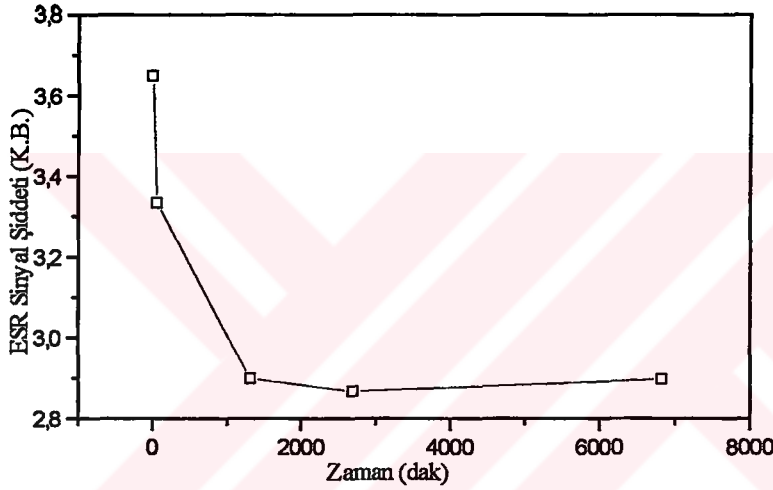
Şekilden 4.12'den de görüldüğü gibi, 15-40 Gy doz değerleri aralığında ışınlanan kahverengi saç örneğinin doz-cevap eğrisi çizgiseldir. Bu çizgisellikten yararlanılarak, radyasyona maruz kalan saç örneklerinin ne miktarda radyasyon soğurduğunu belirlenebilir.

3- 1.33kGy'lik Dozda Işınlanan Saç Örnekleri

1.33 kGy'lik dozda beyaz, sarı, açık kahverengi, kıvı, koyu kahverengi (2 farklı örnekte), boyalı (açık kahverengi) saç örnekleri ışınlanmışlardır. Bu gruptaki ışınlama çalışmalarında saç örnekleri pyrex cam tüpler içerisinde ışınlanmışlar ve örneklere ESR sinyal şiddetlerini belirlemek için,

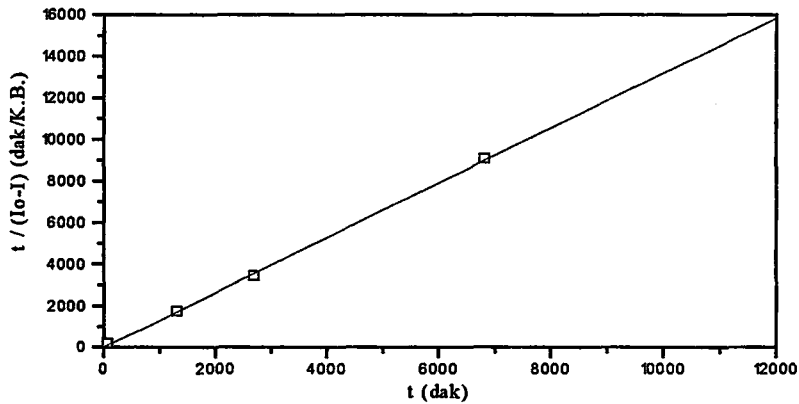
$$I_{\text{örnek}} = I_{\text{cam}} + I_{\text{örnek}} - I_{\text{cam}}$$

şeklinde işlemler yapılmıştır. Bu örneklere, sadece açık kahverengi saç örneği, ışınlandıktan sonra, ışınlanmamış başka bir tüpe konularak incelenmiş ve bu kesimde sadece bu örneğe ait olan sonuçlar irdelenmiştir. Şekil 4.13'de ışınlanan açık kahverengi saç örneğinin sinyal şiddetinin zamanla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.13. 1.33 kGy'lik dozda ışınlanmış açık kahverengi saç örneğinin sinyal şiddetinin zamanla değişimi

Açık kahverengi saçın sinyal şiddetinin zamanla değişimi, Kesim 4.2.1.2'de açıklanan bozunma kinetiğine uyarlanarak $t / (I_0 - I)$, t değişimleri çizilmiştir (Şekil 4.14).

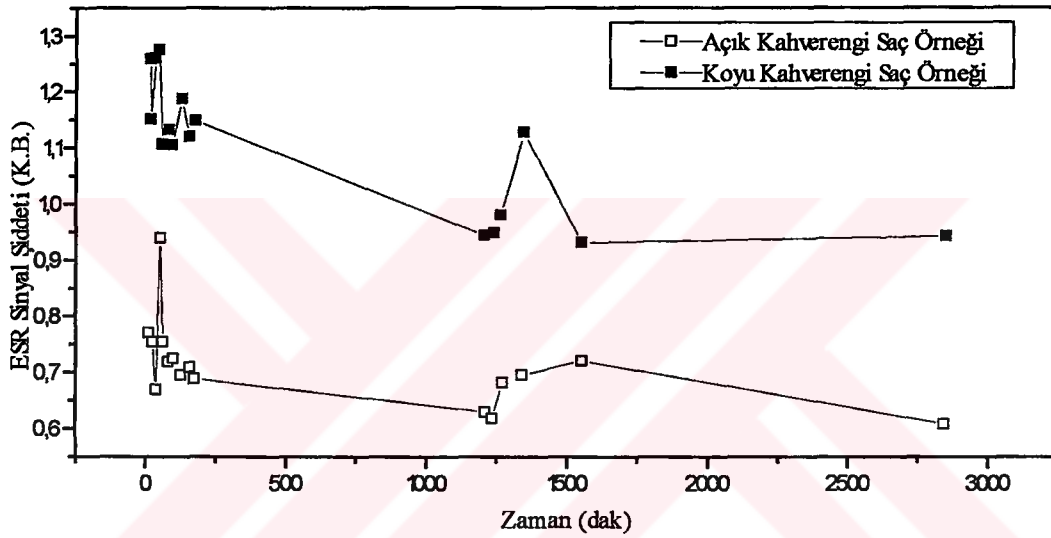


Şekil 4.14. 1.33 kGy'lik dozda ışınlanmış açık kahverengi saç örneğinin $t / (I_0 - I)$, t değişimi

Şekil 4.14 yardımıyla, 1.33 kGy'lik dozda ışınlanan açık kahverengi saç örneği için bozunma sabiti $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, sönmeye katılan radikallerin toplam radikal sayısına oranı ise 0.21 olarak bulunmuştur.

4. 11.5 kGy'lik Dozda Işınlanan Saç Örnekleri

11.5 kGy'lik doz değerinde koyu ve açık kahverengi saç örnekleri tüp dışında ışınlanmış ve ESR sinyal şiddetlerinin zamanla değişimleri incelenmiştir. Örneklerin sinyal şiddetlerinde zamanla genel bir sönmüş gözlenmektedir (Şekil 4.15), yaklaşık 1400 dakika sonunda ise sinyal şiddetinde gözlenen ani bir artış, 300 dakika içerisinde tekrar eski değerine dönmektedir.



Şekil 4.15. 11.5 kGy'lik dozda ışınlanan koyu ve açık kahverengi saç örneklerinde sinyal şiddetlerinin zamanla değişimi

4.2.2. Işınlanan Tırnak Örnekleri

Üzerlerine mekanik etki uygulanmayan tırnak örnekleri, el parmakların distal uçlarından kesildiği şekliyle tüp dışında ışınlanmışlar ve daha sonra kaviteye yerleştirilerek incelenmişlerdir.

4.2.2.1. UV Işınları ile Işınlanan Tırnak Örnekleri ve Zaman İncelemesi

Tırnak örneği kullanılarak yapılan UV ışınları ile ışınlama çalışmalarında, tırnak örneğinin sinyal şiddetinin ışınlama süresi ile değişimi incelenmiş ve geniş, iyi

çözünmemiş ESR spektrumları elde edilmiştir. Şekil 4.16'da UV ışınlanmış tırnak örneğinin sinyal şiddetinin ışınlama süresine bağımlılığı gösterilmektedir.



Şekil 4.16. Tırnakta UV ışınlama süresi bağlı şiddet değişimi

Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi, UV ışınları ile ışınlanmış tırnak örneğinin sinyal şiddeti, ışınlama süresinin artışı ile belirgin bir değişim göstermez. Işınlama süresinin ~25 dakika bölgesinde tırnak şiddetinde artış, daha sonraki bölgelerde ise yerel azalmalar gözlenir.

4.2.2.2. Gamma Işınları ile Işınlanan Tırnak Örnekleri ve Zaman İncelemesi

γ -Işınları ile ışınlanan tırnak örnekleri kaynağa parçalanmadan konulmuş, ışınlandıktan sonra ise parçalarına ayrılarak incelenmiştir. Yaklaşık 200 Gy'lik dozda ışınlanan iki farklı tırnak örneği için sinyal şiddetinin zamanla değişim verileri elde edilmiştir. UV ışınlanmış tırnak örneğinde elde edilen sonuçlara benzer olarak, γ ışınları ile ışınlanmış tırnak örneğinde de, geniş ve iyi çözünmemiş ESR spektrumları elde edilmiştir. Görülen bu özellikten dolayı fazla sayıda veri alınamamasına karşın, şu özellikler saptanmıştır. 200 Gy'lik dozda ışınlanan tırnak örneklerinden birincisinin sinyal şiddeti, ışınlamadan yaklaşık 10 dakika sonra fon sinyal şiddet değerinin 1.3 katına, ikinci tırnak ise 4 katına ulaşmıştır. Tırnak örneğinde ışınlama etkisi ile oluşan radikal miktarı, tırnak örneğinin yapısal özelliklerine de bağlılık göstermektedir.

Tırnak örneği ile yapılan bir başka γ -ışınlaması çalışmasında, ışınlanan tırnak örnekleri sıvı azot sıcaklığında (77K) incelenmiş ve tırnak örneklerinin çözünürlük ve sinyal şiddetlerinde artış olduğu görülmüştür.

Işınlanmış saç ve tırnak örneklerinde, örneklerin fon sinyallerinin çizgi şekillerinde herhangi bir değişiklik olmadan sadece şiddetlerinde artış gözlenmektedir. Gözlenen bu etki, ışınlama ile oluşan radikallerin, örneklerin fon sinyallerini oluşturan radikallerle aynı tür olduğunun bir göstergesidir. Işınlama sonrası saç ve tırnak örnekleri için elde edilen sinyal artışlarının, bu örneklerin yapısında bulunan sülfür merkezli radikallere ait olduğu bilinmektedir (Dalgarno and McClymont, 1989; Kudynski et al., 1994).

4.3.Mekanik Etki İncelemeleri

Saç ve tırnak örnekleri ile fon sinyallerinin ve ışınlama etkilerinin incelendiği kesimlerde, örnekler, kişilerden alındığı şekli ile , kesilmeden, parçalara ayrılmadan incelenmişlerdir. Mekanik etki incelemelerinde ise, saç ve tırnak örnekleri ardışık kesme işlemleri ile küçük parçalara ayrılmışlardır.

4.3.1.Saç Örneklerinde Mekanik Etki İncelemesi

Saç örneklerinin ardışık olarak kesilmesi, saç spektrumunun çizgi şeklinde herhangi bir değişim yaratmazken sinyal şiddetinde artışa neden olur. Koyu kahverengi saçlı bir kişiden eş kütleli olarak alınan **kesilmiş** (~2mm) ve **kesilmemiş** saç örneklerin ESR spektrumları karşılaştırılmış ve kesilmiş saç örneğinin sinyal şiddetinin, kesilmemiş örnekten yaklaşık %35 daha fazla olduğu görülmüştür. Bu gözlem, ardışık kesmeler şeklinde uygulanan mekanik etkinin saç örneklerinde ESR'ye duyarlı merkezler oluşturduğunu göstermektedir.

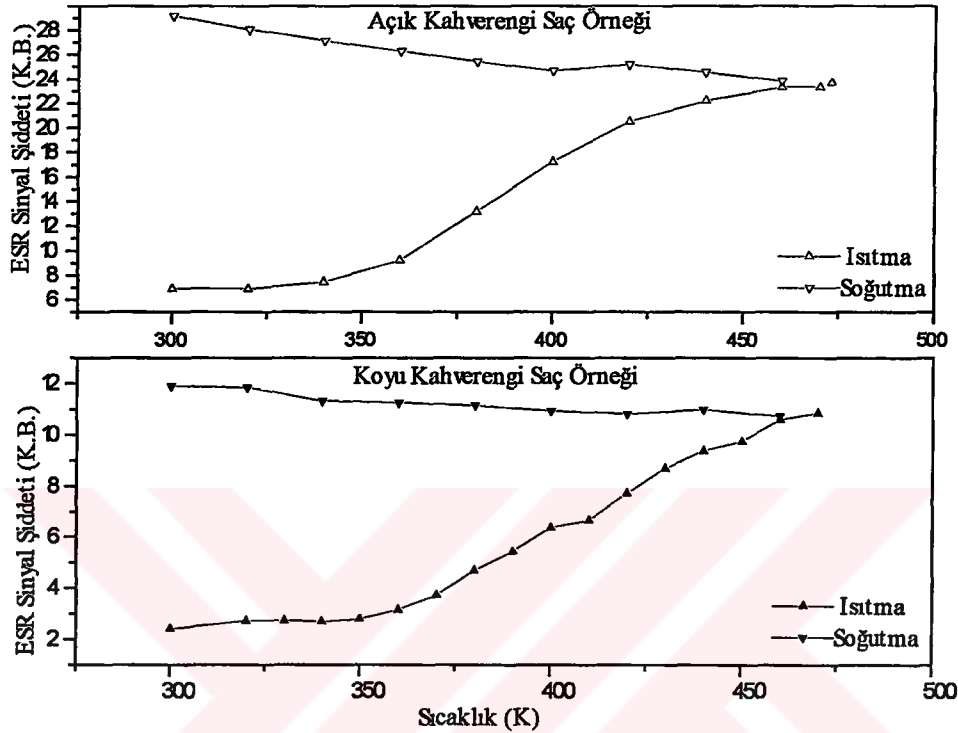
4.3.1.1.Zaman İncelemesi

Saç örneğinde sinyal şiddetinin zamanla değişimi mekanik etki yokken çok azken, kesilen saç örneklerinde hızlı sönümler gözlenir. Mekanik etki sonrasında, saç örneklerinde görülen şiddet azalması, kızıl saç için 24 saatte %25, siyah sakal örneği için ise %50 civarındadır

4.3.1.2.Sıcaklık İncelemesi

Mümkün olduğu kadar uzun boyda kesilen ve üzerine başka bir mekanik etki uygulanmayan açık ve koyu kahverengi saç örnekleri 300K-470K sıcaklık aralığında

incelenmişlerdir. 300K sıcaklığından başlayarak açık kahverengi saç için 20 K adımlarla, koyu kahverengi saç için ise 10 K adımlarla sıcaklık 470K değerine kadar artırılmış, daha sonra ise 470→300K aralığında her iki örnek 20K adımlarla soğutulmuşlardır. Şekil 4.17’de açık ve koyu kahverengi saç örnekleri için 300-470K sıcaklık aralığında ısıtılırken ve soğutulurken gözlenen şiddet değişimleri verilmiştir.



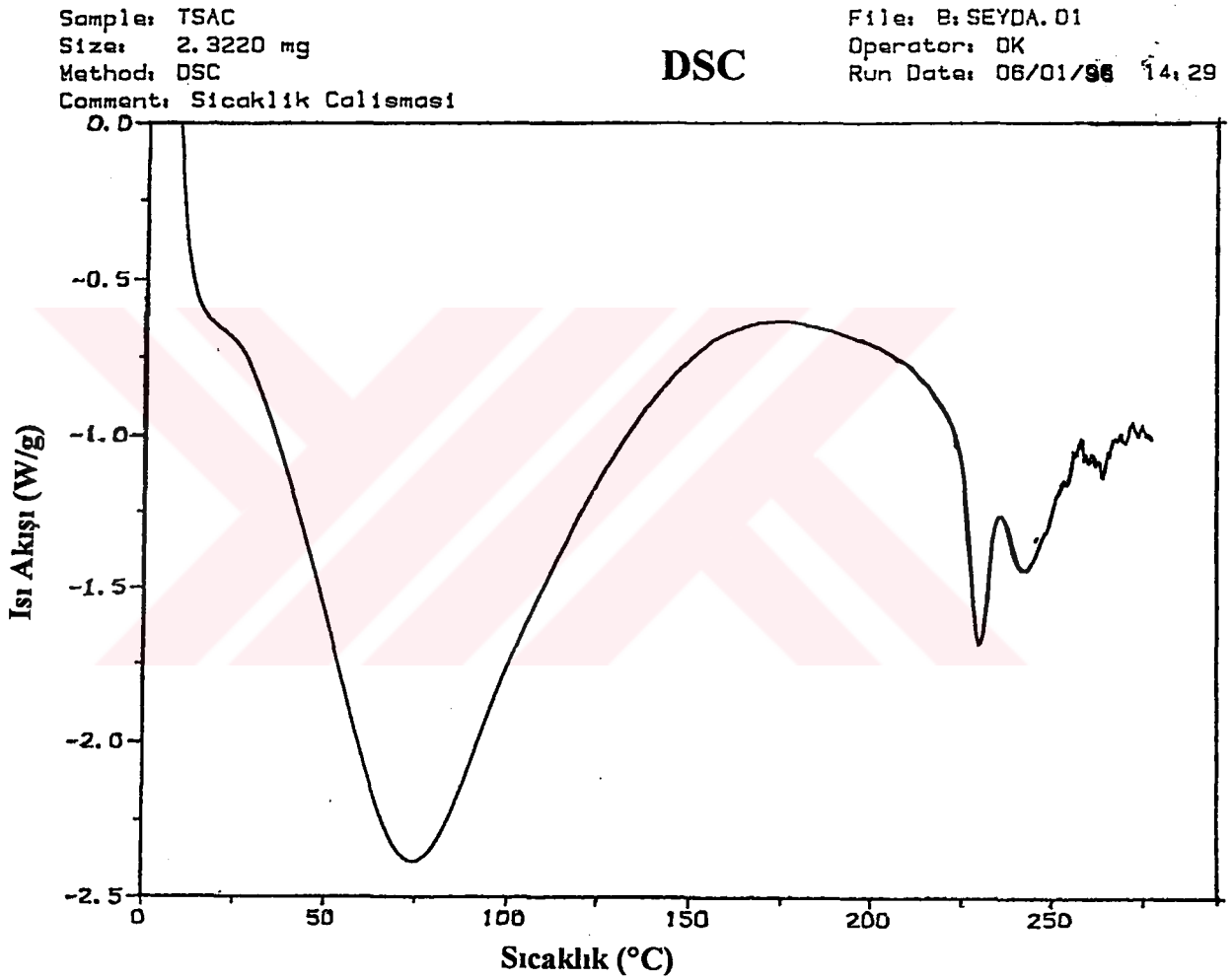
Şekil 4.17 Açık kahverengi ve koyu kahverengi saç örneklerinde şiddetin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.17’den görüldüğü gibi, ısıtılma esnasında örneklerin sinyal şiddetleri yaklaşık 350K sıcaklığında artmaya başlar ve bu artış yaklaşık 460K sıcaklık değerine kadar devam eder. Soğutma esnasında ise, sinyal şiddetinin çok az bir artış gösterdiği, neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Şiddette belirgin değişimlerin gözlemlendiği 350K ve 460K sıcaklık değerleri, Kesim 4.3.1.3’de incelen DSC eğrilerinde ile belirlenen sıcaklık değerleri ile uyum içindedir. Her iki teknikte de aynı değerlerde bulunan bu sıcaklıklar, yapıdaki değişimlere karşı gelir. Bu değişimler, saç keratinine zayıf ve kuvvetli şekillerde bağlı bulunan suyun, sıcaklığın yükselmesi ile yapıdan ayrılmasından kaynaklanabilir. Konu ile ilgili ayrıntılı bilgi Kesim 4.3.1.3.’de verilmiştir. Sıcaklık incelemeleri süresince, saç örneklerinin spektroskopik yarılma çarpanları (g) ile tepeden tepeye çizgi genişliklerinin (ΔH_{pp}) değişmemiştir.

Değişik renklerdeki saç örnekleri aynı zamanda sıvı azot sıcaklığında (77K) da incelenmiştir. Sıvı azot sıcaklığında, saç örneklerinin daha şiddetli tek çizgili spektrumlar verdiği gözlenmiştir.

4.3.1.3.Saç Örneklerinin DSC Yöntemi ile İncelenmesi

Koyu kahverengi saç örneği Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemi ile incelenmiş ve elde edilen termogram Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18. Koyu kahverengi saç örneği için DSC eğrisi

Saç keratini, bir kaç proteinin bileşiminden oluşan bir biyopolimerik maddedir ve amorf ile kristal mikrofibril adı verilen 2 farklı faza sahiptir. Bu çalışmada, DSC

yöntemi, saç keratininin bileşenlerini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Su, saç keratininin bütünleyici bir parçasıdır ve gözlemlerin yapıldığı yerel bölgenin atmosfer koşullara bağlı olarak, saçta belirli bir yüzde ile bulunur.

Saçın DSC incelemesinde, keratine üç farklı şekilde bağlı bulunan suyun çıkışı, 320-420K sıcaklık aralığında geniş bir endotermik maksimum olarak gözlenir. 320-350K sıcaklık aralığında keratine zayıf bağlı suyun çıkışı (Aktivasyon enerjisi 7kcal / mol), 360-390K aralığında keratine daha kuvvetli olarak bağlı bulunan suyun çıkışı (Aktivasyon enerjisi 10 kcal / mol), 390-420K aralığında ise keratine çok kuvvetle bağlı bulunan suyun çıkışı gözlenir (Aktivasyon enerjisi 15 kcal / mol). DSC eğrisinden de görüldüğü gibi, 430K sıcaklık değerlerinde amorf fazda geçiş, 500K sıcaklık değerinde ise, α -kristal fazda yapı bozulması görülür. Zayıf bağlı suyun kristal fazdan çıkışı tersinir olup, örneklerin neme açık tutulması ile kristal yapının tekrar oluşması mümkündür (Milczarek et al., 1992).

DSC eğrilerinde, camsı geçiş sıcaklığı civarlarında artış gözlenir (Bkz. Kesim 2.2.4.1). Bu olay, polimer zincirindeki iç serbestlik derecesinin artmasının bir göstergesidir. Bu çalışmada ise, 430K sıcaklığında, camsı geçiş sıcaklığına zıt karakterde bir amorf faz geçişi görülmüştür. Camsı geçişte ısı akışının (entalpi) artması gerekirken, bu bölgede faz geçişinden sonra azalma gözlenir. Camsı geçiş sıcaklığının tam tersi özellik gösteren bu geçiş **sağlamlaşma geçişi (toughening transition)** olarak bilinir. Sık rastlanan bir geçiş olmayan sağlamlaşma geçişi, saç keratine sıkı bağlı suyun çıkışı sonucu oluşmuş olabilir (Milczarek et al., 1992; Baysal, 1994). 500K sıcaklığında, keratin için erime ve α -kristal yapıda bozulmalar gözlenir. Bunun nedeni, sıcaklık artışı ile birlikte zincir hareketliliğinin artması ve daha az sayıda mikrofibrillerin kristallenmeye katılmasıdır. Yapıda mikrofibriller sayısının azalmasının yanısıra, yüksek sıcaklıklarda yapının kararlılığını sağlayan suyun çıkışı da yapının bozulmasında etkindir. Keratin yapısında bulunan amorf ve kristal fazlar, yapıdaki su miktarı ile yakından ilişkilidir. Bu yüzden, keratinin kullanıldığı sıcaklık çalışmalarında, ortam nemi, dikkat edilmesi gerekli olan en önemli parametrelerdendir.

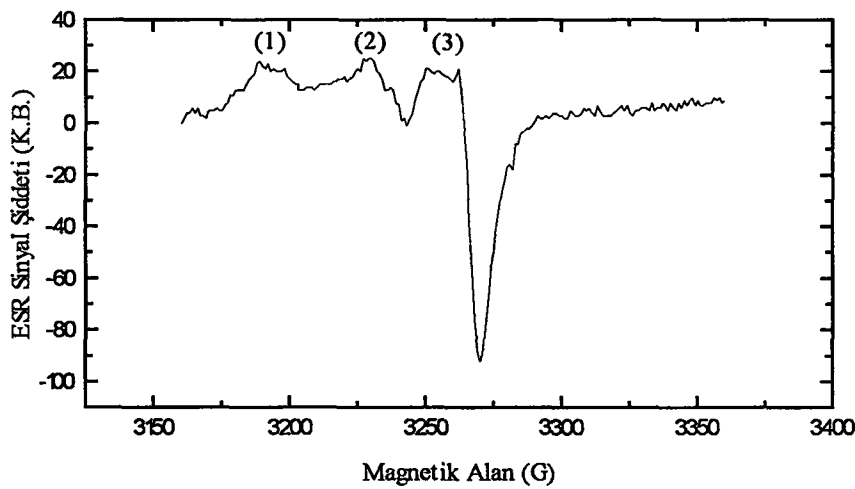
Şekil 4.18'de saç örneğinin DSC eğrisi için elde edilen bu sonuçlar, ESR tekniği kullanılarak elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir (Şekil 4.17). ESR tekniğinin kullanıldığı çalışmada, saç örneğinin sinyal şiddetinin ısıtılma işlemi boyunca yaklaşık 350 K sıcaklık değerine kadar sabit kaldığı, 350-450K aralığında şiddette artış olduğu,

yaklaşık 460K sıcaklık değerinde ise şiddet artışının durduğu gözlenmiştir. Sinyal şiddetinin artmaya başladığı ~350K, yapıda bulunan zayıf bağlı suyun yapıdan çıkmaya başladığı sıcaklığa, şiddet artışının doyuma ulaştığı ~450K ise, sağlama geçişine karşı gelmektedir. Yapılan benzer bir çalışmada, bu sıcaklık değerleri 340K ve 430K olarak verilmiştir (Milczarek et al., 1992).

4.3.2. Tırnak Örneklerinde Mekanik Etki İncelemesi

Saç örneklerinde olduğu gibi, tırnak örneklerinin sinyal şiddetlerinde de mekanik etki sonrası şiddet artışları meydana gelir. Ardışık kesmelerle tırnak örnekleri küçük parçalara ayrıldıkça, sinyal şiddetinde gözlenen artışlar devam etmektedir. Yaklaşık 3 mm küçük parçalara ayrılan tırnak örneklerinin sinyal şiddet değeri, aynı tırnak örneği 2 mm boyutunda parçalarına ayrıldığında % 24, 1mm boyutunda parçalarına ayrıldığında ise % 45 oranında artış göstermiştir. Aynı tırnak örneğinin havanda dövülmesi ile bu şiddet artışı, %64 değerine ulaşmıştır.

Tırnak örneğine mekanik etkinin uygulanması ile, şiddet artışı gözlemlerinden başka, tırnak için gözlenen fon sinyalinden farklı olarak üç çizgili iyi çözünmüş spektrumlar da elde edilir (Şekil 4.19). Şekil 4.19'da gösterilen spektrum, tırnak örneğinin kesildikten yaklaşık 2 saat sonra oda sıcaklığında kaydedilmiş olan spektrumudur. Şekil üzerinde gösterilen (1), (2) ve (3) nolu çizgiler, tırnak örneğinin mekanik etki sonucu gözlenen 3 çizgisidir.

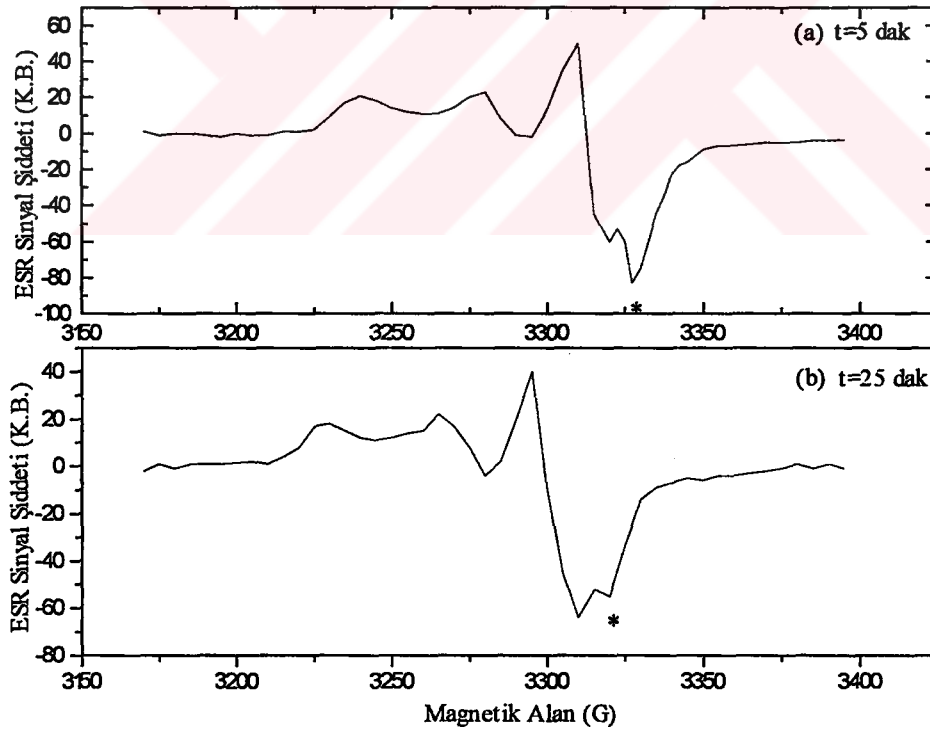


Şekil 4.19. Kesilen tırnak örneğinin oda sıcaklığındaki spektrumu

Mekanik etki çalışmaları esnasında gözlenen özelliklerden bir diğeri, tırnak örneklerinin kesildikten hemen sonra parçalanmaları halinde ESR spektrumlarının düşük şiddetli olmasıdır. Oysa, kesildikten sonra bir kaç gün bekletilen ve daha sonra parçalarına ayrılan tırnak örnekleri için kaydedilen ESR spektrumlarının sinyal şiddeti oldukça fazladır. Bu gözlemin nedeni, tırnak yapısında bulunan suyun, tırnağın kesilmesinden bir kaç gün sonra yapıyı terketmesi olabilir.

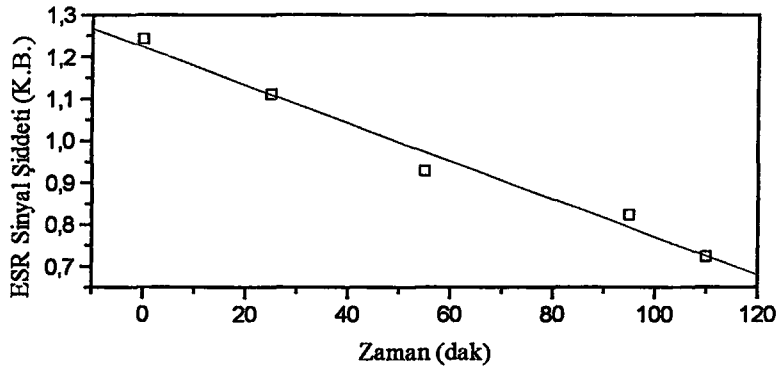
4.3.2.1.Zaman İncelemesi

Mekanik etki sonrası bir çok tırnak örneğinin sinyal şiddetlerinin zamanla değişimleri incelenmiştir. Şekil 4.20’de tırnak örneğinin küçük parçalara ayrıldıktan 5 dakika ve 25 dakika sonraki ESR spektrumları verilmiştir. Aynı tırnak örneğinin 2 saat sonraki spektrumu ise Şekil 4.19’da görülmektedir. Kesilen tırnak örneğinin spektrumu, belirli bir zaman aralığı boyunca sürekli bir değişim içerisindedir ancak, ~ 2 saat sonunda spektrumunun biçimlenimi değişmez kalır ve sadece sinyal şiddetinde azalmalar gözlenir.



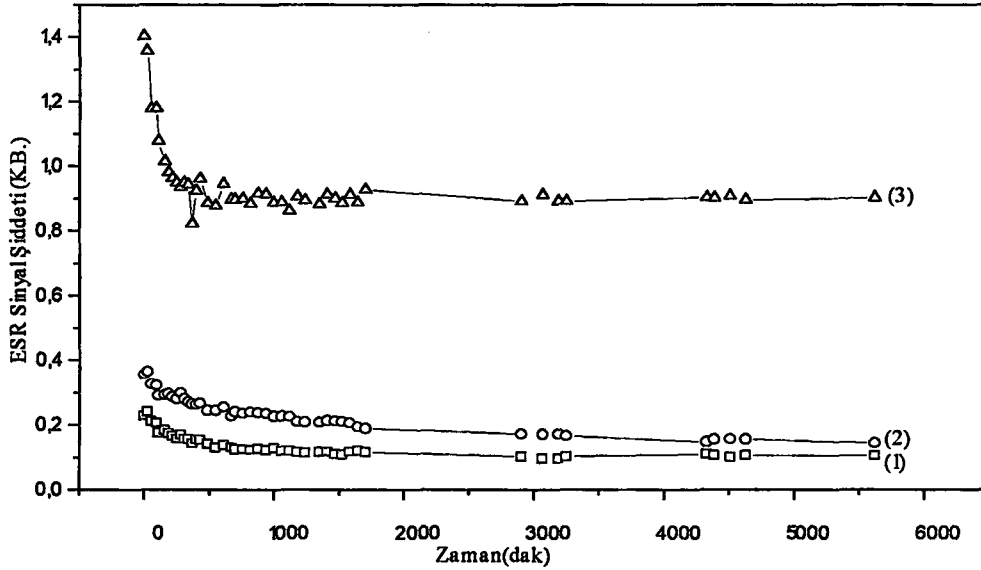
Şekil 4.20. Tırnak örneğinin kesildikten (a) 5 dakika ve (b) 25 dakika sonraki oda sıcaklığı spektrumları

Tırnak örneğinin kesilmesinden hemen sonra, Şekil 4.20'de (*) ile gösterilen, spektrumun 3 nolu çizgisinde ek bir yarılma gözlenir. Şekil 4.20-(a)'da görülen 3. çizgi, bu yarılmanın çok hızlı sönümü sonucu, 20 dakika içerisinde Şekil 4.20-(b)'de görülen çizgiye dönüşmektedir. Kesilme işleminden hemen sonra gözlenen bu yarılmanın zaman bağımlılığı Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, bu yarılmanın zamanla değişimi çok hızlıdır.



Şekil 4.21. Kesilmiş tırnak örneğinin 3. çizgisinde görülen yarılmanın sinyal şiddetinin zamanla değişimi

Aynı zamanda, kesme işleminden hemen sonra, tırnak spektrumun düşük alan değerinde (~ 2970 G) bir başka çizgi daha oluşmakta ve oluşan bu çizgi yaklaşık 2 dakika içerisinde kaybolmaktadır. Mekanik etki ile bir çok tırnak örneği için sinyal şiddetlerinin zaman bağımlılığı incelenmiştir. Bu çalışmalardan birisi Şekil 4.22 'de görülmektedir.

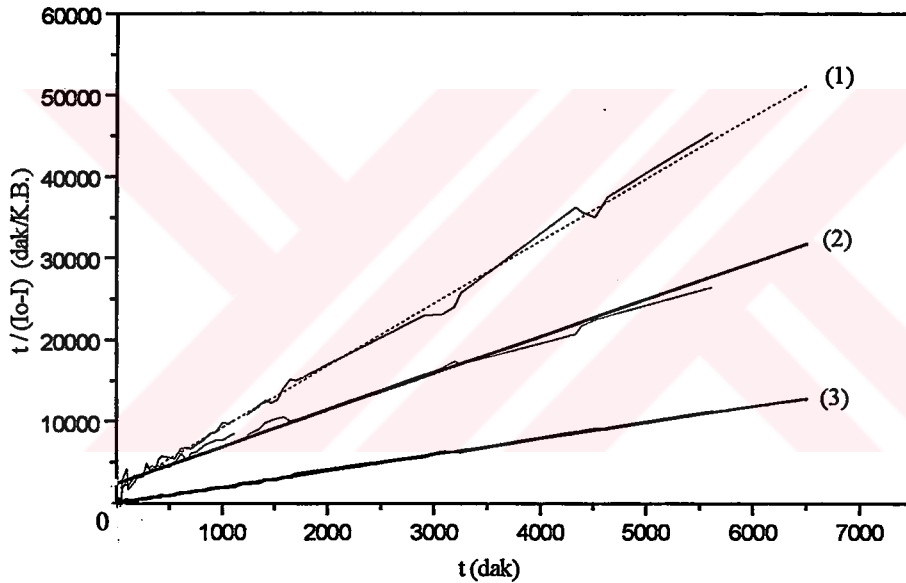


Şekil 4.22. Kesilen tırnak örneklerinin 1, 2. ve 3. çizgi şiddetlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.23'den görüldüğü gibi, kesilen tırnak örneğinin 1., 2., ve 3. çizgilerinin şiddetleri, kesildikten sonra ilk 4 saat içerisinde büyük ölçüde azalmakta, daha sonra ise şiddetteki azalma hızı küçülmektedir. Tırnak örneği spektrumunun en şiddetli çizgisi olan (3) nolu çizgi, tırnak örneğinin kesilmesinin 2. gününde %59, 12. gününde ise %66 oranına düşmektedir. Tırnak örneği yarı şiddet değerine 3 nolu çizgi temel alındığında yaklaşık 8 günde düşmektedir.

4.3.2.1.1. Tırnak Örneğinin Bozunma Kinetiği

Tırnak örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin zamanla değişimlerini incelemek için önceki kesimlerde olduğu gibi $t / (I_0 - I)$, t grafikleri çizilmiş (Şekil 4.23) ve grafiklerden yararlanılarak, tırnak örneğinin üç çizgisi için bozunma sabitleri belirlenmiştir.



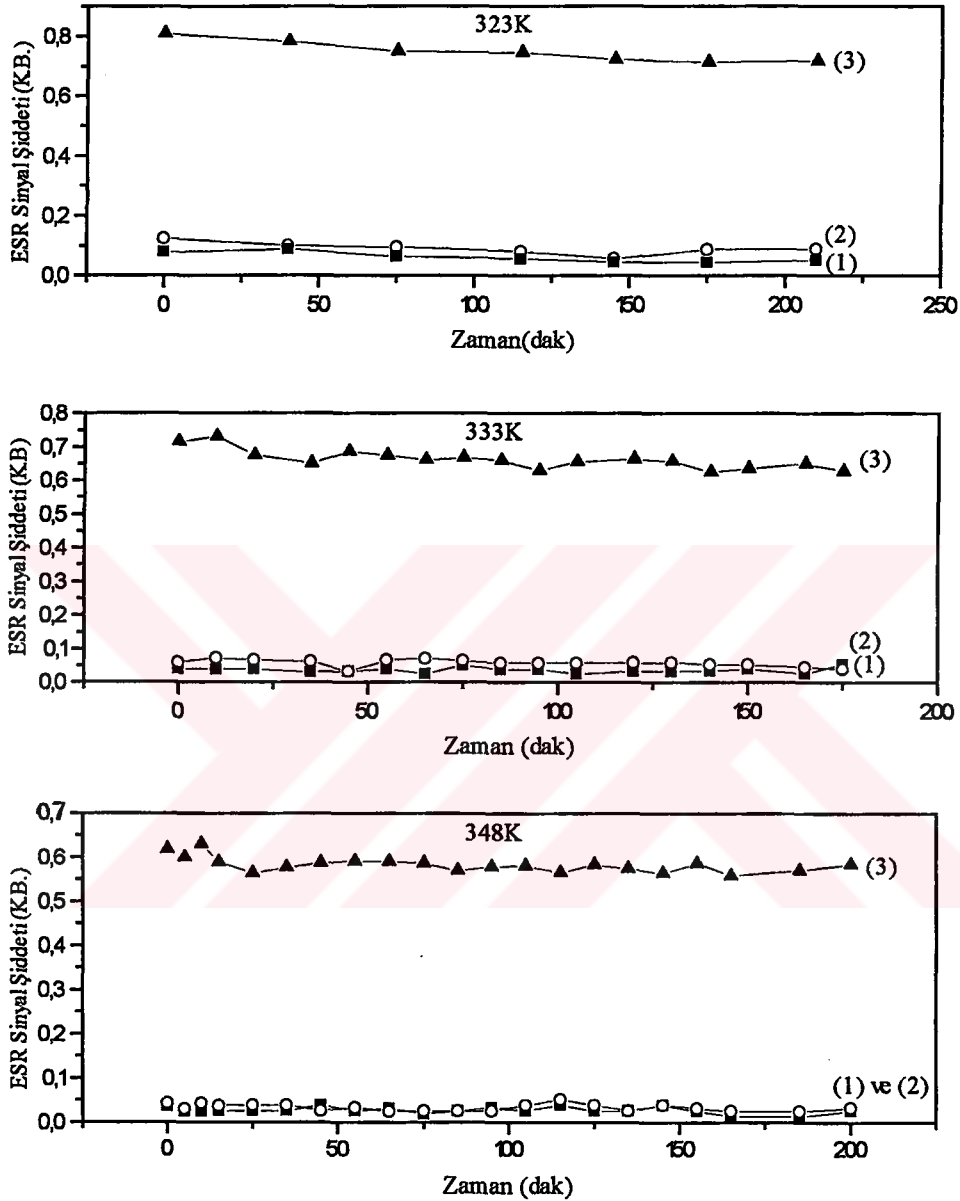
Şekil 4.23. Kesilen tırnak örneği için $t / (I_0 - I)$, t değişimi

Buna göre, tırnak örneğinin bozunma sabitleri 1, 2 ve 3 nolu çizgiler için sırasıyla $6.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 1.4×10^{-4} ve $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tırnak örneğinde en hızlı 3 nolu çizgi, en yavaş ise 2 nolu çizgi bozunmaktadır.

4.3.2.2. Sıcaklık İncelemesi

Tırnak örnekleri ile yapılan sıcaklık çalışmalarından birisi, 4 gün önce parçalarına ayrılan tırnak örneğinin 323K, 333K, 348K sıcaklık değerlerindeki zaman

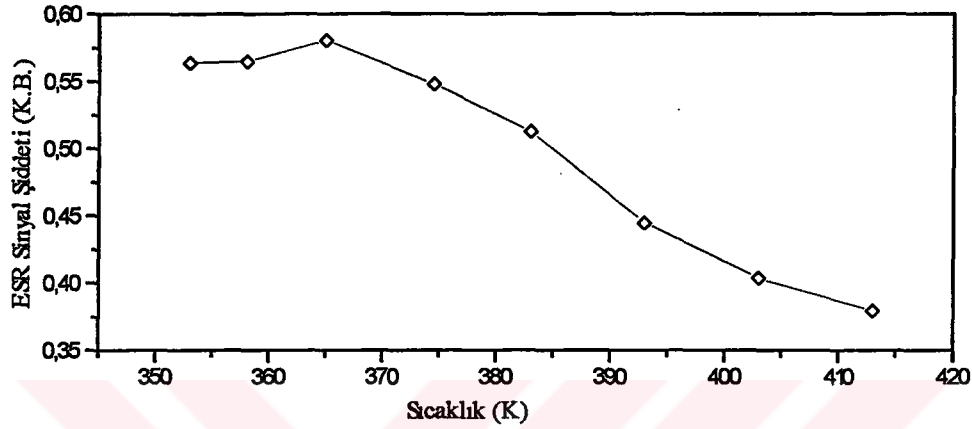
incelemesidir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar bir başka tırnak örneği ile de tekrarlanmış, aynı sonuçlar bulunmuştur. Şekil 4.24'de, tırnak örneğinin 3 nolu çizgisi için sinyal şiddetinin değişik sıcaklıklarda zamanla değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.24. Tırnaktaki 3. çizginin sinyal şiddetinin 323, 333 ve 348K sıcaklık değerleri için zamanla değişim

Şekil 4.24'den görüldüğü gibi, tırnak örneğinin üç çizgisinin sıcaklıkla değişimleri farklıdır. Tırnak örneğinin 1. çizgisinin sinyal şiddeti 323K sıcaklığında oldukça azalmıştır. 333K sıcaklığında 1. ve 2. çizgiler, gürültü sinyalinden zorlukla ayırdedilebilir ve bu sıcaklıkta 2. çizginin sağında giderek belirginleşen bir omuz

oluşmaya başlar. 348K sıcaklığında, tırnak örneğinin 3.çizgisi, genişlemiş ve şiddeti azalmış olarak spektrumda gözlenebilen tek çizgidir. Sıcaklıkla sönüm incelemesi yapılan örnekler daha sonra, 350–410K aralığındaki değişik sıcaklıklarda incelenmiştir. Örnekler, seçilen her sıcaklıkta 10'ar dakika ısıtılmış ve ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil 4.25'de, tırnak örneğinin 3. çizgisinin 350–410K sıcaklık aralığındaki şiddet değişimi verilmiştir.



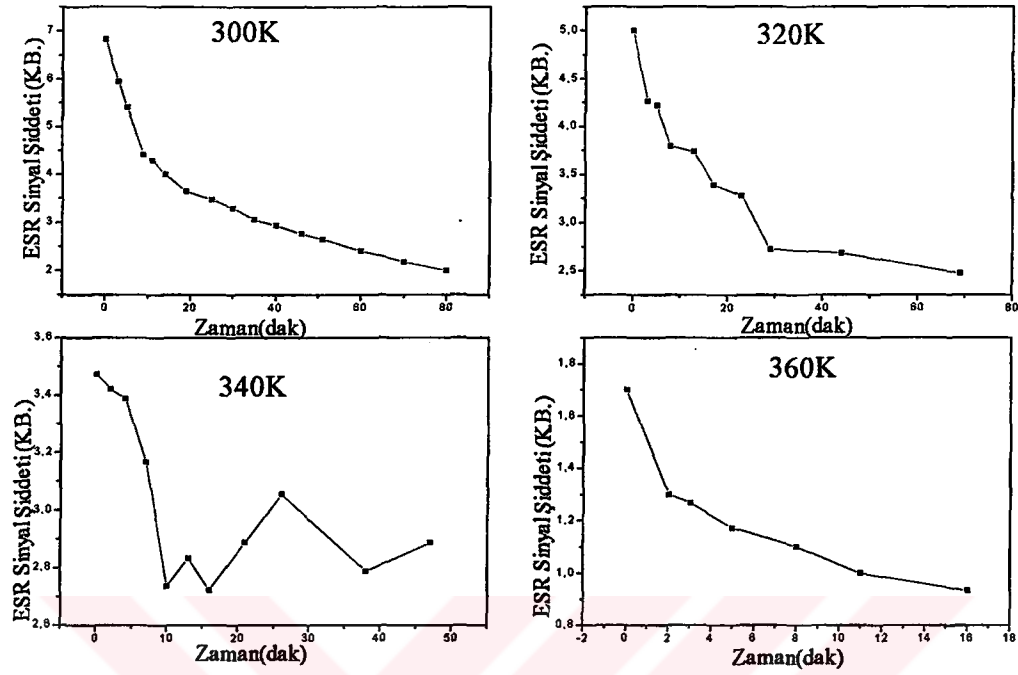
Şekil 4.25. Tırnak örneğinin 3. çizgisinin 350–410K sıcaklık aralığındaki şiddet değişimi

Şekil 4.25'den de görüldüğü gibi, tırnak örneğinin 3. çizgisinin şiddeti sıcaklıkla yaklaşık 370K sıcaklığına kadar artış gösterir, daha yüksek sıcaklıklarda ise şiddette azalmalar söz konusudur. 410K sıcaklığında şiddet yaklaşık olarak %35 oranında azalmıştır.

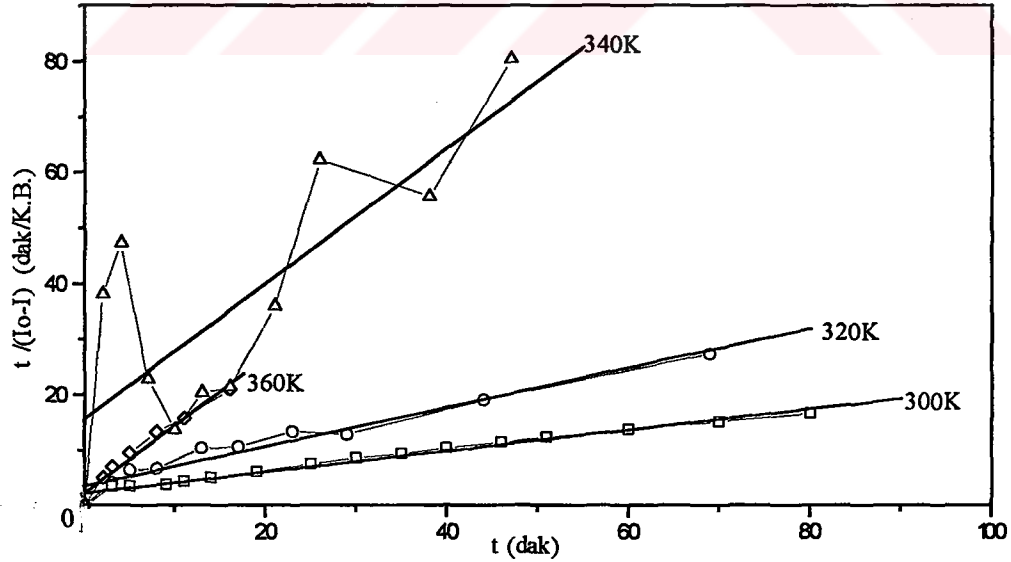
Yapılan bir başka sıcaklık çalışmasında, 300, 320, 340, 360K, 380K sıcaklıkları için tırnak örneğinin zaman incelemesi yapılmıştır. Sonuçlar, iki kez tekrarlanmıştır. Şekil 4.26'da, değişik sıcaklıklarda, tırnak örneğindeki 3.çizginin şiddetinin zamanla değişimini verilmektedir. 380K sıcaklığında, tırnak örneği spektrumunda belirgin bozulmalar gözlemlendiğinden, bu sıcaklıkta veri alınamamıştır.

Tırnak örneğinin 3. çizgisinin 300, 320, 340, 360K sıcaklıklardaki zamanla değişimleri için $t/(I_0-I)$, t grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.27) ve değişik sıcaklıklar için tırnak örneklerinin bozunma sabitleri bulunmuştur. Tırnak örneğinin 300, 320, 340 ve 360K sıcaklık değerlerinde belirlenen bozunma sabitleri sırasıyla, $2.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $5.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ve $1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 'dır. Sıcaklığın artışıyla, tırnak örneğinin bozunma sabitinin de arttığını gözlenmektedir. Bu çalışma ile bulunan veriler kullanılarak, tırnak örneği

için sönüm aktivasyon enerjisi 15.4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması Kesim 4.3.2.2.1'de ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

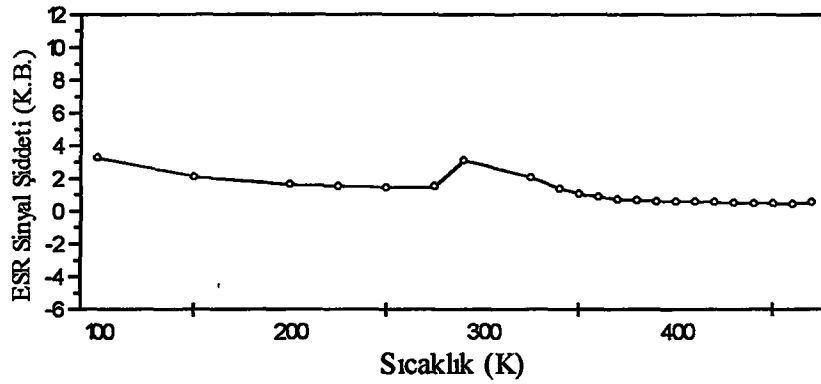


Şekil 4.26. Tırnak örnekleri için 300, 320, 340 ve 360K sıcaklık değerlerinde zaman incelemesi



Şekil 4.27. 300, 320, 340 ve 360K sıcaklık değerlerindeki zaman incelemeleri için $t/(I_0-I)$, t değişimi

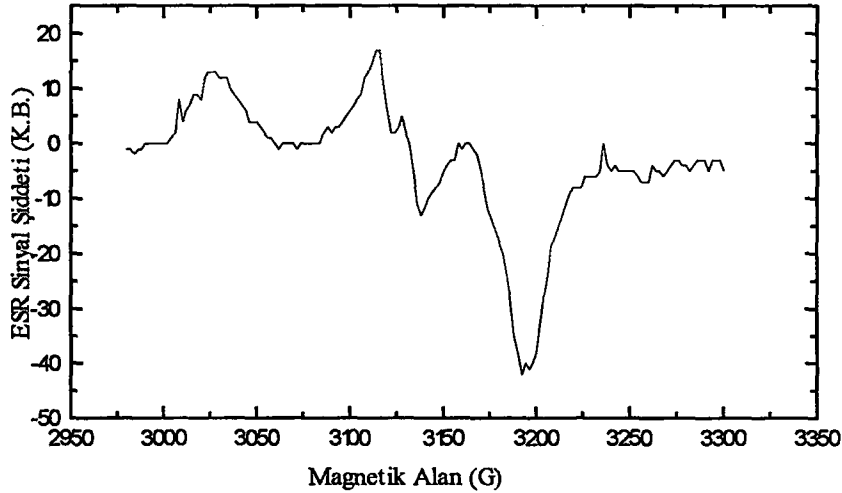
Yapılan bir başka sıcaklık çalışmasında da, tırnak örneklerinin 3.çizgisinin 100-470K sıcaklık aralığındaki şiddet değişimleri incelenmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. Tırnak örneklerinin 100-470K sıcaklık aralığındaki şiddet değişimi

Şekil 4.28'den görüldüğü gibi, tırnak örneğinin 100K'de en büyük olan sinyal şiddeti, 100-290K sıcaklık aralığında sürekli olarak azalmaya devam eder, oda sıcaklığı yakınlarında (300K) ise şiddette tekrar artış gözlenir. Artan şiddet değeri, 300-470K sıcaklık aralığında tekrar düşmektedir.

Şekil 4.29'da, sıvı azot kabı içerisine konulmuş olan tırnak örneğinin ESR spektrumu verilmiştir. Görüldüğü gibi, örneğin sıvı azot sıcaklığındaki (77K) spektrumunda, yarımalar çok belirgin olarak gözlenebilmektedir.



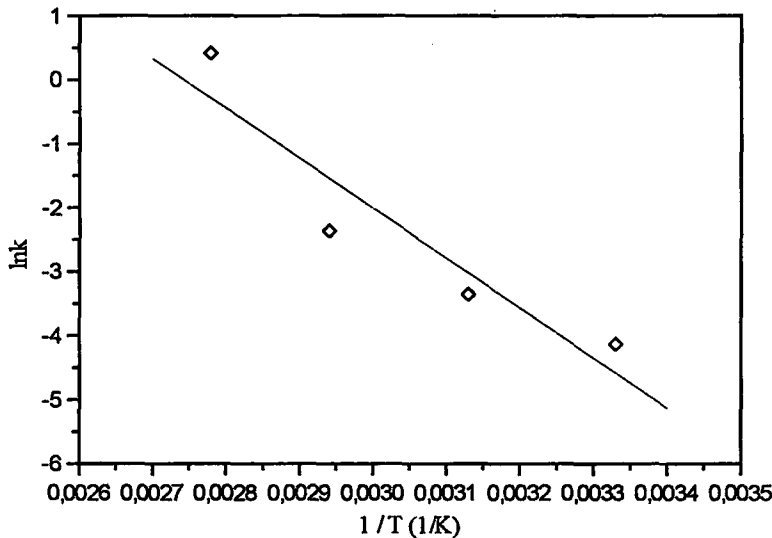
Şekil 4.29. Sıvı azot sıcaklığında (77K) tırnak örneği spektrumu

Tırnak örnekleri kullanılarak yapılan sıcaklık çalışmalarına ek olarak, yakılan tırnak örnekleri de incelenmiştir. Oldukça şiddetli ve keskin tek çizgili spektrum veren bu örneklerin yarı eğri genişlikleri (ΔH_{pp}) ve g değerleri sırasıyla 5.25 G ve 2.0030 olarak bulunmuştur.

Tırnak örnekleri için yapılan sıcaklık incelemeleri boyunca, $\sim 380\text{K}$ sıcaklık değerlerinde belirgin şekil değişiklikleri gösteren ESR spektrumları elde edilmektedir. Bu tür etkinin gözlemlendiği çalışmalardan birinde, $\sim 390\text{K}$ sıcaklığında tırnak örneği spektrumunda değişiklikler olmuş, 24 saat sonunda oda sıcaklığında kaydedilen spektrumda ise, tırnak örneğinin tamamen farklı bir radikal türüne sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, 370–400K sıcaklık aralığında tırnakta yapısal değişimler olduğunun bir göstergesidir.

4.3.2.2.1. Tırnakta Kökçelerin Sönüm Aktivasyon Enerjisi

Maddenin bozunma sabiti ile aktivasyon enerjisi arasında, Arrhenius eşitliği olarak bilinen ve $k \propto e^{-\Delta E / k_B T}$ şeklinde verilen bir ilişki bulunmaktadır. Bağlıda geçen; k bozunma sabiti, k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık, ΔE ise sönüm aktivasyon enerjisidir. Bu eşitlik yardımıyla, değişik sıcaklıklarda bozunma sabitleri belirlenen tırnak örnekleri için (Şekil 4.27), $\ln k$, $1/T$ grafikleri çizilmiş (Şekil 4.30) ve tırnak için sönüm aktivasyon enerjisi 15.4 kcal/mol olarak bulunmuştur.



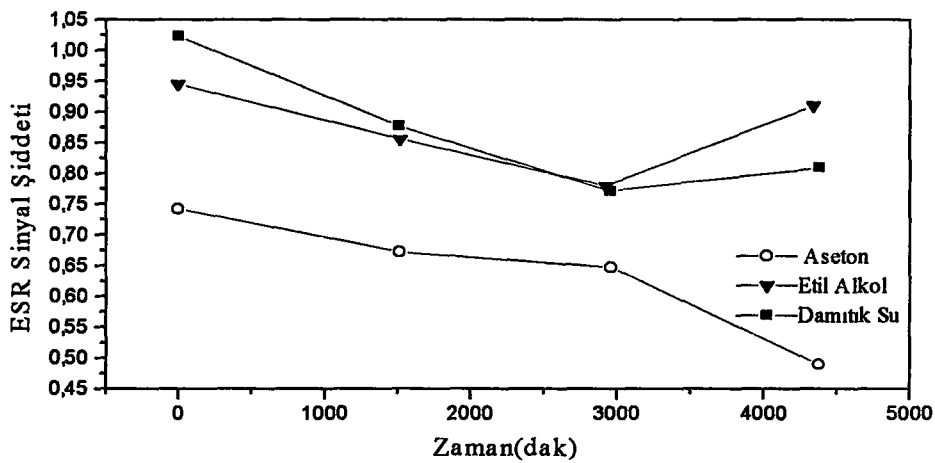
Şekil 4.30. Tırnak örneği için $\ln k$, $(1/T)$ değişimi

4.4.Yıkamanın Saç ve Tırnak Örnekleri Üzerine Etkisi

ESR çalışmalarında kullanılacak örneklerin çeşitli çözücülerden nasıl etkilendiklerini belirlemek amacıyla, saç ve tırnak örnekleri üzerine yıkamanın etkisi de araştırılmıştır. Yıkama çalışmalarında çözücü olarak, damıtık su, aseton ve etil alkol kullanılmıştır.

4.4.1.Yıkamanın Saç Örneği Üzerine Etkisi

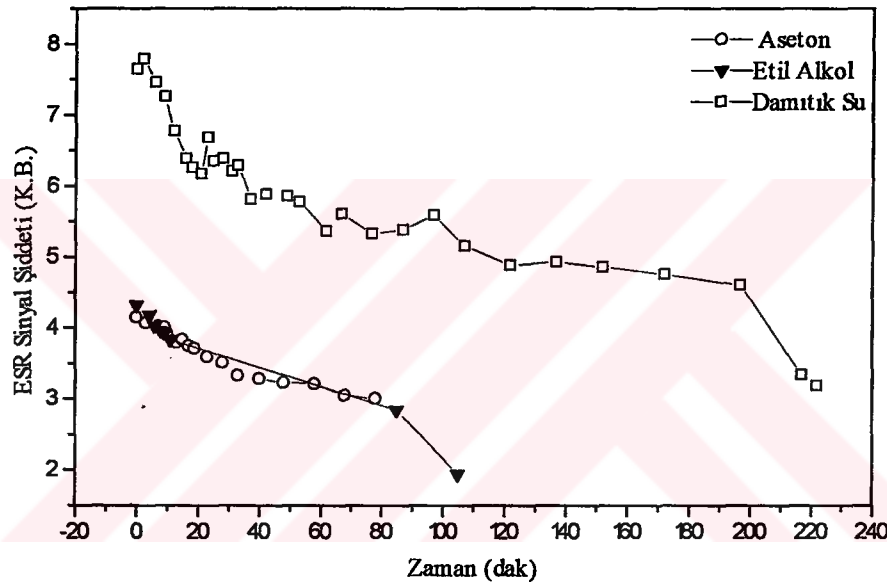
Kesilmeden, damıtık su, aseton ve etil alkol içerisine konulan açık kahverengi saç örnekleri, çözücülerde 40 dakika süreyle bekletilmişlerdir. Daha sonra yaklaşık 4.5 saat 50°C sıcaklıkta, yaklaşık 17 saat süresince de 40°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Farklı çözücülerde bekletilmiş olan saç örneklerinin her birinden 30 tel alınarak yapılan incelemelerde, damıtık suda bekletilen saç örneğinin sinyal şiddeti en büyük, asetonunda bekletilen saç örneğinin sinyal şiddeti ise en küçük bulunmuştur. Yıkanan örneklerin çizgi genişlikleri ve g değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Yıkanan örneklerin kesilmeden önce ve sonraki spektrumları kaydedilmiş ve mekanik etki sonucu oluşan radikallere yıkamanın etkisi araştırılmıştır. Kesilen saç örneklerinden, damıtık suda bekletilen saç örneğinin sinyal şiddeti %34, asetonunda bekletilen saç örneğinin sinyal şiddeti %23, alkolde bekletilen saç örneğinin sinyal şiddeti ise %5.3 oranında artmıştır. Bu sonuçlara göre, alkol ile yıkanan saç örnekleri üzerinde mekanik etki yolu ile radikal oluşturma olasılığı düşmektedir. Damıtık su, aseton ve etil alkol ile yıkanan saç örneklerinin zamanla sinyal şiddetlerinde gözlenen değişimler Şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.31. Değişik çözücülerde yıkanan saç örnekleri için çizgi şiddetlerinin zamanla değişimi

4.4.2. Yıkamanın Tırnak Örneği Üzerine Etkisi

Saç örneğinde olduğu gibi, tırnak örneği de, kesilmeden damıtık su, aseton ve etil alkol çözücüleri içerisinde bekletilmiş, daha sonra da yaklaşık 4.5 saat 50°C sıcaklıkta, 17 saat süresince de 40°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kuruyan tırnak örnekleri 1.5 mm boyutlarında kesilerek sönümlerine bakılmıştır. Yıkama etkisinden sonra kesilen tırnak örneğinin üçüncü çizgisinde şiddetin zamanla değişimi Şekil 4.31’de gösterilmiştir. Elde edilen bu verilerle, yıkanmadan önce ölçüm alınan tırnak örneklerinin verileri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.32. Değişik çözücülerle yıkanan tırnak örneklerinin 3. çizgileri için şiddetin zamanla değişimi

Yıkanmadan kesilen tırnak örneğinin 3. çizgisi için belirlenen bozunma sabiti $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 'dir ve bu değer, alkol ile yıkanan tırnak örneği için de değişmez kalır. Damıtık su ile yıkanan tırnak örneğinin bozunma sabiti $6.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, asetonla yıkanan örneğin bozunma sabiti ise $1.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ şeklinde bulunmuştur. Buna göre, alkol ile yıkama tırnak örneğinin bozunma hızında herhangi bir değişiklik yaratmaz, su ve aseton ile yapılan yıkama çalışmalarında ise tırnağın sönüm hızında azalmalar gözlenir.

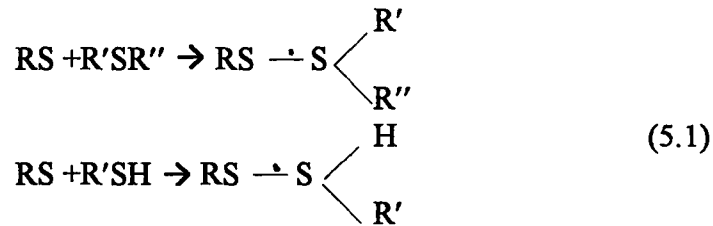
5. BENZETİŞİM ÇALIŞMALARI

5.1 Tırnak İçin Önerilen Kökçe Türleri

Deneysel bulgular bölümünde, mekanik etki sonrası elde edilen tırnak spektrumlarının çok çizgili olduğu görülmüştür (Kesim 4.3). Bu bölümde ise gözlenen bu spektrum çizgilerini verebilecek radikal türleri önerilerek, benzetişim çalışmaları yapılmıştır. Oda sıcaklığı ve sıvı azot sıcaklığı için elde edilen benzetişim spektrumları, Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verilmiştir.

Tırnak örneğinde birden fazla radikal türünün oluşumu mümkün olsa bile, sıvı azot sıcaklığında (77K) gözlenen tırnak örneği spektrumu kükürt merkezli radikal türüne aittir. Saç ve tırnak örneklerinde bol miktarda bulunan sistin amino asiti, serbest mercaptan grupları (-S-H) içermektedir (Bkz. Şekil 2.4). Mercaptan grupları kolayca okside olarak S-S şeklinde gösterilen disülfür grupları oluşturur. Disülfürlerde S-S bağının bağlanma sağlamlığı büyük önem taşımaktadır. Bu bağın kırılması ile ESR'ye duyarlı merkezler oluşmaktadır (Holum, 1962; Lachart, 1970; Ingold and Roberts, 1971).

Tırnak örneğinde g değerleri 2.061, 2.025 ve 2.000 olan ve 8.5 G değerinde bir proton yarılmasına sahip RS[•]-SRR disülfür radikalinin bulunmaktadır (Chandra and Symons, 1987; Symons et al., 1995). Bu radikal, tırnakta gözlenen üçlü çizginin kaynağıdır ve radikal oluşumu için (5.1) eşitliğinde verilen mekanizma önerilir.

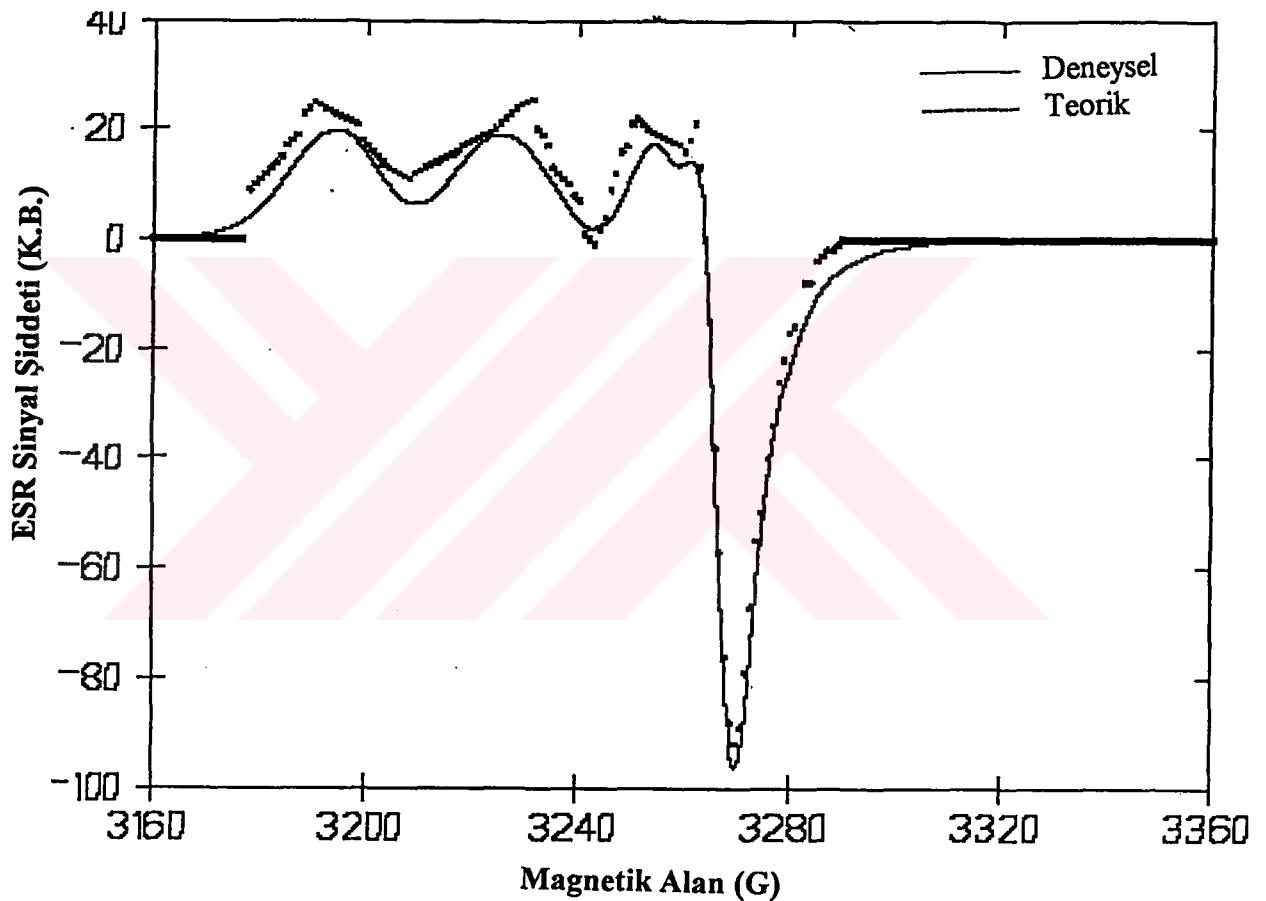


Kesilen tırnak örneğinde, üçlü çizgiye ek olarak 3. çizgide yarıma olarak gözlenen ve kesilme işleminden çok kısa bir süre sonra sönen, ~2.000 civarında g değerine sahip olan

çizginin (Şekil 4.22) kaynağı ise $(RS\text{-}SR)^{\cdot-}$ anyon radikalidir. Bu çizgi, sadece düşük güçlerde gözlenebilmekte, yüksek güç değerlerinde ise kaybolmaktadır. Bu özellik de, gözlenen bu yarıma çizgisinin farklı tür bir radikalden oluştuğunun bir göstergesidir.

5.1.1 Oda Sıcaklığında Kaydedilen Spektrumların Benzetişimi

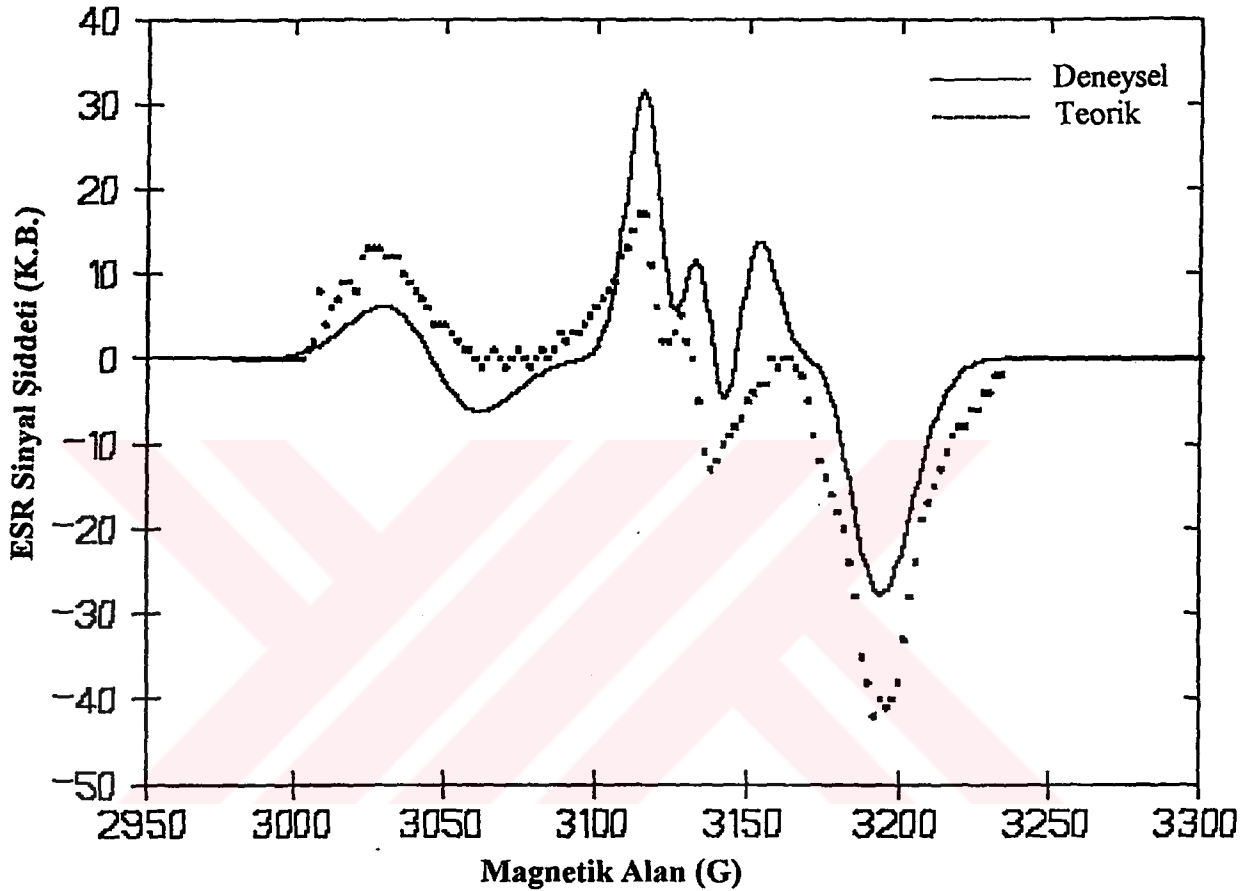
Tırnak örneğinde görülen g değerleri 2.061, 2.025 ve 2.000 olan çizgiler gözönüne alınarak, mekanik etki sonrasında oda sıcaklığında kaydedilen tırnak örneği spektrumları için benzetişim çalışması yapılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Mekanik etkiden sonra oda sıcaklığında kaydedilen tırnak örneği spektrumunun benzetişimi

5.1.2. Sıvı Azot Sıcaklığında Kaydedilen Spektrumların Benzetişimi

Mekanik etkiden sonra sıvı azot sıcaklığında (77 K) spektrumu kaydedilen tırnak örneği için de, benzetişim çalışması yapılmıştır (Şekil 5.2). Sıvı azot sıcaklığında gözlenen tırnak örneği spektrumu, oda sıcaklığında gözlenen spektrumdan farklı olarak, ~ 3170 G'a karşılık gelen magnetik alan değerinde 3. çizgiye ek bir proton yarılmaları içermektedir.



Şekil 5.2. Mekanik etkiden sonra sıvı azot sıcaklığında (77K) kaydedilen tırnak örneği spektrumunun benzetişimi

Tırnak örneğinin oda ve sıvı azot sıcaklıklarındaki spektrumlarını açıklayabilmek için sönüm ve sıcaklık verilerinin de kullanıldığı daha kapsamlı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak, ışınlama ve mekanik etkinin saç ve tırnak örnekleri üzerinde oluşturduğu yapısal değişimler ve bu değişimlerin zaman ve sıcaklığa bağımlılıkları incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Saç ve Tırnak Örneklerinde Fon Sinyalinin Özellikleri

Saç ve tırnak örnekleri, üzerlerine herhangi bir etkinin uygulanmadığı durumlarda fon sinyaline sahiptirler. Fon sinyalleri saç örneklerinde, tırnak örneklerine oranla daha şiddetli olarak görülür. Saç örneğinde gözlenen fon sinyalinin nedeni, saç rengine bağlı olarak saçta değişik konsantrasyonlarda bulunan melanindir. Saç renginin koyulaşmasıyla saçta bulunan melanin konsantrasyonu arttığından, koyu renk saçlar için daha şiddetli ESR sinyalleri gözlenir. Genellikle, bütün renklerdeki saç örneklerinde şiddetli fon çizgisi bulunmaktadır (Nakajima, 1989; Trivedi and Greenstock, 1993). Saç örneklerinde gözlenen ESR fon çizgi şiddeti, ~6 mg'lık kütle değerine kadar (2 cm boyunda kesilen 30 tel saç) çizgisel bir değişim gösterirken, daha büyük kütle miktarlarında çizgisellikten uzaklaşır (Şekil 4.3). Bu nedenle, çalışmalar boyunca örnek miktarı, bu çizgisel bölgede kalınacak şekilde seçilmiştir. Yaklaşık 50 kişiden alınan değişik özelliklerdeki (renk, yaş, kalınlık, cinsiyet) saç ve tırnak spektrumlarının kişisel özelliklerle ilişkili olup olmadığı araştırılmıştır. Bazı saptamalar yapılmış olmasına karşın (bayanlara ait kızıl saç örneklerinden elde edilen g değerleri, erkeklere ait kızıl saç örnekleri için belirlenen g değerinden daha büyüktür, çocuklara ait tırnak örneklerinde gözlenen sinyal şiddeti yetişkinlere oranla daha düşüktür vb.), daha somut bilgiler elde edebilmek için daha fazla sayıda örnek ile, daha kapsamlı çalışmalar yapmak gerekmektedir. Saç örneklerinin tepeden tepeye sinyal genişlikleri ortalama olarak $\Delta H_{pp} = 4.7$ G, g değerleri ise, saç rengine bağlı olarak, 2.0037-2.0052 aralığındadır. Tırnak örneğinde ise aynı değerler sırasıyla 4.5 G ve ~2.0042 olarak belirlenmiştir. Saç örneklerinde g değerleri, açık renk saçlar için 2.0037-2.0041, koyu renk saçlar için 2.0040-2.0043 ve kızıl renk saç için

2.0050-2.0052 aralığında bulunmuştur. Kızıl saç örneğinde gözlenen farklı g değerinin ve spektrum şeklinin nedeni (Bkz. Şekil 4.2), kızıl saçın diğer renk saçlardan farklı yapıda olmasından kaynaklanır (Bkz. Kesim 2.3.2). Değişik renklerdeki saç örnekleri için spin konsantrasyonları, siyah saçta 5.1×10^{16} spin/g, koyu kahverengi saçta 4.2×10^{16} spin/g, açık kahverengi saçta 2.1×10^{15} spin/g ve kızıl saçta 1.8×10^{15} spin/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, melaninin incelendiği bir çalışmada bulunan spin konsantrasyonları ile uyum içindedir (Mason et al., 1960). Saç ve tırnak örneklerinin metal elementlerinin kompozisyonlarının incelendiği bir çok çalışmada, saç yapısında Cu ve Mn bulunduğu gösterilmiştir (Petering et al., 1971; Ping and Xingquan, 1993; Sturaro et al., 1994). Bu çalışmada, saçta bulunan Cu ve Mn iyonlarının ESR çizgilerini gözleyebilmek için çeşitli çalışmalar yapılmış, ancak ilgili iyonlara özgü çizgiler elde edilememiştir.

Işınlamanın Saç ve Tırnak Örneklerine Etkisi

Işınlama çalışmaları, güneş ışığı, 300 W'lık UV-kaynağı ve γ -kaynağı (^{60}Co) kullanılarak yapılmıştır. Saç ve tırnak örnekleri için, ışınlanmadan önce gözlenen fon sinyallerinin çizgi şekilleri ışınlamadan sonra değişmez kalırken, çizgi şiddetlerinde artışlar gözlenir. Bu özellik, ışınlama öncesinde yapıda bulunan ve ışınlama sonrası oluşan radikallerin aynı tür olduklarının bir göstergesidir. Işınlama sonrasında sinyal şiddetinde gözlenen artışın nedeni, saç ve tırnak örneklerinin yapılarında büyük oranda bulunan α -keratin proteininin içerdiği kükürt merkezli radikal oluşunlarıdır (Dalgarno and McClymont, 1989; Kudynski et al., 1994; Symons et al., 1995).

Güneş ışığına tutulmuş örnekler arasından sinyal şiddetinin zamanla değişimi incelenen açık kahverengi saçta belirgin bir değişim gözlenmemiş, siyah sakal örneğinde ise, güneşe tutulma işleminden yaklaşık 10 dakika sonra örnek şiddetinde keskin bir artış ve yaklaşık 25 dakika içerisinde tekrar fon sinyal şiddetine düşüş gözlenmiştir. UV ışınları ile yapılan ışınlama çalışmalarında, saç örneklerinin bozunma sabitleri, açık kahverengi saç için $5.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, kızıl saç için $6.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ve sarı saç için $2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. UV ışınlaması sonrası kızıl saçta oluşan radikallerin sönümünün en hızlı olduğu görülmüştür.

UV ışınlama süresi ile saç örneklerinin sinyal şiddetlerindeki değişimlerin incelendiği çalışmada (Şekil 4.6), en fazla artış yine kızıl saça aittir. Bu sonuçlar, kızıl saçın UV ışınlarından kolay etkilendiğini ve oluşan etkinin kısa süreli olduğunu göstermektedir.

3 Gy' lik dozda ışınlanan saç örnekleri için bulunan bozunma sabitleri, birbirlerine oldukça yakın değerlerdir ($\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Açık kahverengi saç örneğinin incelendiği 1.33 kGy'lik doz ışınlamasında, açık kahverengi saç için bozunma sabiti $6.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Işınlama çalışmalarında gözlenen genel özellik, koyu renk saç örneklerinin açık renk saçlara oranla ışınlamadan daha zor etkilendikleri ve bozunma sabitlerinin daha küçük olduğudur. Fon sinyali düşük olan sarı saçın ise ışınlamaya duyarlılığı yüksek (~ 20 dak), bozunma sabiti ise büyüktür. Yapılan bir ışınlama çalışmasında da benzer sonuçlar bulunmuştur (Trivedi and Greenstock, 1993). Koyu kahverengi saç örneği ile 15-40 Gy doz aralığında yapılan ışınlama çalışmasında, saç örneğinin doz-cevap eğrisinin çizgisel olduğunu görülmüştür. Bu özellik, saç örneklerinin bu doz aralığında, dozimetrik malzeme olarak kullanılabilmesinin bir göstergesidir.

Tırnak örnekleri için UV ve γ -kaynaklarının kullanıldığı ışınlama çalışmalarında ise, ışınlanan tırnak örnekleri geniş ve iyi çözünmemiş ESR spektrumları verdiği için, tırnak örnekleri için doz-cevap eğrisi elde edilememiştir. Aynı tür etkiler X-ışınları ile ışınlanmış keratin örneğinde de gözlenmiştir (Rajewsky and Redhart, 1962).

Mekanik Etkinin Saç ve Tırnak Örneklerine Etkisi

Saç ve tırnak örneklerine kesme biçiminde uygulanan mekanik etki, örneklerin ESR sinyal şiddetlerinde artışa neden olmaktadır. Mekanik etki sonrasında tırnak örneklerinde, saçtan farklı olarak, iyi çözünmüş üç çizgili spektrum elde edilmektedir. Kesme boyutunun küçültülmesi ile çizgi şiddetinde artış gözlenir, ancak 0.5-1 mm boyutunda kesilen tırnak örnekleri için bile çizgi şiddetinde doyum elde edilememiştir. Aynı tür etki yapılan bir çalışmada da gözlenmiştir (Chandra and Symons, 1987). Kesilen tırnak örnekleri için kaydedilen ESR spektrumlarında, en şiddetli çizgi yüksek alan bölgesinde

gözlenen 3. çizgidir ve bu çizginin incelendiği durum için, tırnak örneğinin yarı şiddet değerine düşme süresi 8 gün olarak belirlenmiştir. Tırnak örneğinin üç çizgisi için bozunma sabitleri sırasıyla, $6.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ve $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Saç ve Tırnak Örneklerinde Sıcaklık İncelemeleri

Sıcaklık incelemeleri, oda sıcaklığında (300 K), sıvı azot sıcaklığında (77 K) ve 300–470K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Sıcaklık çalışmalarında, saç ve tırnak örneklerinin spektroskopik yarıma çarpanları (g) ve tepeden tepeye sinyal genişlikleri (ΔH_{pp}) değişmemiştir. Saç örnekleri ile 300–470 K sıcaklık aralığında yapılan incelemelerde, saç örneğinin sinyal şiddetinin yüksek sıcaklıklara çıkarken belirli bir sıcaklık aralığı boyunca (350–470 K) arttığı, yüksek sıcaklıklardan tekrar oda sıcaklığına dönülürken ise şiddetin sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu olay, saç keratinindeki suyun, ısıtılma esnasında yapıdan çıkmasının bir sonucudur. Çizgi şiddetinde artışın gözlenmeye başladığı 350 K sıcaklığı, keratine zayıf bağlı suyun yapıdan çıkmasına karşı gelir. Yaklaşık 450 K sıcaklık değerinde ise, camsı geçiş sıcaklığının tersi özellikler gösteren sağlamlama geçişi gözlenmektedir. Bu sıcaklık çalışmasını desteklemek amacıyla, aynı kişiden alınan saç örneği DSC tekniği ile de incelenmiştir. DSC termogramında, 320–420 K aralığı için geniş bir endotermik maksimum elde edilmiştir. Bu maksimum, saç keratinine zayıf ve kuvvetli şekillerde bağlanan suyun çıkış bölgesidir. Ayrıca 430 K sıcaklığında sağlamlama geçişi, 500 K sıcaklığında ise α -kristal faz yapıda bozulmalar gözlenmiştir (Şekil 4.18). Yapılan benzer bir çalışmada bu sıcaklıklar 340 K ve 430 K olarak bulunmuştur (Milczarek et al., 1992).

Sıvı azot sıcaklığında yapılan sıcaklık çalışmalarında, saç örneği için şiddetli tek çizgili spektrum, tırnak örneği için ise şiddetli ve iyi çözünmüş spektrumlar elde edilmiştir. Örneklerin sıvı azotta bekletilmesi ile, radikal sönümünün durduğu gözlenmiştir.

Tırnak örnekleri için 300, 320, 340, 360K sıcaklık değerlerinde yapılan incelemeler, tırnak örneğinin bozunma sabitlerinin bu sıcaklık değerlerinde sırasıyla $2.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,

$5.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ve $1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlara göre, sıcaklığın arttıkça, tırnak örneği daha çabuk söner. Başka bir çalışmada, tırnak örnekleri 350–410 K sıcaklık aralığında seçilen belirli sıcaklık değerlerinde 10’ar dakika ısıtılmış ve oda sıcaklığında spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.25). Bu çalışmada, 370 K sıcaklık değerinden sonra tırnak örneğinin sinyal şiddetinde azalma gözlenmeye başlamıştır. Değişik sıcaklıklarda tırnak örneği için belirlenen bozunma sabitleri kullanılarak, tırnak için sönmüm aktivasyon enerjisi 15.4 kcal/mol olarak bulunmuştur. X-ışınlarıyla ışınlanmış keratin için bu değer 14.99 kcal/mol’dur (Rajewsky and Redhart, 1962).

Sıcaklık çalışmalarına ek olarak, yakılmış tırnak örnekleri de incelenmiştir. Çok şiddetli (tırnak örneğinin oda sıcaklığındaki sinyal şiddetinin $\sim 10^2$ katı) ve keskin tek çizgili spektrumlar veren yakılmış tırnak örneklerinin ΔH_{pp} ve g değerleri sırasıyla 5.25 G ve 2.0030 olarak bulunmuştur. Yakılmış tırnak örneğinin şiddetinde çok uzun süreler sonunda bile değişimin olmaması, yakılma ile oluşan radikallerin oldukça kararlı olduğunu gösterdiğinden, bu örneğinin ESR çalışmalarında standart olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Tırnak örneği kullanılarak yapılan bir çok çalışma, ışınlama ve mekanik etki sonucu oluşan radikallerin benzer türde olduklarını belirtmektedir (Dalgarno and Mc Clymont, 1989; Kudynsky et al., 1994; Henricksen, 1962; Symons, 1974). Ancak, bu tezi kapsayan deneysel çalışmalar süresince, ışınlama ve mekanik etkinin tırnak örneği üzerinde farklı tür radikal oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, Symons (1995)’in öngördüğü sonuç ile de uyum içerisindedir.

Yıkamanın Saç ve Tırnak Örneklerine Etkisi

Saç ve tırnak örneklerinde, damıtık su, aseton ve etil alkolün kullanıldığı yıkama çalışmaları yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra kurutulan, farklı çözücülerde yıkanmış eş kütleli saç örneklerinin, mekanik etki öncesi ve sonrasında spektumları kaydedilmiştir. Buna göre, mekanik etki sonrasında damıtık su ile yıkanan saç örneğinin sinyal şiddeti % 34, asetonla yıkananın % 23 ve etil alkolle yıkananın % 5 oranında arttığı görülmüştür.

Benzer şekilde, yıkanan tırnak örnekleri için yapılan zaman incelemesi çalışmaları ile, yıkanan ve yıkanmayan tırnak örneklerinde bozunma sabitleri karşılaştırılmıştır. Buna göre, etil alkol ile yıkanan tırnak örneğinin bozunma sabiti, yıkanmayan örneğin bozunma sabiti ile aynı kalırken, su ve aseton çözücülerini ile yıkanan tırnak örneklerinin bozunma sabitlerinde azalma gözlenmiştir.

Yıkama çalışmaları esnasında gözlenen bir diğer özellik ise, saç örneklerinin ıslak halde iken ESR spektrumu vermemesidir. Islak olan saçlar ancak kurutulduklarında ESR spektrumu verirler. Saçta bulunan α -keratin, nem ve su buharı çekip ıslandığında kuruyuncaya kadar β -keratin yapısı gösterir (Bkz Kesim 2.3.1.2). β -keratinler, α -keratinlerin aksine içerisinde disülfür bağı bulunan sistein ve sistin amino asitleri içermediklerinden, ESR spektrumu vermezler. Benzer etki, tırnak örneği için de gözlenmiştir. Kesilen tırnak örneklerinin hemen parçalarına ayrılması durumunda düşük şiddetli ESR spektrumları gözlenirken, kesildikten sonra bir süre bekletilen ve daha sonra parçalarına ayrılan tırnak örneklerinde şiddetli ve yüksek çözünürlü spektrumlar elde edilmiştir. Saç ve tırnak örnekleri için gözlenen bu etkiler, örneklerin yapılarında bulunan su miktarı ile ilişkilidir. Kesildikten sonra bekletilen tırnak örneklerinde suyun yapıdan çıkmış olması, ESR çizgi şiddetinin artışına neden olabilir. Bu nedenle, keratin gibi yapısında su bulunduran örneklerle çalışırken, çalışmanın yapıldığı bölgenin nem oranı, dikkat edilmesi gereken çok önemli bir parametredir (Brady et al., 1968; Milczarek et al., 1992).

Bu tez çalışmasının ana amaçlarından bir tanesi, saç ve tırnak örneklerinin biyolojik dozimetre malzemesi olarak kullanılıp kullanılamayacağını araştırmaktır. Dozimetrik anlamda kullanılacak bir malzemenin radyasyon verimi yüksek, ışınlama sonrası oluşan radikalleri kararlı ve doz-cevap eğrisi çizgisel olması gerekmektedir. Koyu kahverengi saç örneği ile yapılan bir çalışmada (Şekil 4.12), 15-40 Gy doz aralığı için çizgisel bir doz-cevap eğrisi elde edilmiştir. Tırnak örneği ile yapılan ışınlama çalışmaları, tırnakta radikal oluşturmak için, saça göre, daha yüksek doz değerinin gerektiğini göstermiştir. Aynı etki, yapılan benzer çalışmalar için de gözlenmiştir (Dalgarno and

McClymont, 1989; Symons, 1995). Işınlanan tırnak örneklerinde gözlenen geniş ve iyi çözünmemiş ESR sinyalleri nedeniyle, tırnak örneği için doz bağımlılığının belirlenmesi mümkün olamamıştır. Ancak, literatürde tırnak örneği için çizgisel doz-cevap bağımlılığının gözlemlendiği çalışmalar da mevcuttur (Dalgarno and Mc Clymont, 1989; Symons et al., 1995).

γ -ışınlamaları süresince kullanılan γ -kaynağın yüksek doz hızına sahip olması, deneylerde 3 Gy' den daha düşük doz değerlerinde ışınlama çalışması yapmayı engellemiştir. Ayrıca, kullanılan ESR spektrometresinde bu çalışmaların yapıldığı dönem boyunca sıkça rastlanan arızalar deneyleri aksatmış ve her onarımdan sonra kalibrasyonun tekrarlanması zorunluluğu doğmuştur. Bu yüzden, yapılan bir çok çalışma değerlendirmeye alınamamıştır.

Saç ve tırnak örnekleri kullanılarak ileride yapılabilecek çalışmalar, örnek sayısının ve çeşitliliğinin artırıldığı, farklı ışınlama kaynakları ile geniş bir doz skalasının tarandığı ışınlama çalışmaları olabilir. Bilhassa, hastalık sendromlarının belirmeye başladığı düşük doz değerlerinde, ışınlanan saç ve tırnak örneklerinin doz-cevap eğrilerini oluşturmak, önemli hedeflerden olabilir. Deneyler, nemin önemli bir parametre olduğu dikkate alınarak nem kontrollü olarak yapılmalıdır. Kullanımının yaygın olduğu düşünülerek, boyalı ve diğer katkı malzemeli saçlar ve cilalı tırnaklar (Symons, 1995) da örnek olarak kullanılabilir ve bu şekilde saç ve tırnak örnekleri için genelleştirmeye gidilebilir. Ayrıca, hasta ve sağlıklı örneklerin ESR spektrumlarına etkisi incelenebilir. Saç ve tırnak örneklerinin sönüm eğrilerinin detaylı bir şekilde belirlenmesi ile, bu örneklerin radyasyon kazalarında kısa süreli tarihlemelerde kullanılması da mümkündür.

KAYNAKLAR

- Alberts, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. and Watson, J.D., 1989, *Molecular Biology of the Cell*, Garland., USA.
- Al-Hashimi, A., Krishnan S.S. and Jervis, R.E., 1991, Human Hair as a Pollutant Dosimeter, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles.*, 161, 1, 171-180.
- Annom., 1989, 2nd International Symposium on ESR Dosimetry and Application, *Appl. Radiat. Isot.*, 10-12, 747-759.
- Apaydın F., 1991, *Magnetik Rezonans*, H.Ü. Mühendislik Fak. Ders Kitapları No=3, Ankara.
- Aydın, T., 1994, *ESR Tekniği ile Doz ölçümü ve Bunun Endüstriyel-Sağlık Alanlarındaki Uygulamaları*, H.Ü. Fizik Müh. Yüksek Mühendislik Tezi.
- Balabanova, S., Parsche F. and Pirgis, W., 1992, First Identification of Drugs in Egyptian Mummies, *Naturwissenschaften.*, 79, 358.
- Barnicot, N.A., 1956, The Pigment, Trichosiderin, from Human Red Hair, *Nature.*, 177, 528-529.
- Barthe J., Kamenopoulou V., Cattoire B. and Portal G., 1989, *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 10-12, 1029-1033.
- Baysal, B., 1994, *Polimer Kimyası*, ODTÜ- İkinci Baskı.
- Bern, H.A., 1954, Histology and Chemistry of Keratin Formation, *Nature.*, 4428, 509-511.
- Billmeyer, F.W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, John Wiley., Canada.
- Borovansky J. and Hach P., 1986, Isolation of Melanosomes from Keratinous Structures: Current State of the Art, *Arch Dermatol Res.*, 279, 54-58.
- Borovansky, J. and Duchon, J., 1974, Chemical Composition of Hair Melanosomes, *Dermatologica.*, 149, 116-120.
- Brady J.M., Aarestad N.O. and Swartz H. M., 1968, *In Vivo Dosimetry by Electron Spin Resonance*.
- Caracelli I., Terrile M.C. and Mascercans S., 1986, Dosimetric Properties of Bone, *Health Physics.*, 50, 2, 259-263.

- Chandra, H. and Symons, M. C. R., 1987, Sulphur Radicals Formed by Cutting α -Keratin, *Nature.*, 328, 833-834.
- Commoner, B., Townsend, J. and Pake, G.E., 1954, Free Radicals In Biological Materials, *Nature.*, 174, 4432, 689-691.
- Dalgarno, B.G., and McClymont J.D., 1989, Evaluation of ESR as a Radiation Accident Dosimetry Technique, *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 10-12, 1013-1020.
- Desrosiers, M.F., 1985, EPR Bone Dosimetry: A New Approach to Spectral Deconvolution Problems, *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 81-83.
- Dole, M., 1986, Kinetics of Free Radical Partial Decay Reactions In Solids Polymers, 6th Symp. on Radiation Chemistry., 433-439.
- Duran, D., 1990, Yaş Grupları ve Cinsiyete Göre saçların Gösterdiği Mikroskopik ve Mikrometrik Farklılıkların Adli Tıp Açısından İncelenmesi, Uludağ Ün. Tıp Fak. Uzmanlık Tezi.
- Ettinger, K.V., 1989, Free Radical Dosimetry Techniques and Their Suitability for Precise and Accurate Measurements of Radiation, *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 10-12, 865-870.
- Griem, M. L. and Malkinson F. D., Some Studies on the Effects of Radiation and Modifiers on Growing Hair, *Radiation Research.*, 30, 431-443.
- Gözükara, E. M., 1989, Biyokimya, Ofset Repromat Ltd. Şti., Ankara.
- Holum, J. R., 1962, Elements of General and Biological Chemistry-An Introduction to the Molecular Basis of Life, John Wiley., 289-302 p., New York.
- Ikeya, M., 1993, From Earth to Space: ESR Dosimetry Moves Toward the 21th Century, *Appl. Radiat. Isot.*, 44, 1-5.
- Ikeya, M., 1993, New Applications of Electron Spin Resonance-Dating, Dosimetry and Microscopy, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Ingold, K.U. and Roberts, B.P., 1971, Free Radical Substitution Reactions, John Wiley.
- Iwasa, K.H., 1993, Effect of Stress on the Membrane Capacitance of the Auditory Outer Hair Cell, *Biophysical Journal.*, 65, 492-498.
- Jimbow, K., Ishida, O., Ito, S., Hori, Y., Witkop, C.J. and King, R.A., 1983, Combined Chemical and Electron Microscopic Studies of Pheomelanosomes in Human Red Hair, *The Journal of Investigative Dermatology.*, 81, 6, 506-511.

- Johnson, M. and Shuster S., 1994, Determinants of Nail Thickness and Length, *British Journal of Dermatology*, 130, 195-198.
- Kist, A.A., Radyuk R.I., Zhuk, L.I., Pikul, V.P. and Belyaev A.D., 1994, Human Hair Radioactivity in the Chernobly Area, *Journal of Alloys and Compounds*, 213/214, 81-85.
- Kudynski R., J. Kunynska J. and Buckmaster., 1994, The Decay Constant For Irradiated Human Hair Using EPR Spectroscopy, *Appl. Radiat. Isot.*, 45, 6, 645-650.
- Laker, M., 1982, On Determining Trace Element Levels in Man: The Uses of Blood and Hair, *The Lancet*, July-31, 260-262.
- Lockhart, J.C., 1970, *Redistribution Reactions*, Academic Press., 146-155 p. USA.
- Martin, R.B., 1964, *Introduction to Biophysical Chemistry*, McGraw-Hill Book Company., USA.
- Masceranhas, S., Hasegawa, A. and Takeshita, K., 1973, EPR Dosimetry of Bones from the Hiroshima A-Bomb Site, *Bulletin of American Physical Society*, 18, 579.
- Mason H.S., Ingram, D.J.E. Allen, B., 1960, The Free Radical Property of Melanins, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 86, 225-230.
- Mathews, C. K. and Hoble, K. E., 1990, *Biochemistry*, The Benjamin / Cummings Publishing Company., 181-183 p.
- Menon, I.A., Persad, S., Haberman, H.F. and Kurian C.J., 1983, A Comparative Study of the Physical and Chemical Properties of Melanins Isolated from Human Black and Red Hair, *The Journal of Investigative Dermatology*, 80, 3, 202-206.
- Milczarek P., Zielinski M. and Garcia M. L., 1992, The Mechanism and Stability of Thermal Transitions in Hair Keratin, *Colloid & Polymer Science*, 270, 1106-1115.
- Murray, R.K., Mayes, P.A., Granner D.K. and Rodwells V.W., Harper's *Biochemistry*, Appleton & Lange Publishing.
- Müller, W. U. and Streffer C., 1991, Biological Indicators For Radiation Damage, *Int. J. Biol.*, 59, 4, 863-873.
- Nagra, M.S., Pallah, B.S., Sahota, G.P.S., Singh, H. and Sahota H.S., 1992, A Study of Trace Elements in Scalp Hair and Fingernails of Industrial Workers of Ontario, Canada, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 162, 2, 283-288.

- Nakajima T. and Otsuki T., 1989, Dosimetry for Radiation Emergencies: Radiation-Induced Free Radicals in Sugar of Various Countries and the Effect of Pulverizing on the ESR Signal, *Appl. Radiat. Isot.*, 41, 4, 359-365.
- Nakajima, T., 1982, The use of Organic Substances as Emergency Dosimeters, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 33, 1077-1084.
- Nakajima, T., 1989, Possibility of Retrospective Dosimetry for Persons Accidentally Exposed to Ionizing Radiation Using Electron Spin Resonance of Sugar and Mother-of-Pearl, *The British Journal of Radiology.*, 62, 148-153.
- Nemlioğlu, F., 1979, *Deri Hastalıkları*, Ar Basım Yayım ve Dağıtım A.Ş., İstanbul.
- Oduwole A. D., Sales, K. D. and Dennison K.J., 1993, Some ESR Observations on Bone, Tooth Enamel and Egshell, *Appl. Radiat. Isot.*, 44, 261-266.
- Ortonne, J.-P. and Prota, G., 1993, Hair Melanins and Hair Color: Ultrastructural and Biochemical Aspects, *The Society for Investigative Dermatology.*, 101, 1, 82-89.
- Özbey T., 1980, Tek Kristallerde Aşırı İnce Yapı Etkileşmelerinin EPR Yöntemi ile İncelenmesi, H. Ü. Fizik Müh. Doktora Tezi.
- Öztürkcan, S., 1990, Çeşitli Dermatozlarda Tırnak, Saç ve Serum Çinko Düzeyleri, Cumhuriyet Ün. Tıp Fak. Dermatoloji Anabilim Dalı, Uzmanlık Tezi.
- Pass B. and Aldrich J.E., 1985, Dental Enamel as a *in vivo* Radiation Dosimeter, *Med. Phys.*, 12, 3, 305-307.
- Petering, H.G., Yeager, D.W. and Witherup, S.O., 1971, Trace Metal Content of Hair, *Arch Environ Health.*, 23, 202-207.
- Ping S. and Xingquan Z., 1993, Relationship Between the Elementel Content and pH of Human Hair, *The Science of the Total Environment.*, 128, 151-156.
- Pişkin, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi Yayın Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul.
- Poole, C. P., Farach, H. A., 1972, *The Theory of Magnetic Resonance*, John Wiley., New York.
- Poole, C.P., 1967, *Electron Spin Resonance*, A Division of John Wiley., New York.
- Potten, C.S., 1985, Cell death (Apoptosis) in Hair Follicles and Consequent Changes In The Width of The Hairs After Irradiation of Growing Follicles, *Int. J. Radiat. Biol.*, 48,3, 349-360.

- Potten, C.S., Geng, L. and Taylor, P., 1990, Hair Medullary Cell Counts: A Simple And Sensitive Indicator of Radiation Exposure, *Int. J. Radiat. Biol.*, 57, 1, 13-21.
- Rajewsky B. and Redhart. A., 1962, The Time-dependence of the Radical State in an X-irradiated Keratin, *Nature.*, 195, 492-494.
- Rânby, B. and Rabek, J. F., 1977, *ESR Spectroscopy in Polimer Research*, Springer-Verlag., Berlin.
- Regulla, D.F. and Deffner U., 1989, Dose Estimation by ESR Spectroscopy at a Fatal Radiation Accident, *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 10-12, 1039-1043.
- Reinhold J.G., Kfoury G.A., Ghalambor M.A. and Bennett, J.C., 1966, Zinc and Copper Concentrations in Hair of Iranian Villagers, *American Journal of Clinical Nutrition.*, 18, 294-300.
- Rich P., 1992, Nail Biopsy: indication and methods, *J. Dermatol Surg. Oncol.*, 18, 673-682.
- Sagstuen, E., Theisen H. and Henriksen T., 1983, Dosimetry by ESR Spectroscopy Following A Radiation Accident, *Health Physics.*, 45, 5, 961-968.
- Sealy R.C., Hyde, J.S. and Felix, C.C., 1982, Eumelamins and Pheomelanins: Characterization by Electron Spin Resonance Spectroscopy, *Science.*, 217, 545-547.
- Seylan N., 1990, Işınlanmış Polimetilmetakrilat (PMMA) ESR Spektrumlarının Benzetişim Yoluyla Çözümlemesi, H.Ü. Fizik Müh. Bilim Uzmanlığı Tezi.
- Shimano T., Iwasaki, M., Miyazawa C., Miki, T., Kai, A. and Ikeya M., 1989, Human Tooth Dosimetry for Gamma-Rays and Dental x-Rays Using ESR, *Appl. Radiation. Isot.*, 40, 10-12, 1035-1038.
- Simmons J.A., 1989, Thermal Effects in Irradiated Amino Acids, *Appl. Radiat. Isot.*, 40, 10-12, 901-904.
- Sohma, J., 1989, Mechanochemistry of Polymers, *Progress in Polymer Science.*, 14, 3, 451-596.
- Spong, V.P., Boettcher F.A., Saunders, S.S. and Salvi, R.J., 1992, Effects of Noise and Salicylate on Hair Cell Loss in the Chinchilla Cochlea, *Arch. Otolaryngol Head Neck Surg.*, 118, 157-164.
- Sturaro, A., Parvoli, G., Doretto L., Allegri G. and Costa, C., 1994, The Influence of Color, Age and Sex on the Content of Zinc, Copper, Nickel, Manganese and Lead in Human Hair, *Biological Trace Element Research.*, 40, 1-8.

- Swartz, H. M., Bolton, J. R., and Borg D. C., 1972, *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, A Division of John Wiley., USA.
- Symons, M.C.R., Chandra, H. and Wyatt, J.L., 1995, *Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Irradiated finger-Nails: A Possible Measure of Accidental Exposure*, *Radiation Protection Dosimetry.*, 58, 1, 11-15.
- Tatar, L., 1994, *PMMA [Poli (metilmetakrilat)]'da Mekanik Yolla Oluşturulan Mekanokökçelerin ESR Tekniği ile İncelenmesi*, H.Ü. Fizik Müh. Bilim Uzmanlığı Tezi.
- Trivedi, A. and Greenstock, C.L., 1993, *Use of Sugars and Hair for ESR Emergency Dosimetry*, *Appl. Radiat. Isot.*, 44, 1-2, 85-90.
- Ulbert K., 1962, *Mechanical Damage of Keratin Proteins Observed by Electron Spin Resonance*, 4837, 175.
- Valkoviç, V., Jaksic, M., Watt, F., Grime, G.W., Wells, J. and Hopewell J.W., 1993, *Effect of Ionizing Radiation on the Trace Element Composition of Hair*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.*, B75, 173-176.
- Weinberg, S. L., 1968, *Biology - An Inquiry into the nature of life*, Allyn and Bacon, Inc.
- Wertz, J.E. and Bolton, J. R., 1972, *Electron Spin Resonance- Elementary Theory and Pratical Applications*, McGraw-Hill Book Company., USA.
- Wiewiora A. and Buszman E., 1992, *Amino Acid Composition of Human Hair Melanoproteins*, *Acta Biochimica Polonica.*, 39, 1, 81-84.
- Yenson, M., 1988, *İnsan Biokimyası*, Beta Basım Yayım Dağıtım., İstanbul.
- Young, J. A., 1963, *Selected Principles of Chemistry*, Prentice-Hall., USA.
- Yu, J., Yu, D., Checkla D.M., Freedberg I.M. and Bertolino A.P., 1993, *Human Hair Keratins*, *the Society for Investigative Dermatology*, 101, 1, 56S-59S.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993, *Enstrümantal Analiz*, H.Ü. Yayınları., Ankara.
- Zahlsen, K. and Nilsen, O.G., 1994, *Nicotine in Hair of Smokers and Non-Smokers: Sampling Procedure and Gas Chromatographic / Mass Spectrometric Analysis*, *Pharmacology & Toxicology.*, 75, 143-149.

RADYASYONUN İNSANA ETKİSİ (Annom., 1989)

EK-1

Elektromagnetik radyasyonun hücre ve kromozomlara etkisi

<u>Doz eşdeğeri (Sv)</u>	<u>Radıasyon Etkisi</u>
0-0.25	Dedekte edilebilir bir klinik etki yoktur. Kalıcı etkiler söz konusu değildir.
0.25-0.5	Hafif ve düşük oranda kan değişimleri (Lymphocyte sayısında düşme) Kalıcı etkiler söz konusu değildir.
0.5-1.0	Kan şekilleniminde değişim, geçici mide bulantısı ve bitkinlik. Kalıcı etkiler gözlenebilir ancak ortalama ömür kısalmasına ciddi bir etki yoktur.
1.0-2.0	Yorgunluk, bitkinlik ve 24 saat sonunda kusma. Kan şekilleniminde ciddi değişim. 1-2 hafta boyunca devam eden solgunluk ve saç dökülmesi. %1 oranında ortalama ömür kısalması. 2-6 hafta arasında nadir rastlanan ölümler.
2.0-3.0	Birkaç saat içerisinde mide bulantısı, kusma. 1 haftanın sonunda genel güçsüzlük, saç dökülmesi, iştah kaybı, solgunluk, ateş, gırtlakta, hassasiyet. 3 ay içerisinde gözlenen iyileşmelerin yanısıra, 2-6 hafta içinde ölüm olasılığı vardır. Kalıcı etkiler ile düşük yüzde oranında ortalama ömür kısalması gözlenir.
3.0-6.0	Yukarıda sayılan etkiler daha kısa sürede gözlenir. Kan şekilleniminde güçlü değişim. Ağız ve gırtlakta iltihaplanma, anormal zayıflama, kanama, deride morumsu lekeler. 4.5 Sv doz eşdeğerinde %50 ölüm olasılığı, 6.0 Sv için neredeyse 2-6 hafta içerisinde kesin ölüm. Yaşayanlarda kalıcı etkiler. Yukarıda sıralanan etkiler 1 saat içerisinde gerçekleşir. Deride kızıllaşma, bir kaç gün içerisinde saç dökülmesi. Bağırsak duvarının zarar görmesi sonucu vücut sıvılarında kayıp ve 2-3 hafta içerisinde ölüm.
6.0-12.0	Yukarıda sayılan etkiler, deri soyulması, merkezi sinir sisteminde zarar, bir kaç gün içerisinde ölüm.
12.0'ın üstü	Yukarıda sayılan etkiler, deri soyulması, merkezi sinir sisteminde zarar, bir kaç gün içerisinde ölüm.
100'ün üstü	Ani koma ve saatler mertesinde ölüm.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyda PEMBEGÜL

Doğum Yeri : Malatya

Doğum Tarihi : 22-06-1971

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise 1986-1989 : Ankara Atatürk Anadolu Lisesi

Lisans 1989-1993 : H.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce, Almanca

İş Tecrübesi:

1993-1996 : Araştırma Görevlisi (H.Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü)