

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İŞINLANMIŞ BAZI GIDA VE KÂĞIT  
ÖRNEKLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE  
DOZİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN ESR TEKNİĞİ  
İLE İNCELENMESİ**

**Ufuk PAKSU**

**Şubat, 2020**

**İZMİR**

**İŞINLANMIŞ BAZI GIDA VE KÂĞIT  
ÖRNEKLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE  
DOZİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN ESR TEKNİĞİ  
İLE İNCELENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Doktora Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı**


**Ufuk PAKSU**

**Şubat, 2020**


**İZMİR**


## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU


UFUK PAKSU, tarafından PROF. DR. BİROL ENGİN yönetiminde hazırlanan “IŞINLANMIŞ BAZI GIDA VE KÂĞIT ÖRNEKLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE DOZİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN ESR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


  
Prof. Dr. Birol ENGİN


Yönetici

  
Prof. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ  
Tez İzleme Komitesi Üyesi

  
Dr. Öğr. Üyesi Nuray HORASAN  
Tez İzleme Komitesi Üyesi

  
Prof. Dr. Ülke SAYIN  
Jüri Üyesi

  
Doç. Dr. Arzu EGE  
Jüri Üyesi

  
Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Yüksek eğitimim boyunca, ahlaki ve insani değerlerini örnek aldığım, birlikte çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu ilgi, destek ve sabırdan ötürü kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Birol ENGİN'e,

Tez çalışması süresince öneri ve yönlendirmeleriyle katkı sağlayan Tez İzleme Komitesi üyeleri, Sayın Prof. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Nuray HORASAN'a,

Tez kapsamında karşılaştığım zorluklar karşısında yardımlarını esirgemeyen Selçuk Üniversitesi, Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ülkü SAYIN'a ve Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa POLAT'a,

Değerli çalışma arkadaşlarım, Öğr. Gör. Dr. Özlem BİLGİLİ'ye, Öğr. Gör. Dr. Duygu BARUT CELEBCİ'ye ve Hülya AYDIN'a,

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, babam Hüseyin PAKSU ve annem Esmâ PAKSU'ya,

Kendisinden ve zamanından fedakârlık ederek her konuda yanımda olduğunu hissettiren çok kıymetli eşim E. Özge PAKSU'ya içtenlikle, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ufuk PAKSU

# **İŞINLANMIŞ BAZI GIDA VE KÂĞIT ÖRNEKLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE DOZİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN ESR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

## **ÖZ**

Günümüzde rutin bir şekilde, belirli sınırlar içerisinde, gıdaların sterilizasyonu ve kültürel miras sayılabilecek kitap vb. dokümanların korunması amacıyla iyonlaştırıcı radyasyon kaynakları kullanılmaktadır. Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği, iyonize radyasyon ile ışınlanmış gıda veya kâğıt örneklerinin teşhis edilmesinde en güvenilir tekniklerden biridir. Bu çalışmada çeşitli gıda ve kâğıt örneklerinde ışınlama etkisiyle oluşan serbest radikallerin spektroskopik özellikleri ESR tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Farklı birçok gıda ve kâğıt örnekleri gama radyasyon kaynağı ile ışınlanmış ve ışınlanmamış örneklerin ESR sinyalleri ile ışınlanmış örneklerde radyasyon etkisi ile oluşan ESR sinyallerinin spektral özelliklerinde zamana, sıcaklığa, mikrodalga gücüne ve ışınlama dozuna bağlı değişimler takip edilmiştir. Oda sıcaklığında gama ışınları kullanılarak farklı doz değerlerinde ışınlanan örneklerin sinyal şiddetlerindeki değişimleri tarif edebilecek matematiksel fonksiyonlar belirlenerek, ışınlama ile oluşan serbest radikallerin radyasyon duyarlılıkları belirlenmiştir. Normal laboratuvar koşullarında bekletilen örneklerin sinyal şiddetlerindeki azalma takip edilerek, radikallerin uzun dönem sönüm davranışları incelenmiştir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmaları ile elde edilen veriler kullanılarak radyasyon etkisi ile gıda ve kâğıt örneklerinde oluşan serbest radikallerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, incelenen örneklerin geçmişte maruz kaldıkları bir ışınlama işleminin ESR tekniği ile belirlenip belirlenemeyeceği ve dozimetrik birer materyal olarak kullanılıp kullanılmayacakları tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Elektron Spin Rezonans (ESR), selüloz, şeker, gama radyasyonu, serbest radikal



# INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC AND DOSIMETRIC PROPERTIES OF SOME IRRADIATED FOOD AND PAPER SAMPLES BY ESR TECHNIQUE

## ABSTRACT

Nowadays, within certain limits, ionizing radiation sources are used routinely for the sterilization of foods and protection of books and documents that can be considered as cultural heritage. Electron Spin Resonance (ESR) technique is one of the most reliable techniques for the identification of food or paper samples irradiated with ionizing radiation. In this study, spectroscopic properties of free radicals produced by irradiation effect in various food and paper samples were investigated by ESR technique.

Different food and paper samples were irradiated with gamma radiation source and the changes in the spectral properties of the ESR signals caused by the radiation effect in the irradiated samples were followed by time, temperature, microwave power and irradiation dose. Long term fading behavior of radicals was investigated by measuring the signal intensities of the samples kept under normal laboratory conditions. In addition, by using the data obtained from high temperature kinetic studies, the activation energies of radiation induced free radicals in food and paper samples were calculated.

In the light of the obtained results, it was discussed whether the pre-irradiation process of the investigated samples could be determined by ESR technique and whether they can be used as a dosimetric material.

**Keywords:** Electron Spin Resonance (ESR), cellulose, sugar, gamma irradiation, free radical

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ .....	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xix
<b>BÖLÜM BİR - GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM İKİ - ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ.....</b>	<b>8</b>
2.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniğı.....	8
2.1.1 Manyetik Moment.....	9
2.1.2 Zeeman Yarılması ve Rezonans Koşulu.....	12
2.1.3 ESR Sinyal Şiddeti.....	15
2.1.4 Çizgi Genişliğı ( $\Delta H_{pp}$ ).....	16
2.1.5 ESR Sinyalinin Yeri .....	16
2.1.6 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi .....	17
<b>BÖLÜM ÜÇ - MATERYAL VE İŞINLAMA.....</b>	<b>20</b>
3.1 Gıda Örnekleri.....	20
3.1.1 İğde Örnekleri.....	20



3.1.2 Dut Örnekleri .....	22
3.1.3 Kuru Maya Örnekleri.....	24
3.1.4 Haşhaş Tohumu Örnekleri .....	26
3.2 Kâğıt Örnekleri.....	28
3.3 Örneklerin Işınlanması .....	31
3.4 Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektrometresi .....	33
3.5 Ön Deneyler .....	35
3.5.1 Mikrodalga-Doyum Davranışı.....	36
3.5.2 Madde Miktarı – Sinyal Şiddeti İlişkisi.....	36

## **BÖLÜM DÖRT - GIDA ÖRNEKLERİ İLE İLGİLİ DENEYSEL BULGULAR**

---

4.1 İğde Örnekleri ile İlgili Bulgular.....	37
4.1.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları .....	37
4.1.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı .....	41
4.1.3 Doz – Cevap Eğrisi .....	42
4.1.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı.....	43
4.1.5 Işınlanmış Örneklerde ESR Sinyal Şiddetinin Sıcaklıkla Değişimi .....	46
4.1.6 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama .....	47
4.2 Dut Örnekleri ile İlgili Bulgular.....	49
4.2.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları .....	49
4.2.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı .....	54
4.2.3 Doz – Cevap Eğrisi .....	55
4.2.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı.....	57
4.2.5 Sinyal Şiddetinin Sıcaklık ile Değişimi .....	61

4.2.6 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama .....	62
4.3 Kuru Maya Örnekleri ile İlgili Bulgular.....	64
4.3.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları .....	65
4.3.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı .....	67
4.3.3 Doz – Cevap Eğrisi .....	68
4.3.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı .....	70
4.3.5 Sinyal Şiddetinin Sıcaklık ile Değişimi .....	72
4.3.6 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama .....	74
4.4 Haşhaş Örnekleri ile İlgili Bulgular .....	76
4.4.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları .....	76
4.4.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı .....	78
4.4.2.1 ESR sinyallerinin oda sıcaklığında mikrodalga gücüne bağlı davranışı .....	79
4.4.2.2 ESR sinyallerinin düşük sıcaklıkta mikrodalga gücüne bağlı davranışı .....	80
4.4.3 Doz – Cevap Eğrisi .....	81
4.4.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı.....	82
4.4.5 Sinyal Şiddetinin Sıcaklık ile Değişimi .....	85
4.4.6 Yüksek Sıcaklıklarda Tavlama .....	87

## **BÖLÜM BEŞ - KÂĞIT ÖRNEKLERİ İLE İLGİLİ DENEYSEL BULGULAR**

..... **88**

5.1 Fotoğraf Kâğıdı, Sigara Kâğıdı ve Kâğıt Peçete ile İlgili Bulgular .....	88
5.1.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları .....	88
5.1.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı .....	93

5.1.3 Doz – Cevap Eğrisi .....	94
5.1.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı.....	96
5.1.5 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama .....	101
5.2 Beyaz Fotokopi Kâğıdı, Termal Kâğıt ve Saman Kâğıdı ile İlgili Bulgular ..	106
5.2.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları .....	106
5.2.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışları.....	111
5.2.3 Doz-Cevap Eğrisi.....	112
5.2.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı.....	114
5.2.5 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama .....	118
<b>BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>123</b>
6.1 Gıda Örnekleri.....	123
6.1.1 İğde Örnekleri .....	123
6.1.2 Dut Örnekleri .....	124
6.1.3 Kuru Maya Örnekleri.....	125
6.1.4 Haşhaş Tohumu Örnekleri .....	127
6.2 Kâğıt Örnekleri.....	128
6.2.1 Fotoğraf Kâğıdı, Sigara Kâğıdı ve Kâğıt Peçete Örnekleri .....	128
6.2.2 Termal Kâğıt, Saman Kâğıdı ve Beyaz Fotokopi Kâğıdı Örnekleri.....	130
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>123</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 1.1 Işınlanmış gıda örneklerini gösteren uluslararası sembol “Radura” .....3
- Şekil 2.1 a) Çekirdek yörüngesinde  $\vec{v}$  çizgisel hızı ile hareket eden elektronun yörünge manyetik dipol momentini ( $\vec{\mu}_l$ ) ile buna karşılık gelen yörünge açısal momentumu ( $\vec{L}$ ) ve b) spin açısal momentumu ( $\vec{S}$ ) ile buna karşılık gelen spin manyetik dipol momentini ( $\vec{\mu}_s$ ) arasındaki ilişki.....9
- Şekil 2.2 Elektronik spinlerin manyetik alan içerisindeki Zeeman yarılmaları ve enerji düzeyleri .....13
- Şekil 2.3 Tek çizgili bir ESR spektrumunun soğurma eğrisi ve birinci türevi .....14
- Şekil 2.4  $\dot{C}$ -CH<sub>2</sub> radikalindeki serbest elektronun çekirdek spini I=1/2 olan iki proton ile etkileştiği durumda enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalar ve bu yarılmalar arasında gerçekleşen izinli geçişler (Burada  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  sırasıyla +1/2 ve -1/2 spin durumlarını göstermektedir.) .....19
- Şekil 3.1 İğde meyvesi örneklerinin a) genel görünümü, b) kabuk kısımları, c) kabuk kısımlarının bölünmüş hali ve d) öğütülmüş hali .....22
- Şekil 3.2 İncelenen dut örneklerinin genel görünümü ..... 23
- Şekil 3.3 ESR ölçümlerinde kullanılan dut örneği parçaları .....23
- Şekil 3.4 Maya örneklerinin dahil olduğu kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler ..... 25
- Şekil 3.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan kuru maya örneklerinin genel görünümü ..... 25
- Şekil 3.6 Sodyum Stearol Laktilat (SSL) ve *Saccharomyces Cerevisiae* (maya) maddelerinin kimyasal yapıları .....26
- Şekil 3.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan Haşhaş tohumu örneklerinin genel görünümü ..... 27
- Şekil 3.8 Renk geliştirici madde Bisphenol A (BPA) bileşiğinin kimyasal yapısı .....29
- Şekil 3.9 ESR deneylerinde kullanılan kâğıt örnekleri ..... 30
- Şekil 3.10 Işınlama işlemlerinde kullanılan deneysel <sup>60</sup>Co gama ışınlama kaynağının genel görünümü ..... 32

Şekil 3.11	a) Numune ışınlama kovası ve b) ışınlama hücresi .....	32
Şekil 3.12	ESR spektrometresinin şematik görünümü.....	34
Şekil 3.13	a) BRUKER e-scan ve b) JEOL Jes-Fa 300 X-band ESR spektrometreleri .....	35
Şekil 4.1	a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) ışınlanmış (5 kGy) iğde meyvesinin kabuk kısımlarının oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 400 mT) .....	37
Şekil 4.2	a) Işınlanmamış (kontrol) ve b) 10 kGy gama radyasyon dozu ile ışınlanmış iğde meyvesinin kabuk kısımlarının oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 18 mT) .....	38
Şekil 4.3	Gama ışınlaması ile selüloz polimer yapısında oluşabilecek en olası radikal .....	39
Şekil 4.4	Oda sıcaklığında, ışınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy ışınlanmış iğde kabuğu örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin uygulanan mikrodalga gücü ile değişimleri .....	42
Şekil 4.5	Işınlanmış iğde örneklerinin kabuk kısımlarında oluşan selülozik serbest radikallerin sol uydu sinyaline ( $g=2,0205$ ) ait doz-cevap eğrisi (Burada semboller deneysel verileri, sürekli çizgi ise doğrusal matematiksel fonksiyonu göstermektedir.) .....	43
Şekil 4.6	5, 7 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışılandıktan sonra normal laboratuvar koşullarında bekletilen iğde örneklerinin kabuk kısımlarına ait sol uydu sinyal ( $g=2,0205$ ) şiddetinin zamanla değişimi .....	44
Şekil 4.7	10 kGy gama dozu ile ışınlanmış iğde kabuğu örneklerinde selüloz kaynaklı sol uydu ESR sinyal ( $g=2,0205$ ) şiddetinin 193-373 K sıcaklık aralığında tavlama sıcaklığına bağlı değişimi .....	47
Şekil 4.8	8 kGy ışınlanmış iğde kabuğu örneklerinden elde edilen sol uydu sinyal şiddetlerinin dört farklı sıcaklıkta tavlama zamanına bağlı değişimleri (Burada semboller deneysel olarak ölçülen şiddet değerlerini, sürekli çizgiler ise bu deneysel verilerle uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.) .....	48
Şekil 4.9	$g=2,0205$ 'teki sol uydu ESR sinyali için hesaplanan sönüm sabitleri kullanılarak oluşturulan $\ln(k)-1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) .....	48

Şekil 4.10	a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) 10 kGy ışınlanmış Dut-1 örneğinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 500 mT) .....	50
Şekil 4.11	a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) 10 kGy ışınlanmış Dut-2 örneğinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 500 mT) .....	50
Şekil 4.12	10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış Dut-1 ve Dut-2 örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 18 mT) .....	51
Şekil 4.13	İşinleme ile büyük Sakroz makromolekülünde oluşması muhtemel serbest radikaller .....	53
Şekil 4.14	10 kGy gama dozu ile ışınlanmış Dut-1 ve Dut-2 örneklerinin oda sıcaklığında elde edilen ESR sinyal şiddetlerinin uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri .....	54
Şekil 4.15	İşinlanmış Dut-1 ve Dut-2 örneklerinde ESR sinyal şiddetlerinin soğurulan gama radyasyon dozuna bağlı değişimleri (Semboller deneysel verileri ve sürekli çizgiler teorik eğrileri göstermektedir.) .....	56
Şekil 4.16	Normal laboratuvar koşullarında bekletilen ve üç farklı gama dozuyla ışınlanmış Dut-1 örneklerinin tepeden tepeye ESR sinyal şiddetlerinin zamana bağlı değişimleri .....	59
Şekil 4.17	Normal laboratuvar koşullarında bekletilen ve üç farklı gama dozuyla ışınlanmış Dut-2 örneklerinin tepeden tepeye ESR sinyal şiddetlerinin zamana bağlı değişimleri .....	60
Şekil 4.18	İşinlanmış Dut-1 örneklerinde gama ışınlaması ile oluşan ESR sinyal şiddetinin 193-393 K aralığında sıcaklıkla değişimi .....	62
Şekil 4.19	İşinlanmış Dut-2 örneklerinde gama ışınlaması ile oluşan ESR sinyal şiddetinin 193-393 K aralığında sıcaklıkla değişimi .....	62
Şekil 4.20	8 kGy ışınlanmış Dut-1 örnekleri kullanılarak ölçülen sinyal şiddetlerinin dört farklı sıcaklıkta tavlama zamanına bağlı değişimleri (Burada semboller deneysel olarak ölçülen şiddet değerlerini, sürekli çizgiler ise bu deneysel verilerle uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.) .....	63

Şekil 4.21	Dut-1 örneklerinde ışınım etkisi ile oluşan ESR sinyali için reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi .....	64
Şekil 4.22	Işınlanmamış (kontrol) ve 5 kGy gama dozu ile ışınlanmış Sodyum Stearol Laktilat (SSL) katkı maddesinin ESR spektrumları.....	65
Şekil 4.23	a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) ışınlanmış (10 kGy) kuru maya örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 500 mT) .....	66
Şekil 4.24	a) Işınlanmamış (kontrol) b) 8 kGy ışınlanmış kuru maya örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 18 mT) .....	67
Şekil 4.25	7 kGy gama dozuyla ışınlanmış örneklerin ESR sinyal şiddetlerinin ( $g=2,0055$ ) oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri.....	68
Şekil 4.26	Işınlanmış kuru maya örneklerinde $g=2,0055$ bölgesinde oluşan ESR sinyal şiddetinin soğurulan gama dozu ile değişimi (Burada semboller deneysel verileri, sürekli çizgi ise teorik olarak çizilen fonksiyonu göstermektedir.) .....	69
Şekil 4.27	Laboratuvar koşullarında bekletilen ve üç farklı dozda ışınlanan kuru maya örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyal ( $g=2,0055$ ) şiddetlerinin zamana bağlı değişimleri .....	71
Şekil 4.28	10 kGy gama dozu ile ışınlanmış kuru maya örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyal ( $g=2,0055$ ) şiddetinin sıcaklık ile değişimi .....	73
Şekil 4.29	Kuru maya örneklerinin 373 K sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumları ( $I_1$ : yüksek sıcaklıktan dönülürken ve $I_2$ 'de yüksek sıcaklığa çıkılırken elde edilen tepeden tepeye ESR sinyal şiddetlerini göstermektedir.) ....	73
Şekil 4.30	7 kGy gama dozu ile ışınlanmış kuru maya örneklerinin ESR sinyal ( $g=2,0055$ ) şiddeti değerlerinin farklı sıcaklıklarda tavlama zamanına bağlı değişimleri (Semboller ve sürekli çizgiler sırasıyla, deneysel verileri ve onlarla uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.) .....	74

Şekil 4.31	Kuru maya örneklerinde, spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0055$ olarak ölçülen ve ışınlama ile oluşan ESR sinyalinin reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi .....	75
Şekil 4.32	a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) ışınlanmış (10 kGy) haşhaş tohumu örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Tarama aralığı 500 mT) .....	77
Şekil 4.33	a) Işınlanmamış (kontrol) ve b) gama ışınlarıyla 8 kGy doz alacak şekilde ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Tarama aralığı 18 mT) .....	78
Şekil 4.34	Kontrol (ışınlanmamış) ve ışınlanmış (10 kGy) haşhaş tohumu örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin ( $g=2,0044$ ) oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri .....	79
Şekil 4.35	Kontrol (ışınlanmamış) ve ışınlanmış (10 kGy) haşhaş tohumu örneklerinin 133 K'deki ESR sinyal şiddetlerinin ( $g=2,0044$ ) uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri .....	80
Şekil 4.36	Işınlanmış haşhaş tohumu örneklerinde oluşan tekli ESR sinyal ( $g=2,0044$ ) şiddetinin soğurulan gama radyasyonu dozuna bağlı değişimi (Burada semboller deneysel verileri ve sürekli çizgi ise teorik fonksiyonu göstermektedir.) .....	82
Şekil 4.37	Üç farklı dozda (5, 7, 10 kGy) ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinde ışınlamaya duyarlı ESR sinyal ( $g=2,0044$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimleri .....	84
Şekil 4.38	10 kGy ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinde spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,0044$ olarak ölçülen sinyalin şiddet değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	86
Şekil 4.39	Işınlanmamış (kontrol) haşhaş tohumu örneklerinde gözlenen tekli ESR sinyal ( $g=2,0044$ ) şiddetinin sıcaklıkla değişimi.....	86
Şekil 5.1	Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin 500 mT manyetik alan tarama aralığında alınmış oda sıcaklığı ESR spektrumları .....	89



Şekil 5.2	Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin 12 mT manyetik alan tarama aralığında elde edilen oda sıcaklığı ESR spektrumları.....	92
Şekil 5.3	Gama ışınlarıyla 10 kGy doz alacak biçimde ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerine ait sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga güçlerine bağlı değişimleri.....	94
Şekil 5.4	Fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin gama ışınlama dozuna bağlı değişimleri .....	95
Şekil 5.5	2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış fotoğraf kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan sol uydu ESR sinyal ( $g=2,0279$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi .....	98
Şekil 5.6	2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış sigara kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan sol uydu ESR sinyal ( $g=2,0270$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi .....	99
Şekil 5.7	2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış kâğıt peçete örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan sol uydu ESR sinyal ( $g=2,0267$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi .....	100
Şekil 5.8	10 kGy ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında tavlama zamanına bağlı değişimleri (Burada semboller deneysel verileri ve sürekli çizgiler de deneysel verilerle uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.) .....	103
Şekil 5.9	10 kGy gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde sol uydu ESR sinyaline katkı yapan serbest radikaller için $\ln(k)-1/T$ (Arrhenius) grafikleri .....	104
Şekil 5.10	Işınlanmamış (kontrol) ve 8,5 kGy gama dozu ile ışınlanmış saf Bisphenol A (BPA) örneğine ait oda sıcaklığı ESR spektrumları .....	106

Şekil 5.11	Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin 500 mT manyetik alan tarama aralığında alınmış oda sıcaklığı ESR spektrumları .....	108
Şekil 5.12	Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin 6 mT manyetik alan tarama aralığında elde edilen oda sıcaklığı ESR spektrumları .....	109
Şekil 5.13	15 kGy gama dozu ile ışınlanmış karbonat tabanlı pigmentler için oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları .....	110
Şekil 5.14	Gama ışınlarıyla 10 kGy doz alacak biçimde ışınlanmış termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ölçülen ESR sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga güçlerine bağlı değişimleri .....	111
Şekil 5.15	Termal kâğıt ( $g=2,0027$ ), saman kâğıdı ( $g=1,9995$ ) ve beyaz fotokopi kâğıdı ( $g=1,9996$ ) örneklerine ait ESR sinyallerinin gama ışınlama dozuna bağlı değişimleri .....	113
Şekil 5.16	2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış termal kâğıt örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan ESR sinyal ( $g=2,0027$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi .....	115
Şekil 5.17	2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış saman kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan ESR sinyal ( $g=1,9995$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi .....	116
Şekil 5.18	2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan ESR sinyal ( $g=1,9996$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi .....	117
Şekil 5.19	10 kGy ışınlanmış termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında tavlama zamanına bağlı değişimleri (Burada semboller deneysel verileri ve sürekli çizgiler de deneysel verilerle uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.) .....	120

Şekil 5.20 10 kGy gama dozu ile ışınlanmış beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ESR sinyaline katkı yapan serbest radikaller için  $\ln(k)-1/T$  (Arrhenius) grafikleri .....121



## TABLolar LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 1.1 Farklı gıda gruplarına teknolojik amaçlarına yönelik olarak uygulanmasına izin verilen doz limitleri .....	2
Tablo 3.1 ESR deneylerinde kullanılan kâğıt örneklerinin nem içerikleri .....	31
Tablo 3.2 ESR spektrometrelerinin çalışma frekans aralıkları ve tanımları .....	33
Tablo 4.1 İğde örneklerinin kabuklarında gama ışınlanması ile oluşan serbest radikallerin doz-cevap eğrisini karakterize eden doğrusal fonksiyon ve parametre değerleri .....	43
Tablo 4.2 Işınlanmış iğde örnekleri kabuklarının ESR spektrumuna katkı getiren serbest radikal türleri için hesaplanan oda sıcaklığı reaksiyon hız sabitleri ( $k_1$ , $k_2$ ), katılım ağırlık oranları ( $I_{01}$ , $I_{02}$ ) ve korelasyon (uyum) katsayıları ( $r^2$ ) .....	45
Tablo 4.3 Dut örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin doz-cevap eğrilerini karakterize eden matematiksel fonksiyonlar ile bu fonksiyonlardaki parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	56
Tablo 4.4 Dut-1 örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında uzun dönem sönüm davranışını karakterize eden matematiksel fonksiyon için parametre değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	58
Tablo 4.5 Dut-2 örneklerinde ışınlanama ile oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında uzun dönem sönüm davranışını karakterize eden matematiksel fonksiyon için parametre değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	58
Tablo 4.6 Kuru maya örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin doz-cevap eğrisini karakterize eden matematiksel fonksiyona ait parametrelerin sayısal değerleri .....	69
Tablo 4.7 Kuru maya örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında uzun dönem sönüm davranışını karakterize eden	

	matematiksel fonksiyonlara ait parametreler ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	73
Tablo 4.8	Haşhaş tohumu örneklerinin doz-cevap eğrilerini karakterize eden matematiksel fonksiyona ait parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	81
Tablo 4.9	Haşhaş tohumu örneklerinde ışınlanma ile oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında uzun dönem sönüm davranışlarını karakterize eden matematiksel fonksiyonun parametreleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	85
Tablo 5.1	0,5-10 kGy gama dozu aralığında ışınlanan fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde ışınlama ile oluşan sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin ışınlama dozuna bağlı değişimlerini karakterize eden matematiksel fonksiyonlara ait parametrelerinin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	96
Tablo 5.2	2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde ışınlama ile oluşan sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin normal laboratuvar koşullarında uzun dönem sönüm davranışlarını karakterize eden matematiksel fonksiyonlara ait parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	97
Tablo 5.3	Işınlama etkisi ile fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde oluşan sol uydu ESR sinyallerinin tavlama deneylerinden elde edilen reaksiyon hız sabitleri .....	102
Tablo 5.4	10 kGy gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin sol uydu ESR sinyallerine katkı yapan serbest radikaller için hesaplanan aktivasyon enerjileri .....	105
Tablo 5.5	0,5-10 kGy gama dozu aralığında ışınlanan termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ışınlama ile oluşan ESR sinyal şiddetlerinin ışınlama dozuna bağlı değişimlerini karakterize eden matematiksel fonksiyona ait parametrelerinin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....	114
Tablo 5.6	2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış termal kâğıt ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ışınlama ile oluşan ESR sinyal şiddetlerinin normal	

laboratuvar koşullarında uzun dönem sönüm davranışlarını karakterize eden matematiksel fonksiyonlara ait parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları .....119

Tablo 5.7 Işınlama etkisi ile beyaz fotokopi kâğıdı peçete örneklerinde oluşan ESR sinyallerinin tavlama deneylerinden elde edilen reaksiyon hız sabitleri .....120



## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

İyonlaştırıcı ışınların canlılar üzerindeki öldürücü etkisi 19. yüzyılın sonlarından itibaren bilinmesine rağmen sterilizasyon amacıyla ticari olarak kullanımı 20. yüzyılın ortalarını bulmuştur (Shukla, 2017). Günümüzde ise, gıdaların üzerlerinde bulunabilecek sağlığa zararlı mikroorganizmalardan arındırılarak raf ömürlerinin uzatılması, tıbbi malzemeler, ilaç ve ilaç hammaddeleri ile kozmetik ürünlerin sterilizasyonu, kültürel mirasların korunması gibi amaçlarla eski kitap, eski kâğıt dökümanlar, ağaçtan yapılmış eserler, deri, kumaş ve eski el yazmaları gibi farklı türde birçok örnek iyonlaştırıcı ışınlar ile ışınlanmaktadır. Işınlama doz limitleri uygulama amacına ve uygulamanın yapılacağı ürün gruplarına göre değişiklik gösterebilir.

Gıda örneklerinin çoğu oldukça kısa sayılabilecek bir sürede doğal hallerini korumakla birlikte, sonunda fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik etkilerle bozulmaya başlarlar. Gıda bozulmasına yol açan en temel mikroorganizmalar bakteri, mantar, maya ve küflerden oluşmaktadır. Bu bozulmalara karşı çeşitli gıda koruma yöntemleri olmasına rağmen iyonize edici radyasyonla gıda örneklerinin sterilizasyon işlemi diğer gıda koruma yöntemlerine göre daha yenidir. Gıdalarda sterilizasyon amacıyla kullanılan ışınlama doz limitleri uluslararası kurum ve kuruluşlar tarafından belirlenirler. Ticari olarak ışınlama uygulamalarında kullanılan doz değerleri kullanım amacına bağlı olarak birkaç yüz Gy ile onlarca kGy'e kadar değişkenlik gösterebilir. Dünya Sağlık Örgütü'nün 1981 yılında yayınlamış olduğu rapora göre, 10 kGy ve altındaki doz değerlerinde yapılan ışınlamaların gıda örneklerinde toksikolojik, mikrobiyolojik, besin değeri ve insan sağlığı yönünden herhangi bir olumsuz etkiye neden olmadığı belirtilmiştir (WHO, 1981). Bu nedenle belirli gıda gruplarının teknolojik amaçlarına göre 200 Gy ile 10 kGy arasında doz değerlerinde ışınlanmalarına izin verilir (Gıda Işınlama Yönetmeliği, 1999). Değişik teknolojik hedefler için gıda ışınlamasında kullanılan radyasyon doz değerleri Tablo1.1'de verilmiştir. Diğer taraftan ise ilaç ve ilaç hammaddelerinin iyonlaştırıcı

Tablo 1.1 Teknolojik amaçlarına yönelik olarak farklı gıdalara uygulanmasına izin verilen doz limitleri (Gıda İşılama Yönetmeliği, 1999)

<b>Gıda Grubu</b>	<b>Amaç</b>	<b>Ortalama Soğurulan Doz (kGy)</b>
Grup 1- Soğanlar, kökler ve yumrular	Depolama sırasında filizlenme, çimlenme ve olgunlaşmanın önlenmesi	0,2
Grup 2- Taze meyve ve sebzeler (Grup 1'in dışındakiler)	a) Olgunlaşmanın önlenmesi	1,0
	b) Böceklenmenin önlenmesi	1,0
	c) Raf ömrünün uzatılması	2,5
	d) Karantina kontrolü	1,0
Grup 3- Hububat, öğütölmüş hububat ürünleri, kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, baklagiller ve kurutulmuş meyveler	a) Böceklenmenin önlenmesi	1,0
	b) Bozulmaya neden olan mikroorganizmaların yok edilmesi	5,0
	c) Raf ömrünün uzatılması	5,0
Grup 4- Çiğ balık, kabuklu deniz hayvanları ve bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş), dondurulmuş kurbağa bacağı	a) Patojen mikroorganizmaların yok edilmesi	5,0
	b) Raf ömrünün uzatılması	3,0
	c) Paraziter enfeksiyonların kontrolü	2,0
Grup 5- Kanatlı, kırmızı et ile bunların ürünleri (çiğ veya dondurulmuş)	a) Patojen mikroorganizmaların yok edilmesi	7,0
	b) Raf ömrünün uzatılması	3,0
	c) Paraziter enfeksiyonların kontrolü	3,0
Grup 6- Kurutulmuş sebzeler, baharatlar, kuru aromatik bitkiler, otlar, çeşniler ve bitkisel çaylar	a) Patojen mikroorganizmaların yok edilmesi	10,0
	b) Böceklenmenin önlenmesi	1,0
Grup 7- Hayvansal orijinli kurutulmuş gıdalar	a) Böceklenmenin önlenmesi	1,0
	b) Küflerin kontrolü	3,0



radasyon ile sterilizasyonunda ışınlama dozu 25 kGy değerine kadar çıkabilir (Harrell, Djonov, Fellabaum ve Volarevic, 2018).

Gıda sterilizasyon birimleri ve sağlık kuruluşları gibi insan yaşamı ile doğrudan etkileşim içinde olan sektörlerde iyonlaştırıcı radasyonun etkin bir biçimde kullanılıyor olması, onun daha iyi tanınıp, uygulamalarının denetlenmesi ve ışınlama işleminin uygun bir şekilde takip edilmesini gerekli ve zorunlu bir hale getirmiştir.

Sterilizasyon amacıyla ışınlama işlemine maruz bırakılan gıda maddeleri tüketiciyi bilgilendirmek için işaretlenmek zorundadır. Ticari amaçla ışınlanmış bir gıdanın uygun radasyon dozu ile ışınlanıp ışınlanmadığının kontrol edilmesi veya ışınlanmış olmasına karşın herhangi bir bilgilendirici etiket ile işaretlenmemiş gıdaların belirlenmesi, gıda ışınlama teknolojisinin önemli bir halkasıdır. Bu amaç doğrultusunda ışınlanmış gıda örnekleri için tüm dünyada geçerli olan ve Şekil 1.1’de gösterilen “Radura” ismiyle bilinen işaret kullanılır (Smith ve Pillai, 2004).



Şekil 1.1 Işınlanmış gıda örneklerini gösteren uluslararası sembol “Radura” (Smith ve Pillai, 2004)

Bir gıda örneğinin iyonize radasyonla ışınlanıp ışınlanmadığını belirlemek ve ışınlanmışsa hangi doz değerinde ışınladığını ortaya koymak büyük önem arz etmektedir. Bu durum gıda örneklerinde radasyonla oluşan fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişikliklerin teşhiş edilebilmesiyle mümkün olabilmektedir. Teşhis tekniklerinden birisi Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniğidir. Işınlama işlemi ile gıda örneklerinin kabuk, tohum, kemik gibi sert kısımlarında oluşup uzun süre kararlı

kalabilen serbest radikaller (paramanyetik merkezler) ışınlanmış gıdanın teşhisine olanak sağlarlar. Günümüze kadar sterilizasyon amacıyla değişik radyasyon dozlarında ışınlanmış şeker, kemik ve selüloz içeren farklı gıda örnekleri teşhis amacıyla ESR tekniği kullanılarak incelenmiş ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilip bu konuda belirli standardizasyona da gidilmiştir (EN 1786, 1996; EN 1787, 2000; EN 13708, 2001; Yordanov, Gancheva ve Georgieva, 2002; Yordanov ve Gancheva, 2000; Duarte, Villavicencio, Del Mastro ve Wiendl, 1995; Escudero ve ark., 2019; Stachowicz, Burlínska, Michalik, Dzedzic-Gocławska ve Ostrowski, 1995; Maghraby, 2007; Aydın, 2015; Shimoyama, Ukai ve Nakamura, 2006).

İyonlaştırıcı ışınlar ile sterilizasyon, gıda ışınlamasının yanı sıra, kültürel miras statüsündeki birçok eski kitap ve benzeri arşivlenmiş kâğıt tabanlı dokümanların korunması amacıyla da kullanılmaktadır (IAEA, 2017; Borgognoni ve ark., 2017). “Biyo-bozucu ajanlar” olarak bilinen bakteri, mantar, küf, maya ve böcek gibi canlı mikroorganizmaların saldırıları ile kültürel mirasların (kitap, el yazması, ağaçtan yapılmış malzeme, deri, tekstil ürünleri vb.) kalitesini etkileyen ve bazı durumlarda tamamen tahrip olmasına neden olan sonuçlar oluşabilir (Allsopp, Seal ve Gaylarde, 2004). Eski eserlerin uzun süre bozulmadan kalabilmesi gerekliliği, eserlerin bünyelerindeki bu mikroorganizmalarla kalıcı mücadeleyi gerektirir. Bununla beraber, böyle bir doküman ile ilgilenen restoratör, arşivci veya kütüphaneciler de bu eserler üzerindeki mikroorganizma kontaminasyonu nedeniyle çeşitli sağlık problemleri ile karşılaşabilirler. Bu sorunlarla başa çıkmak için kullanılan geleneksel yöntem, malzemenin zehirli bir gaza maruz bırakılması esasına dayanan fumigasyon yöntemidir. Geçmiş yıllarda özellikle 1980’li yıllara kadar kütüphane ve arşivlerde yaygın bir gaz fumigantı olan etilen oksit (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O veya metil bromid (CH<sub>3</sub>Br) kullanılmıştır. Etilen oksit, özellikle yetişkin böcek, larva ve yumurtalara karşı etkili olmakla birlikte kâğıt ve derinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini de değiştirebilmektedir. Ayrıca etilen oksit ile muamele edilmiş eserler üzerinde bir miktar etilen oksit kalıntısına rastlandığı da belirtilmiştir (Kiraz, 2015). Ayrıca önceki bazı çalışmalar etilen oksit ile sterilizasyon işleminin eski kâğıt örneklerini küflenmeye daha yatkın hale getirdiğini de göstermiştir (Valentin, 1986). Bu tür zehirli gazlar ortamda geniş bir alana yayılabilirliklerinden insanlar ve çevre için ciddi

sağlık sorunlarına da yol açabilmektedirler. Bu nedenlerden ötürü son yıllarda eski eserlerin korunmasına yönelik başka metodlar uygulanmaktadır. Son yıllarda fumigasyon yöntemine alternatif olarak özellikle organik kökenli kültürel mirasların sterilizasyonu (böcek, küf, maya ve mantar gibi mikroorganizmalardan arındırılması) için iyonlaştırıcı radyasyon ile ışınlama işlemi yapılması önerilmektedir (IAEA, 2017). Kültürel nesnelere söz konusu olduğunda, eserler üzerinde kalıntı bırakmaması, yüksek gericilik özellikleri, aynı anda fazla miktarda örneğin ışınlanmasına fırsat verebilmesi ve düşük maliyet gibi nedenlerden ötürü, eski eserlerin sterilizasyonunda gama ışınlama işleminin kullanılması son yıllarda tercih edilen bir yöntem olmuştur (Adamo, Magaouda ve Tata, 2004). Boyalı eski ahşap eserlerde 1 kGy gama ışınlama dozuna kadar yapılan ışınlamalarda böceklenmenin tamamen yok edildiği, 5 kGy civarındaki ışınlama dozlarında da bu eserlerin bozulmasına sebep olan mantar türü mikroorganizmalarının ortadan kaldırıldığı ve bu dozlarda yapılan ışınlamaların boyalı ahşap örneklerinin görünür renklerinde ve renk verici bileşiklerin (pigmentlerin) kristal örgü yapılarında herhangi bir değişim oluşturmadığı belirtilmiştir (Yoon ve ark., 2015). Gama radyasyonu ile kâğıt bazlı eski eserlerin sterilizasyonu üzerine çığır açan ilk çalışma 1960'lı yılların başında gerçekleştirilmiştir (Belyakova, 1961). Bu tarihten itibaren çok sayıda eski kitap ve arşiv ürünlerinin sterilizasyonunda gama ışınları kullanılmıştır (Area, Calvo, Fellisia, Docters ve Miranda, 2014; Bratu, Moise, Cutrubinis, Negut ve Virgolici, 2009; Mann, Wildfur, Langguth, ve Teichert, 1992; Sinco, 2000). Sterilizasyon sırasında gama ışınları ile ışınlanan eski eserlerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve optik özelliklerinin ışınlama işlemiyle mümkün olduğunca değişmemesi istenir. Bazı ticari kâğıt örneklerinin fiziksel, mekanik ve optik özelliklerinin 2-11 kGy gama radyasyon dozu aralığında radyasyon dozuna bağlı değişimleri araştırılmış ve 4-6 kGy aralığındaki ışınlama dozlarının örneklerin bu özelliklerini değiştirmedeği gibi böcek ve mantar gibi mikroorganizmalardan örnekleri tamamen arındırdığı belirtilmiştir (Area, Calvo, Fellisia, Docters ve Miranda, 2014). Örneğin 10 kGy gama dozu ile ışınlanmış olan kâğıt örneklerinde mekanik ve optik özelliklerdeki değişimin en fazla %3,6 civarında olduğu belirtilmiştir (Area, Calvo, Fellisia, Docters ve Miranda, 2014). Bir diğer çalışmada 8 kGy ve 9 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış kâğıt örneklerinin büyük ölçüde mikroorganizmalardan arındırıldığı ve bu örneklerin

mekanik özellikleri (kırılabilirlik vb.) ile dış görünüşlerinin 50 kGy'lik gama dozu değerlerinde bile dikkate değer bir değişime uğramadığı belirtilmiştir (Choi, Chung, Kang, Lee ve Lee, 2012). Günümüzde kâğıt tabanlı eski eserlerin sterilizasyon işlemi elektron demeti (electron beam) ışınlanması ile de gerçekleştirilmektedir. Bununla ilgili yapılan bir çalışmada 0,4-10 kGy doz aralığında elektron demeti ile ışınlanan ofis kâğıdı ve gazete kâğıdı örneklerinin fiziksel, mekanik ve optiksel özelliklerinde dikkate değer bir değişimin olmadığı ve 5 kGy'lik dozun bu örneklerde mikroorganizma sterilizasyonu için uygun bir doz olabileceği sonucuna varılmıştır (Chmielewska-Śmietanko, Gryczka, Migdał ve Kopeć, 2018). Şimdiye kadar literatürde bazı ticari kâğıt örnekleri üzerinde yapılan çalışmalar ışınlama dozuna bağlı olarak kâğıt örneklerinin fiziksel, mekanik ve optik özelliklerinin değişimleri üzerinedir. Işınlama ile kâğıt örneklerinde oluşabilecek serbest radikallerin tespitine ve bunların radyasyon dozu, sıcaklık ve zaman gibi çeşitli dış parametrelere bağlı olarak davranışlarının araştırılmasına yönelik ayrıntılı çalışmalar çok azdır (Kodama, Rodrigues Jr., Garcia, Santos ve Vasquez, 2016). Bu tez çalışmasında literatürdeki bu boşluk doldurulmaya çalışılmıştır.

Sterilizasyon amacıyla iyonlaştırıcı radyasyon ile ışınlanmış herhangi bir gıda, kâğıt veya başka tür nesnelere kimyasal yapılarında meydana gelebilecek değişiklikleri tespit etmek, radyasyon etkisi ile oluşabilecek serbest radikallerin davranışlarını incelemek ve bu tür örneklerin soğurdukları radyasyon dozlarını belirlemek amacıyla kullanılacak en etkili yöntemlerden birisi Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi tekniğidir.

Bu tez çalışması kapsamında, İzmir'de yerel tedarikçilerden temin edilen farklı türde gıda ve çeşitli kullanım amaçlarına yönelik üretilmiş güncel kâğıt örnekleri ESR tekniği ile incelenmiştir. Işınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örnek gruplarına ait ESR spektrumları karşılaştırılarak, ışınlama ile örneklerde oluşan serbest radikallerden kaynaklı ESR sinyalleri takip edilmiş ve örnekler üzerine iyonlaştırıcı ışınımın etkileri araştırılmıştır. Işınlanmış gıdaların tespitine yönelik çalışmalarda daha önce literatürde incelenmemiş olan gıda örneklerinin (iğde, dut, kuru maya ve

haşhaş tohumu) teşhisinde ESR tekniğinin kullanılıp kullanılmayacağıının araştırılması ve bunların dozimetrik potansiyellerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Kültürel mirasın korunması temelinde sterilizasyon amacıyla iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanan eski kitap, resim ve el yazmalarında kullanılan kâğıt örneklerinde, ışınlama işleminin kimyasal etkilerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu bakış açısından hareketle günümüzde farklı amaçlar için kullanılan çeşitli güncel ticari kâğıt örneklerinde (fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı, termal kâğıt, saman kâğıdı, kâğıt peçete ve fotokopi kâğıdı) gama ışınlaması ile oluşan serbest radikal kaynaklı sinyallerin doza, zamana ve sıcaklığa bağlı değişimleri ile bu kâğıt örneklerinin dozimetrik potansiyellerinin araştırılması çalışmanın bir diğer amacını oluşturmuştur.



## BÖLÜM İKİ

### ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ

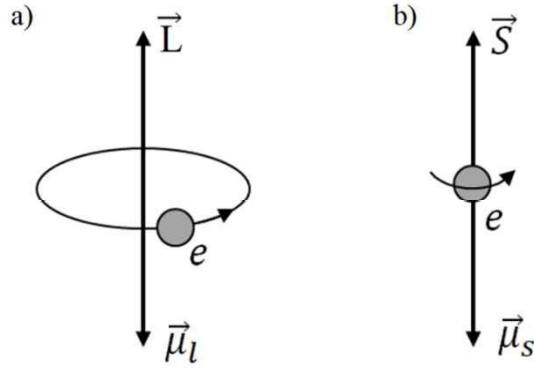
#### 2.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği

Elektron Spin Rezonans (ESR), incelenen örnekte doğal olarak bulunabilen ve/veya kimyasal, termal, mekanik veya radyasyonla ışınlama yoluyla da oluşturulabilen serbest radikal adı verilen çiftlenimsiz elektrona sahip paramanyetik merkezlerin tespit edilmesi, tanınması ve takip edilmesinde kullanılan fiziksel bir tekniktir. Diğer bir deyişle, ESR tekniği ile bünyelerinde çiftlenimsiz elektron bulduran serbest radikaller incelenebilir.

Elektronun çekirdek etrafındaki dönü hareketinden ötürü sahip olduğu yörünge açısız momentumu ile elektronun bir iç özelliği olan spin açısız momentumuna birer manyetik moment karşılık gelir. Paramanyetik özellik gösteren bir örnekte bu manyetik momentler rastgele yönelmiş halde bulunurlar. Güçlü bir dış manyetik alan altında rastgele yönelmiş manyetik momentlere, manyetik alan tarafından tork uygulanır ve uygulanan dış manyetik alan etrafında dönü hareketi yapmaya zorlanırlar. Bu dönü hareketi sonucunda elektronların bir kısmı manyetik alan ile zıt bir kısmı da aynı yönde yönelirler ve manyetik alan uygulanmadan önce mevcut olan dejenere (çakışık) enerji seviyelerinde yarılmalar oluşur. Yarılan seviyeler arasındaki enerji farkı ile aynı enerjide uygun bir elektromanyetik dalga fotonunun (mikrodalga) sistem tarafından soğurulması sağlanarak enerji seviyeleri arasında elektronik geçişler gerçekleştirilir. Enerji seviyeleri arasındaki geçişler sırasında sistem tarafından elektromanyetik dalgadan soğurulan enerjinin ölçülmesi ile ESR sinyallerinin oluşturulması bu tekniğinin temelini oluşturur.

### 2.1.1 Manyetik Moment

Klasik olarak  $r$  yarıçaplı dairesel bir yörüngede sabit bir  $\vec{v}$  doğrusal hız ile çekirdek etrafında dönen bir elektron, hareket yönü ile ters yönde bir akım oluşmasına neden olur. Böyle bir sistem aşağıda Şekil 2.1a'daki gibi bir akım halkası olarak değerlendirilebilir.



Şekil 2.1 a) Çekirdek yörüngesinde  $\vec{v}$  çizgisel hızı ile hareket eden elektronun yörünge manyetik dipol momentini ( $\vec{\mu}_l$ ) ile buna karşılık gelen yörünge açısal momentumunu ( $\vec{L}$ ) ve b) spin açısal momentumunu ( $\vec{S}$ ) ile buna karşılık gelen spin manyetik dipol momentini ( $\vec{\mu}_s$ ) arasındaki ilişki

Elektrodinamik teori temelinde, alanı  $A$  olan dairesel bir sarmaldan  $i$  kadarlık bir akımın geçmesi ile oluşan  $\vec{\mu}_l$  yörüngesel manyetik dipol momentinin büyüklüğü,

$$\mu_l = iA = \pi r^2 \quad (2.1)$$

olup,

$$i = -\frac{ev}{2\pi r} \quad (2.2)$$

ve

$$L = mvr = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (2.3)$$

eşitlikleri kullanıldığında,

$$\mu_l = -\frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)} \quad (2.4)$$

halini alır. Burada,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0,927 \times 10^{-23} \text{ J/T} \quad (2.5)$$

olup, Bohr magnetonu olarak adlandırılır. Sonuç olarak, atomun yörüngesindeki elektronun yörünge manyetik dipol momentini, Bohr magnetonu cinsinden,

$$\mu_l = -\mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.6)$$

şekline dönüşür. Yörünge dipol momentini aynı zamanda vektörel olarak,

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (2.7)$$

şeklinde de yazılabilir. Burada,

$$g_l = \frac{\vec{\mu}_l / \mu_B}{\vec{L} / \hbar} = -1 \quad (2.8)$$

şeklinde bir yörünge Landé çarpanı tanımlanır. Bu tanım ile,

$$\vec{\mu}_l = g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (2.9)$$

olur. Eşitlik 2.9 büyüklük olarak yazılırsa,

$$\mu_l = g_l \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.10)$$

halini alır. Ayrıca burada,

$$\frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{L}|} = \frac{g_l \mu_B}{\hbar} = \gamma_l \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilen orana, elektronun yörünge hareketine ait jromanyetik oran adı verilir.

Elektronun spin hareketinden kaynaklanan bir spin dipol momentini de olduğu deneysel olarak gözlenmiştir (Levitt, 2008). Elektronların spin dipol momentini kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Ancak elektronun iç yapısındaki yük dağılımının şekli bilinmediği için spin manyetik dipol momentini hesaplamak pek kolay olmaz. Ancak yörünge dipol momentine benzetilerek spin manyetik dipol momentini aşağıdaki gibi yazılabilir. Elektronların spin kuantum sayısı  $s=1/2$  olduğu için, spin açısal momentumunun büyüklüğü,



$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (2.12)$$

olur. Buna göre, spin Landé çarpanınının,

$$g_s = \frac{\vec{\mu}_s / \mu_B}{\vec{S} / \hbar} \cong -2 \quad (2.13)$$

olduğu belirlenmiştir (serbest elektron için  $g_s=2,002319$ ). Bu sonuca göre spin manyetik dipol momentini,

$$\vec{\mu}_s = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (2.14)$$

biçiminde yazılabilir. Aynı denklem büyüklük olarak yazılırsa,

$$\mu_s = g_s \mu_B \sqrt{s(s+1)} = \sqrt{3} \mu_B \quad (2.15)$$

halini alır. Yine yukarıdaki yörünge manyetik dipol momentini tartışmasına paralel olarak,

$$\frac{|\vec{\mu}_s|}{|\vec{S}|} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} = \gamma_s \quad (2.16)$$

oranına elektronun spin hareketine ait jromanyetik oran denir.

Gerçekte elektronun spin manyetik dipol momentine yörüngesel hareketten kaynaklanan dipol momentten de bir katkı gelir. Böyle bir durumda yörüngesel harekete karşılık gelen açısal momentum ile spin açısal momentumu arasında toplam açısal momentumu oluşturacak biçimde bir bağlaşım kurulur. Buna göre elektron için toplam açısal momentum  $\vec{J}$ ,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.17)$$

ile verilir. Herhangi bir dış  $\vec{B}_0$  manyetik alanı uygulandığında  $\vec{J}$  vektörü bu alan etrafında bir dönü hareketi yapar. Bu durumda elektron için Landé faktörü,

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (2.18)$$

eşitliği ile verilir.

Yukarıda belirtilen bağlaşım durumunda elektron için toplam manyetik dipol moment,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \quad (2.19)$$

olarak ifade edilir.

### 2.1.2 Zeeman Yarılması ve Rezonans Koşulu

Sabit bir  $\vec{B}_0$  dış manyetik alanına yerleştirilmiş  $\vec{\mu}$  manyetik momentine sahip bir dipolün enerjisi,

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.20)$$

biçiminde yazılan bir Hamiltoniyen ile ifade edilebilir. Serbest elektron, z kuantalanma doğrultusunda uygulanan sabit bir  $\vec{B}_0$  dış manyetik alanı içindeyken, 2.20 eşitliği ile verilen Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H} = g\mu_B B_0 S_z \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $g$  ve  $\mu_B$  sırasıyla, spektroskopik yarılma çarpanı (Landé faktörü) ve Bohr magnetonudur. Serbest elektron için spin açısıl momentumunun z kuantalanma doğrultusundaki bileşeni  $S_z$ ,  $\pm 1/2$  değerlerini alır ve özvektörleri de  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$ 'dir. " $g\mu_B B_0$ " skaler bir nicelik olduğundan  $S_z$ 'nin özvektörleri  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  aynı zamanda  $\mathcal{H}$  Hamiltoniyen'inin de özvektörleri olurlar. Böyle bir durumda serbest elektron için enerji özdeğerleri,

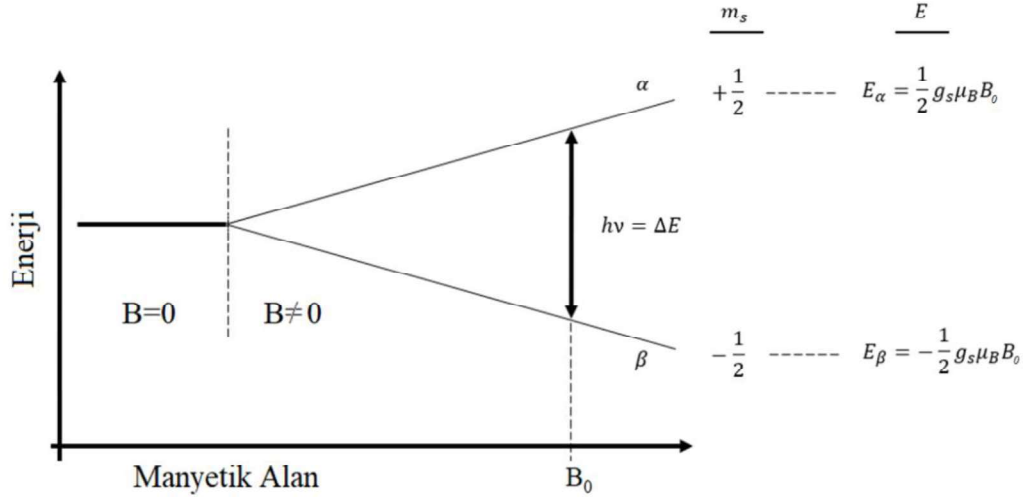
$$E_\alpha = \frac{1}{2} g\mu_B B_0 \quad (2.22)$$

$$E_\beta = -\frac{1}{2} g\mu_B B_0 \quad (2.23)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda iki enerji düzeyi arasındaki fark,

$$\Delta E = g\mu_B B_0 \quad (2.24)$$

halini alır. Spin enerji seviyelerinin dış manyetik alan içerisindeki yarılmalarına Zeeman yarılmaları (etkisi) denir.



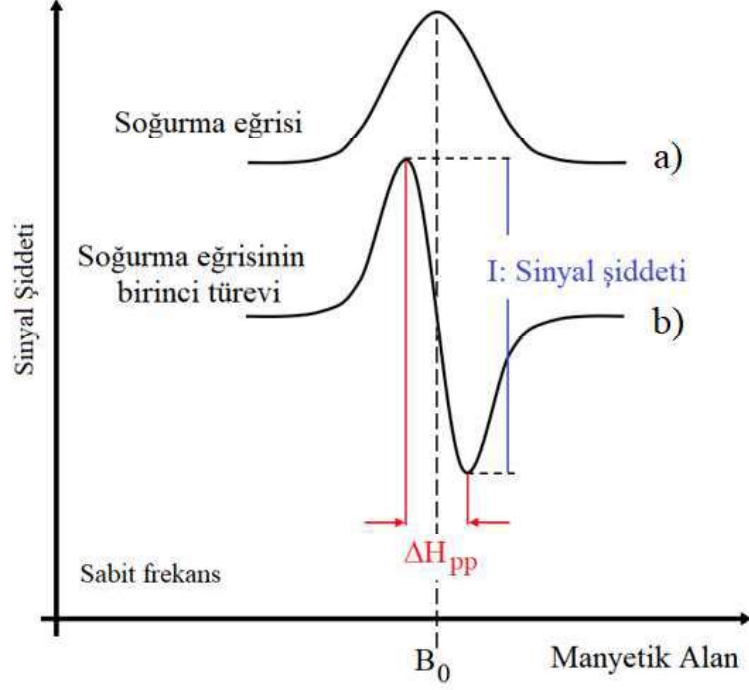
Şekil 2.2 Elektronik spinlerin manyetik alan içerisindeki Zeeman yarılmaları ve enerji düzeyleri

Uygun şartlar altında spin sisteminin elektromanyetik dalgadan (mikrodalga) enerji soğurması ile Şekil 2.2’de gösterilen enerji seviyeleri arasında geçişler olur. İki seviye arasındaki  $E_\alpha \leftrightarrow E_\beta$  geçişi için seçim kuralı  $\Delta m_s = \pm 1$  ve  $\Delta m_l = 0$  dir. Elektronik spin enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı ile mikrodalga fotonunun enerjisini birbirine bağlayan,

$$h\nu = \Delta E = g_s \mu_B B_{0z} \quad (2.25)$$

ifadesi, “Rezonans Koşulu” olarak bilinir. Eşitlik 2.25’te yer alan  $h$ , Planck sabitini ( $h=6,626 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  ise uygulanan elektromanyetik dalganın (mikrodalga) frekansını temsil etmektedir. Deneysel olarak ESR ölçümlerinde rezonans durumu iki ilke ile gerçekleştirilebilir. Birinci ilke, manyetik alanın sabit kalarak mikrodalga frekansının değiştirilmesiyle ikincisi ise mikrodalga frekansının sabit tutularak manyetik alanın değiştirilmesiyle sağlanabilir. Ancak, çözünürlüğün artırılması ve gürültü seviyesinin azaltılması gibi sebeplerden dolayı, ESR spektrometreleri sabit bir frekansta manyetik alan taranarak elde edilen soğurma eğrisinin birinci türevini çizecek biçimde tasarlanırlar. Şekil 2.3’te ESR soğurma spektrumu ile bunun birinci türevine karşılık gelen sinyal gösterilmiştir. Burada  $B_0$  niceliği rezonans manyetik alan değerini göstermektedir. Mikrodalga frekansı ve rezonans manyetik alan

değerleri eşitlik 2.25'te yerine yazılırsa, spektroskopik yarıllama çarpanının değeri hesaplanabilir. Ayrıca,  $\Delta H_{pp}$  ve  $I$  nicelikleri sırasıyla birinci türev ESR sinyalinin tepeden tepeye çizgi genişliğini (mT) ve şiddetini (keyfi birim) göstermektedir.



Şekil 2.3 Tek çizgili bir ESR spektrumunun soğurma eğrisi ve birinci türevi

Bir ESR spektrumunun şekli, genel olarak her iki enerji düzeyinde bulunan spin sayısı ve büyük ölçüde atom veya molekülde elektronun bulunduğu çevre ile ilişkilidir. Isıl denge durumunda, Şekil 2.2'de gösterilen her iki enerji seviyesindeki parçacık sayısı eşitlik 2.26'daki gibi yazılan Boltzmann dağılımı ile verilir.

$$N = N_0 \cdot \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (2.26)$$

Burada,  $N$  ve  $N_0$  sırasıyla, yüksek ve düşük enerji düzeyindeki parçacık sayılarını,  $\Delta E$ ,  $k_B$  ve  $T$  ise sırasıyla, iki enerji seviyesi arasındaki farkı, Boltzmann sabitini ve mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Boltzmann dağılımına göre, düşük enerji seviyesindeki parçacık sayısı yüksek enerji seviyesindeki parçacık sayısından daha fazladır. Rezonans durumunda, sistem tarafından soğurulun enerji ile seviyeler arasında geçişler gerçekleşir ve dağılım bozulur. Deneysel olarak ölçülen spektrumun tekrar gözlenebilmesi için yüksek enerji seviyesinde Boltzmann dağılımının gerektirdiğinden fazla sayıda olan parçacıkların enerjilerini harcayarak tekrar düşük enerji seviyesine geçmesi gerekir. Bu olaya durulma (relaxation) denir. Aksi halde yüksek enerji düzeyindeki parçacıkların sayısı gittikçe artar ve sonunda her iki düzeydeki parçacık sayısı eşit olur. Bu durumda net bir soğurma olmadığı için ESR sinyali gözlenemez. Bu olaya da ESR sinyalinin doyumu (saturation) denir.

Rezonans anında sistemin elektromanyetik dalgadan (mikrodalga) enerji soğurması ile kaydedilen bir ESR spektrumundaki sinyal temelde dört özelliği ile belirlenir. Bunlar sinyalin şiddeti, genişliği, yeri ve yarılması gibi özelliklerdir.

### **2.1.3 ESR Sinyal Şiddeti**

ESR spektrumlarında ölçülen sinyal şiddeti değerleri, incelenen örnek içerisinde bulunan ve çiftlenimsiz elektron içeren serbest radikallerin sayısı ile orantılıdır. Ancak bu orantı sadece spektrumun çizgi genişliğinin dış parametrelere (doz, sıcaklık vb.) bağlı olarak dikkate değer bir değişiklik göstermediği durumlarda geçerlidir, aksi takdirde sinyalin şiddeti için soğurma spektrumlarının altında kalan alanlar hesaplanmalıdır. Soğurma eğrileri Gauss veya Lorentz tipi eğriler olarak karşımıza çıkmaktadır. Genellikle katı örneklerde Gauss sıvı örneklerde Lorentz türünde soğurma eğrileri gözlenir. Birçok durumda ise soğurma eğrilerinin yapısı her iki türün bir karışımı olarak da görülebilir. Soğurma eğrilerinin altındaki alan değerleri birinci türev ESR sinyallerine ait  $\Delta H_{pp}$  ve  $I$  nicelikleri kullanılarak yaklaşık olarak hesaplanabilir. Eğri şekilleri Lorentz ve Gauss türlerinde olan sinyaller için rezonans anında seviyeler arasında geçiş yapan radikallerin (paramanyetik merkezler) sayısı aşağıda verilen alan değerleri ile orantılıdır (Poole, 1967).

$$\text{Lorentz türündeki eğriler için } A_L=2\pi/3^{1/2} \cdot (\Delta H_{pp})^2 \cdot I \quad (2.27)$$

$$\text{Gauss türündeki eğriler için } A_G=(2\pi\epsilon)^{1/2} \cdot (1/2\Delta H_{pp})^2 \cdot I \quad (2.28)$$

İncelenen herhangi bir örnek içerisindeki serbest radikallerin sayısı, spin sayısı bilinen standart bir örnekle kıyaslanarak göreceli olarak belirlenebilir.

#### **2.1.4 Çizgi Genişliği ( $\Delta H_{pp}$ )**

Normal ölçüm koşullarında, rezonans anında uyarılan parçacıklar enerjilerini çeşitli yollarla harcayarak sürekli olarak düşük enerjili duruma geçerler. Bu süreç spin-örgü ve spin-spin etkileşmesi olmak üzere iki şekilde gerçekleşir ve ESR sinyalinin genişliği üzerinde etkilidirler. Rezonans anında sistem tarafından soğurulan enerji ( $\Delta E$ ), spin-örgü etkileşmesi sırasında, aynı veya komşu moleküldeki diğer atomlara, spin-spin etkileşmesinde ise komşu çiftlenimsiz elektronlara aktarılır. Spin-örgü etkileşmesi  $T_1$  durulma zamanı ile spin-spin etkileşmesi ise  $T_2$  durulma zamanı ile belirlenir. Bu iki zaman ESR spektrumundaki sinyalin genişliğini belirlemektedirler (Pembegül, 1996; Apaydın, 1996; Wiel ve Bolton, 2006). Düşük mikrodalga gücü ile çalışıldığında, etkileşmeler ısıl dengeyi kurmaya yetecek kadar hızlı gerçekleşir. Mikrodalga gücü arttıkça, düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine birim zamanda geçen parçacık sayısı artarak bir süre sonra durulma hızına ulaşır. Bu durum mikrodalga güç doyumu olarak bilinir. Güç doyumu çizgi (sinyal) şeklinin değişmesine neden olur. Bu nedenle, ESR deneylerinde mümkün olduğu kadar doyumdan uzak mikrodalga gücü değerleri ile çalışılmalıdır.

#### **2.1.5 ESR Sinyalinin Yeri**

Bir ESR sinyalinin yeri genellikle, soğurma eğrisinin birinci türevinin sıfır çizgisini (baseline) kestiği yer olarak tanımlanır. Ancak asimetric bir spektrumda türevlerin maksimum ve minimum noktaları da sinyalin yerini belirtmek için

kullanılabilir. Bir ESR sinyalinin yeri manyetik alan taramalı bir spektrometrede Gauss (veya Tesla) birimi ile ölçülür ve genellikle spektroskopik yarıлма çarpanı olan “g” değeri ile ifade edilir. Ölçülen sinyale ait g değeri, spektroskopik yarıлма çarpanı bilinen bir standardın  $g_s$  değeri (bu tez kapsamına kullanılan standardın spektroskopik yarıлма çarpanı değeri,  $g_s=1,97984$ ) kullanılarak  $g=g_s B_s/B_0$  bağıntısına göre belirlenir. Burada  $B_0$  ve  $B_s$  sırasıyla örneğe ve standarda ait rezonans manyetik alan değerleridir. Çiftlenimsiz elektronun spin manyetik dipol momenti ile yörüngesel hareketinden kaynaklanan yörünge manyetik dipol momenti arasındaki bağlaşımı, g değerinin, serbest elektronun g değerinden ( $g=2,002319$ ) farklı çıkmasına neden olur. Diğer bir deyişle atom veya moleküldeki çiftlenimsiz elektronun yörüngesel açısal momentumu bu elektronun içinde bulunduğu kimyasal çevreye bağılıdır.

### 2.1.6 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Aşırı ince yapı etkileşmesi, serbest radikallere ait elektronik manyetik momentlerin çekirdek manyetik momentleriyle etkileşmesi sonucunda ortaya çıkar. Eşleşmemiş bir elektron ile komşuluğundaki çekirdeğin spininin sıfırdan farklı olması halinde, elektrona ait manyetik dipol moment, spektrometreden gördüğü dış manyetik alana ek olarak yakın komşuluğundaki spini sıfırdan farklı olan çekirdeğin oluşturacağı manyetik alanı da görecektir. Bunun sonucunda elektronun spin enerji düzeylerinde ek yarılmalar oluşacaktır. Bu ek yarılmalara aşırı ince yapı yarılmaları denir. Böyle bir etkileşme için uygun Hamiltoniyen,

$$\mathcal{H} = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} + Ah\vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2.29)$$

şeklinde yazılır. Burada ilk terim Zeeman enerji terimini, ikinci terim ise aşırı ince yapı terimini göstermektedir. Eşitlik 2.29’da verilen  $\vec{S}$ , elektrona ve  $\vec{I}$  ise çekirdeğe ait spin açısal momentum operatörleridir.  $\vec{B}_0$  dış manyetik alanının z-ekseni yönünde uygulandığı durumda ise bu eşitlik,

$$\mathcal{H} = g\mu_B B_{0z} S_z + AhI_z S_z \quad (2.30)$$

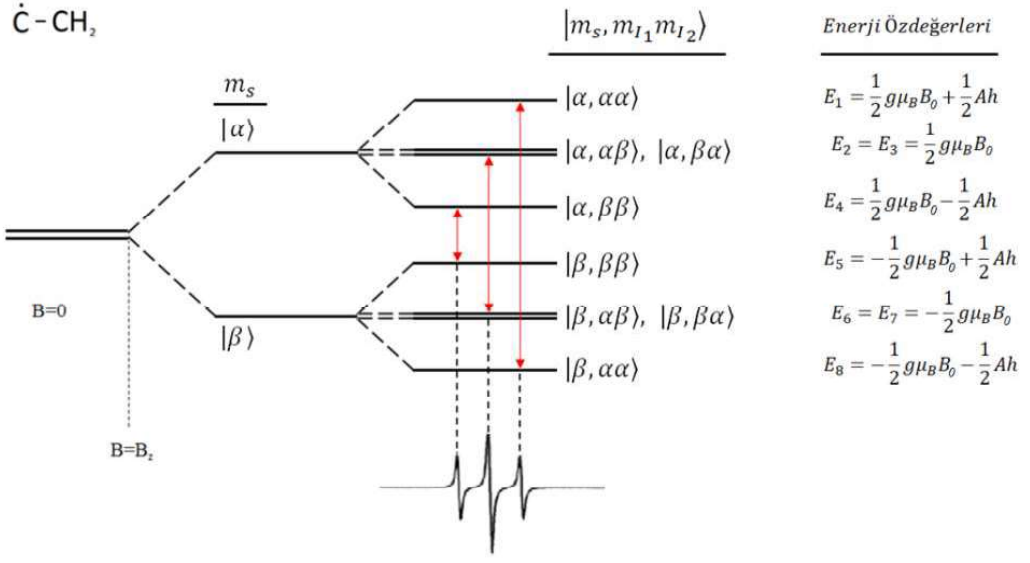
halini alır. Böyle bir Hamiltoniyen'in enerji özdeğerleri ise,

$$E = g\mu_B B_0 m_s + Ahm_I m_s \quad (2.31)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 2.31'de verilen  $m_s$  ve  $m_I$ , sırasıyla elektrona ve çekirdeğe ait spin kuantum sayılarını,  $A$  sabiti de aşırı ince yapı sabitini göstermektedir. Enerji seviyeleri arasında gerçekleşebilecek olası geçişler, elektron spin yöneliminin değiştiği ama çekirdek spininin yöneliminin değişmediği geçişlerdir. Yani, ESR'de izinli geçişler  $\Delta m_s = \pm 1$  ve  $\Delta m_I = 0$  seçim kuralına uyarlar. Serbest elektronun çekirdek spin sayısı  $I$  olan  $n$  tane özdeş proton ile etkileştiği durumda  $(2In + 1)$  tane aşırı ince yapı çizgisi gözlenir. Bu çizgilerin şiddet oranları ve sayıları Pascal üçgeni katsayılarıyla tanımlanır (Ranby and Rabek, 1977). Örneğin, selüloz molekülü içeren yapılarda ışınlama etkisi ile oluşan  $\dot{C}$ -CH<sub>2</sub> serbest radikalindeki çiftlenimsiz elektronun, çekirdek spin sayısı  $I = 1/2$  olan özdeş iki proton ile etkileştiği bir durumda, enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalar ve bu seviyeler arasında oluşan izinli geçişler Şekil 2.4'te verilmiştir. Aşırı ince yapı sabiti ( $A$ ), spektrumdaki iki aşırı ince yapı çizgisi arasındaki uzaklığı gösterir. Bu değer Gauss veya Tesla birimi ile ölçülür.

ESR spektroskopisinde aşırı ince yapı yarılmaları iki farklı biçimde ortaya çıkabilmektedir. Bunlardan birincisi yönser aşırı ince yapı etkileşmesi olarak bilinir ve çiftlenimsiz elektrona ait manyetik dipol moment ile spini sıfırdan farklı çekirdeğe ait manyetik dipol moment arasındaki dipol-dipol etkileşmesidir. Diğer etkileşme ise yönsemez aşırı ince yapı etkileşmesi olarak adlandırılır ve etkileşmenin bu türü çiftlenimsiz elektronun çekirdeğin bulunduğu konumdaki olasılık yoğunluğu ile ilişkilidir. Bu etkileşme Fermi etkileşmesi olarak da adlandırılır. (Wiel ve Bolton, 2006; Pembegül, 1996).





Şekil 2.4  $\dot{C}-CH_2$  radikalindeki serbest elektronun çekirdek spin sayısı  $I=1/2$  olan iki proton ile etkileştiği durumda enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalara ve bu yarılmalara arasında gerçekleşen izinli geçişler (Burada  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  sırasıyla  $+1/2$  ve  $-1/2$  spin durumlarını göstermektedir.)

## BÖLÜM ÜÇ

### MATERYAL VE IŞINLAMA

Çalışmanın bu bölümünde tez kapsamında kullanılan Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrometreleri, örneklerin ESR tekniği ile incelemeye uygun hale getirilmesi, ışınlanması ve ölçümlerinin alınması işlemleri anlatılacaktır.

Farklı türde gıda örnekleri ile çeşitli amaçlar için kullanılan kâğıtlar bu tez çalışmasının örnek gruplarını oluşturmuştur. Tez kapsamında çalışılan tüm örnekler çeşitli zamanlarda İzmir'deki yerel baharatçı, market, tekel bayii ve kırtasiyelerden temin edilmişlerdir. Deneysel çalışmalarda kullanılan örnekler özellikle herhangi bir ön ışınlama işlemine maruz kalmamış örneklerden seçilmişlerdir.

#### 3.1 Gıda Örnekleri

Tez kapsamında beş çeşit gıda örneği kullanılmıştır. Kullanılan gıda örnekleri;

- İğde
- Dut (iki farklı tür)
- Kuru maya
- Haşhaş tohumu

olarak sıralanabilir.

##### 3.1.1 İğde Örnekleri

Rus zeytini olarak da bilinen iğde (*Elaeagnus Angustifolia L.*), İğdegiller ailesinden tek yapraklı, yaprak döken bir ağaç veya büyük bir çalı olarak ifade edilebilir (Ersoy, Kalyoncu, Elidemir ve Tolay, 2013). *E. Angustifolia*, Asya ve Avrupa'da özellikle de Türkiye, Kafkasya ve Orta Asya'da geniş bir coğrafik aralıkta

görülmektedir (Davis, 1982). İğde ağacının boyu 10 m yüksekliğe, gövde kalınlığı ise yaklaşık 30 cm çapına kadar büyüyebilir (Ersoy, Kalyoncu, Elidemir ve Tolay, 2013). Ağacın meyvesi ovaldir ve yaklaşık 1 cm uzunluğunda sert bir çekirdeğe sahiptir (Kiseleva ve Chindyaeva, 2011). Çekirdeğin etrafı unumsu yenilebilir meyve ve kızılımsı kahverengi bir kabuk ile kaplıdır. Bu bitkinin yaprakları ve çiçekleri halk arasında ateş düşürücü ve idrar sökücü olarak kullanılır (Ayaz ve Bertoft, 2001). Bitkinin meyveleri ise her sene Eylül ayının sonlarında toplanır. İlk hasat edildiklerinde çok lezzetli olmadıkları için tüketime uygun değildirler. Birkaç hafta bekletildiklerinde meyveler tatlanmaya başlar ve marketlerde satılmaya uygun hale gelir. Ülkemizde gün ışığında kurutulan iğde meyveleri özellikle kış aylarında aperatif olarak tüketilmektedir (Ayaz ve Bertoft, 2001). İğdenin kimyasal yapısı, besin içeriği ve biyolojik yapısı farklı araştırmacıların çalışma konusu olmuştur (Ayaz ve Bertoft, 2001; Ersoy, Kalyoncu, Elidemir ve Tolay, 2013; Kiseleva ve Chindyaeva, 2011).

Tez kapsamında kullanılan iğde örnekleri İzmir'de yerel bir baharatçıdan satın alınmıştır. Çalışmada kullanılan kuru iğde örneklerinin tamamının aynı olgunlukta ve gelişmişlikte olmasına dikkat edilmiştir. Deneylerde kullanılan iğde meyvelerinin genel görünüşleri Şekil 3.1a'da gösterilmiştir. İğde meyvelerinin bir bölümü kontrol grubu örneklerini oluşturması amacıyla ayrılmıştır. Kontrol grubu örnekleri havaya açık bir şekilde normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık  $35 \pm 4$  bağıl nem,  $20 \pm 2$  °C ve atmosferik basınç) muhafaza edilmiştir. Diğer örnekler ise gama ışınlama kaynağında ışınlanmak üzere kilitli polietilen torbalara yerleştirilmiştir. Işınlanmış iğde meyvelerinin sadece kabuk kısımları (Şekil 3.1b) deneysel materyal olarak kullanılmıştır. İlk olarak ışınlanmış iğde meyvelerinin kabuk kısımları bir pens yardımıyla unumsu iç kısımdan ayrılmış ve kabuk üzerindeki kalıntılar temizlenmiştir. Temizlenen kabuklar yine pens yardımıyla küçük parçalara bölünmüştür (Şekil 3.1c). Bölünmüş bu parçalar da iç yarıçapı 4 mm olan standart pyrex ESR tüplerine yerleştirmeye uygun olacak şekilde yaklaşık 1-2 mm boyutlarına kadar öğütülmüştür (Şekil 3.1d). Nem tayin cihazı ile incelenen iğde kabukları örneklerinin nem içerikleri ağırlıkça %10,6 olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.1 İğde meyvesi örneklerinin a) genel görünümü, b) kabuk kısımları, c) kabuk kısımlarının bölünmüş hali ve d) öğütülmüş hali (Kişisel arşiv, 2019)

### 3.1.2 Dut Örnekleri

Dut, Dutgiller (*Moraceae*) ailesinden *Morus* cinsini oluşturan ağaç türlerine verilen isimdir. İnce tüysüz yaprakları olan bu ağaç 15 m'ye kadar uzayabilir. Dut meyvesinin uzunluğu yaklaşık olarak 1-2,5 cm aralığındadır (Davis, 1982). Bu bitkinin anavatanı Çin olarak bilinmektedir. Günümüzde ise Türkiye dâhil birçok Avrupa ülkesinde de yetişmektedir. Ülkemiz özellikle beyaz dut (*Morus alba*), karadut (*Morus nigra*) ve mor dut (*Morus rubra*) meyvelerinin yüksek kalitede yetiştirilmesi için uygun iklim koşullarına sahiptir (Ercişli ve Orhan, 2007). Ercişli, 2004 yılında Türkiye genelinde yetiştirilen dut ağaçlarının %95'inin beyaz dut (*Morus alba*), %3'ünün mor dut (*Morus rubra*) ve %2'sinin kara dut (*Morus nigra*) olduğunu rapor etmiştir. Genellikle taze veya kurutularak tüketilen dut meyvesi

Türkiye’de pekmez ve pestil gibi geleneksel ürünlerin yapımında da kullanılmaktadır (Ercişli ve Orhan, 2007).

Dut meyvesi geleneksel Çin tıbbında boğaz ağrısı, yüksek ateş, dizanteri, kanser ve kansızlık gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılmıştır (Wang ve diğer., 2018). Son yıllarda ise beyaz dut meyvesinin obezite ve diyabet ile mücadelede kullanılabileceğini öneren çalışmalar yayınlanmıştır (Mahboubi, 2019; Tian, Tang ve Zhao, 2016).



Şekil 3.2 İncelenen dut örneklerinin genel görünümü (Kişisel arşiv, 2019)

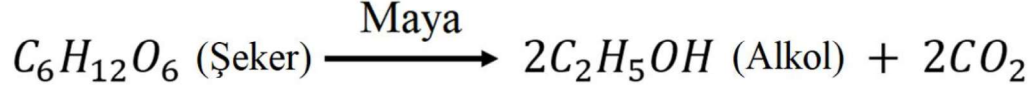
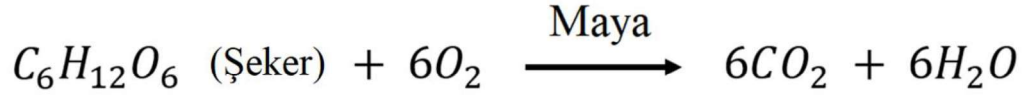


Şekil 3.3 ESR ölçümlerinde kullanılan dut örneği parçaları (Kişisel arşiv, 2019)

Tez çalışması kapsamında iki farklı türde beyaz dut (*Morus alba*) meyvesi kullanılmıştır. Farklılık, meyvelerin toplandıktan sonra maruz bırakıldıkları işlem sürecinden kaynaklanmaktadır. Dut-1 olarak adlandırılan birinci tür dut örnekleri toplandıktan sonra dut şerbetine batırılıp ardından kurutulan meyvelerden oluşurken, Dut-2 olarak adlandırılan örnekler toplandıktan sonra herhangi bir işleme maruz bırakılmadan doğrudan kurutulmuş meyvelerden oluşmaktadır. Her iki dut örneği de İzmir’de yerel baharatçılardan satın alınmıştır. Çalışmalarda kullanılan dut örneklerinin genel görünümü Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Her iki dut meyvesinden bir miktar kontrol grubu örneklerini oluşturması amacıyla ayrılmıştır. Kontrol grubu örnekleri havaya açık bir şekilde normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık  $35 \pm 4$  bağıl nem,  $20 \pm 2$  °C ve atmosferik basınç) muhafaza edilmiştir. Diğer örnekler ise gama ışınlama kaynağında ışınlanmak üzere kilitli polietilen torbalara yerleştirilmiştir. Işınlanan dut örneklerinin etli kısımları saplarından ayrıldıktan sonra ESR deneylerinde kullanılmıştır (Şekil 3.3). Bu işlemin amacı, etli dut örneği parçalarını iç yarıçapı 4 mm olan standart pyrex ESR tüplerine yerleştirilebilir hale getirmektir. Şerbetli ve şerbetsiz dut örneklerinin nem içerikleri sırasıyla %10,5 ve %5,5 olarak ölçülmüştür.

### **3.1.3 Kuru Maya Örnekleri**

Mayalar tek hücreli mantarlardır (Moyad, 2008). Bu tek hücreli organizmalar birçok yiyecek ve içeceğin hazırlanmasında kullanılırlar. Ticari olarak en çok kullanılan maya türlerinden bir tanesi hamur veya bira mayası olarak da bilinen *Saccharomyces Cerevisiae*’dır (Ahmed ve diğer., 2015). Mayalar iki farklı şekilde çalışabilirler. Yeterli miktarda oksijen ve bir miktar şeker bulunan ortamlarda, maya hızlıca gelişir ve bu sırada da yüksek miktarlarda karbon dioksit üretilmesine neden olur. Fakat oksijen miktarının düşük, şeker konsantrasyonunun yüksek olduğu bir ortamda mayalar hayatta kalabilmek için farklı bir duruma geçerler ve ortamdaki şekeri tüketerek etil alkol üretirler (Müller, 2001). Bu reaksiyonlar Şekil 3.4’te gösterilmiştir.



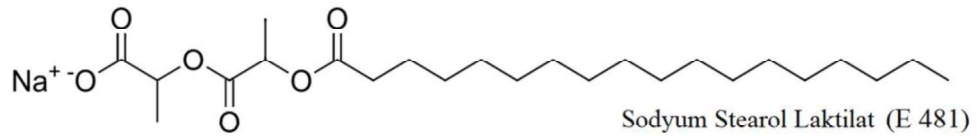
Şekil 3.4 Maya örneklerinin dâhil olduğu kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler (Müller, 2001)



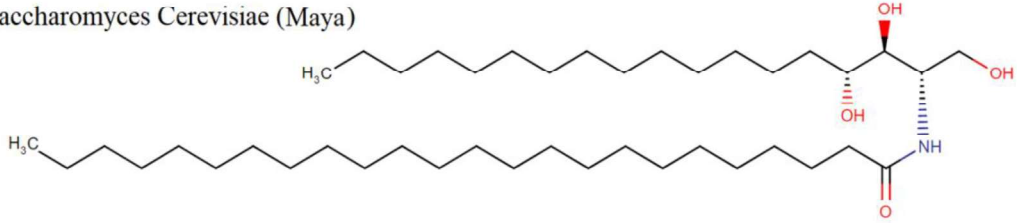
Şekil 3.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan kuru maya örneklerinin genel görünümü (Kişisel arşiv, 2019)

Tez kapsamında kullanılan kuru maya örnekleri, 10 g'lık kapalı kâğıt ambalaj içerisinde İzmir'de yerel marketlerden satın alınmıştır. Üretici firma tarafından ambalaj içeriği; maya (*Saccharomyces Cerevisiae*) ve bir bitkisel orijinli gıda emülgatörü olan *Sodyum Stearol Laktilat* (E481) (SSL) olarak belirtilmiştir. Deneyleerde kullanılan, yaklaşık olarak 0,5 mm çapında ve 1-2 mm uzunluklarında silindirik yapıya sahip örnekler Şekil 3.5'te, *Saccharomyces Cerevisiae* (Maya) ve SSL maddelerinin kimyasal yapıları da ayrıca Şekil 3.6'da verilmiştir. SSL, karışım toleransını ve işlenmiş gıdanın hacmini arttırmak için kullanılan, toksik olmayan, FDA (Amerika Gıda ve İlaç İdaresi) onaylı bir gıda katkı maddesidir (Lamb, Hentz, Schmitt, Tran, Jonker ve Junker, 2010). SSL yüksek bir hidrofilik-lipofilik dengeye sahiptir ve bu nedenle işlenmiş gıdalarda su içinde yağ emülsiyonu için çok iyi bir

emülgatördür (J. Lamb ve diğer. 2010). Kontrol grubunu oluşturmak amacıyla 10 g'lık örnekler içeren bazı ambalajlar açılmadan normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık %35 ± 4 bağıl nem, 20 ± 2 °C ve atmosferik basınç) saklanmıştır. Diğer örnekler ise gama ışınlarıyla ışınlanmak üzere 2 ml'lik eppendorf tüplere yerleştirilmiştir. Kuru maya örneklerine ışınlamadan önce herhangi bir ön hazırlama işlemi uygulanmamıştır. İncelenen kuru maya örneklerinin nem içeriği ağırlıkça %5 olarak ölçülmüştür.



Saccharomyces Cerevisiae (Maya)



Şekil 3.6 Sodyum Stearol Laktilat (SSL) (Pubchem, 2019) ve *Saccharomyces Cerevisiae* (maya) (Yeast Metabolome Database, 2019) maddelerinin kimyasal yapıları

### 3.1.4 Haşhaş Tohumu Örnekleri

Haşhaş (*Papaver Somniferum L.*), Gelincikgiller familyasından bir bitkidir (Mahr, 2016). Boyları, yetiştikleri bölgenin özelliklerine göre, 30-170 cm arasında olabilir. *Papaver Somniferum*, tıbbi amaçla kullanılan bitkiler arasında bilinen en eski türlerden biridir (J. W. Faribairn ve L. D. Kapoor, 1960). Bitkinin anavatanının Doğu Akdeniz olduğu düşünülmektedir. Bitkinin meyve kabuğundan elde edilen bazı alkaloidler (morfin, kodein, narkotin, papaverin vb.) günümüzde de tıp alanında ağrı kesici ve uyku verici olarak kullanılırlar. Meyvenin içerisinde yer alan tohumları ise özellikle ekmek ve pasta yapımında kullanılır ve ayrıca %40-50 oranında yağ içeren tohumlar ezilerek haşhaş yağı elde edilir (Mahr, 2016). Türkiye, Hindistan, Avustralya, Fransa, İspanya, Macaristan ve Çekya, Birleşmiş Milletler denetiminde



yasal ana üreticiler olarak haşhaş ekimi yapmaktadırlar. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonunun (FAO) 2017’de yayımladığı veriler göz önüne alındığında, Türkiye yıllık haşhaş tohumu üretiminde dünyada Çekya’nın ardından ikinci sıradadır (FAO, 2017).

Tez çalışmasında kullanılan Haşhaş tohumu örnekleri İzmir’de yerel marketlerden 100 g’lık plastik paketler içerisinde satın alınmıştır. Şekil 3.7’de deneysel çalışmalarda kullanılan haşhaş tohumlarının genel görünümü verilmiştir. Haşhaş tohumlarının bir bölümü kontrol grubu örneklerini oluşturması amacıyla ayrılmıştır. Kontrol grubu örnekleri havaya açık bir şekilde normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık  $35 \pm 4$  bağıl nem,  $20 \pm 2$  °C ve atmosferik basınç) muhafaza edilmiştir. Diğer örnekler ise ışınlanmak üzere 2 mm’lik eppendorf tüplere yerleştirilmiştir. Haşhaş tohumu örneklerine ışınlamadan önce herhangi bir ön hazırlama işlemi uygulanmamıştır. İncelenen haşhaş tohumu örneklerinin nem içeriği ağırlıkça %5,3 olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan Haşhaş tohumu örneklerinin genel görünümü (Kişisel arşiv, 2019)

### 3.2 Kâğıt Örnekleri

Tez kapsamında araştırılmak üzere, günlük yaşamda çeşitli amaçlar için sıklıkla kullanılan altı farklı türde kâğıt örneği seçilmiştir. Ayrıca aynı tür fotokopi kâğıtlarından renkleri farklı altı örnek kullanılmıştır. Kullanılan kâğıt örnekleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

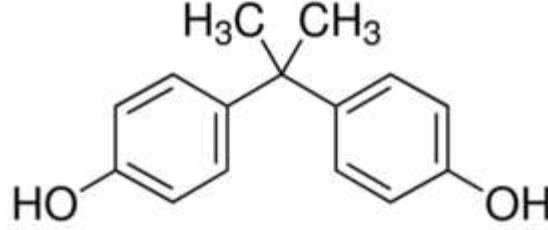
- Fotoğraf kâğıdı
- Sigara kâğıdı
- Termal kâğıt
- Saman kâğıdı
- Kâğıt peçete
- Fotokopi kâğıdı (Altı farklı renkte)

Fotoğraf kâğıdı örneklerini, dijital baskı makinelerinde basılan sıradan fotoğraf kâğıtları oluşturmaktadır. Bu fotoğraf kâğıtları, evlerde albüm ve çerçeveler içerisinde bulunabileceği gibi ofislerde masa üstlerinde veya panolara ekli olarak da bulunabilir. Kullanılan fotoğraf kâğıdı örnekleri dijital olarak basılmış kişisel fotoğraflardan seçilmiştir.

Sigara kâğıdı örnekleri, yirmili paketler halinde yerel bir tekel bayisinden satın alınmıştır. Bu ürün, sarma kâğıdı adıyla satılan ve sigara yapmak için kullanılan özel bir kâğıttır. Sigara kâğıtları keten, kendir gibi ince ve hafif ağaç kökenli olmayan bitki liflerinden yapılır (Patt ve Kordsachia, 2000). Bu kâğıt, sigara kullanan bireylerin ceplerinde, evlerinde, ofislerinde ve araçlarında bulunabilir.

Termal kâğıtlar günlük olarak sıkça karşılaşılabilen bir diğer kâğıt çeşididir. Market kasa fişleri, loto ve şans oyunları kuponları bu tür kâğıtlara örnek olarak gösterilebilir. Termal kâğıtlar, sıcaklığa maruz kaldığında renklenmeyi tetikleyen bir

renk geliştirici olarak kullanılan Bisphenol A (BPA) içerirler (Pivnenko, 2015). Bu BPA bileşiminin kimyasal yapısı Şekil 3.8’de verilmiştir. Deneylerde kullanılan termal kâğıt örnekleri, günümüzde Türkiye genelinde en çok mağaza sayısına sahip üç farklı market zincirinden alınan kasa fişlerinden oluşmaktadır.



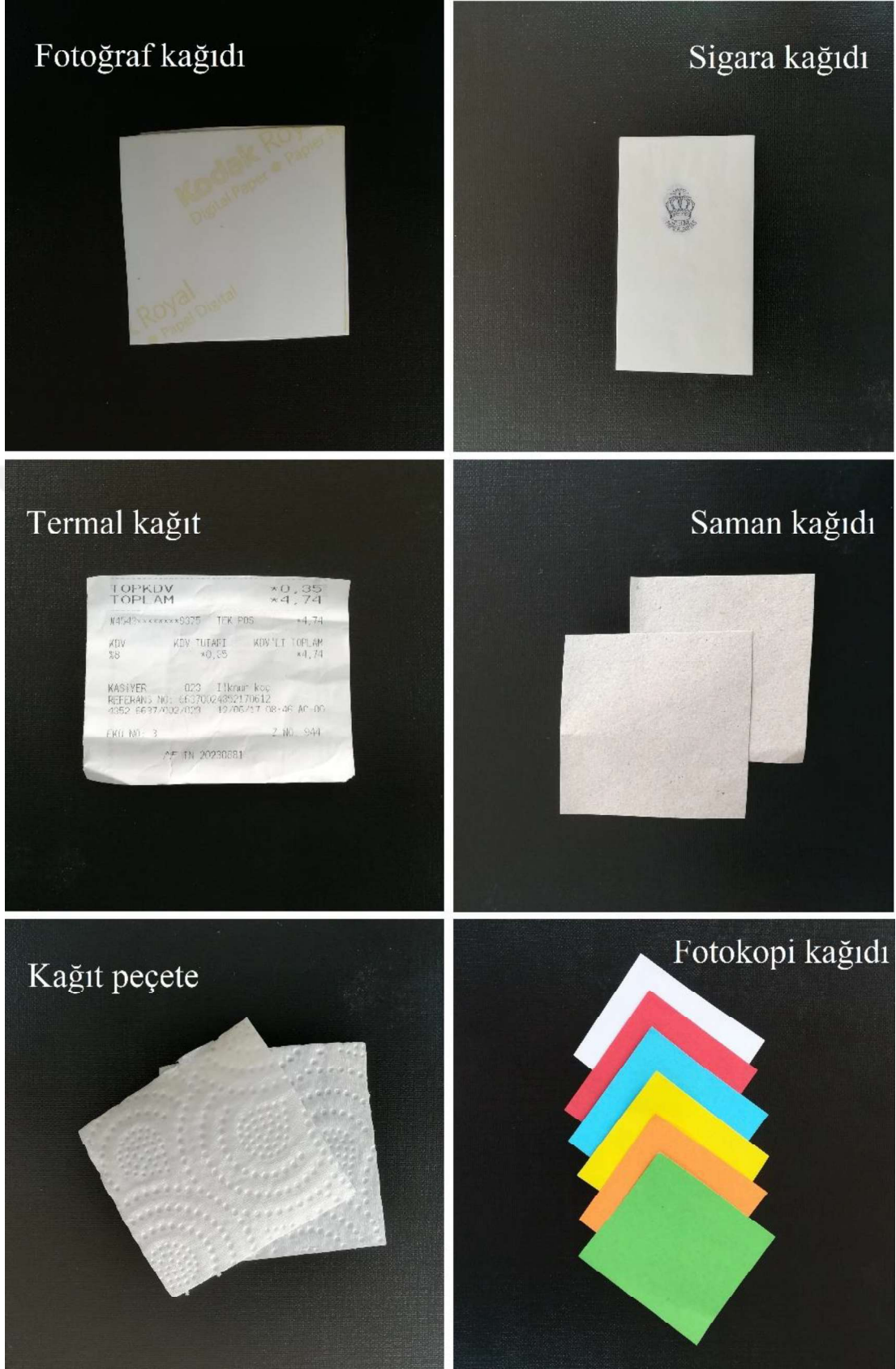
Şekil 3.8 Renk geliştirici madde Bisphenol A (BPA) bileşiminin kimyasal yapısı (Sigma aldrich, 2019)

Saman kâğıdı, düşük maliyetli ambalajların üretimi için kullanılan bir malzemedir ve genellikle geri dönüştürülmüş kâğıtlardan elde edilir. Bu çalışmada kullanılan saman kâğıdı örnekleri, ofislerde kullanılan torba zarflara ait olan örneklerdir.

Kâğıt peçeteler ise belki de gün içerisinde en sık kullandığımız ürünlerden biridir. Burada kullanılan kâğıt peçete örnekleri yerel bir marketten alınmıştır ve üretici firma tarafından ürün içeriğinin %100 pamuk olduğu ifadesi paket üzerinde belirtilmiştir.

Bir diğer örnek grubunu da fotokopi kâğıtları oluşturmaktadır. Bu çalışmada beyaz, kırmızı, mavi, sarı, turuncu ve yeşil olmak üzere altı adet fotokopi kâğıdı kullanılmıştır. Renkli fotokopi kâğıtları yerel bir kırtasiyeden temin edilmiştir.

Tüm kâğıt örneklerinin bünyesinde ışınlama işleminden önce, kesme ve koparma gibi mekanik etkilerle serbest radikal oluşup oluşmadığı kontrol edilmiştir. Gama radyasyonu ile ışınlanmamış kâğıt örneklerinin tümünde kesme veya koparma işlemlerine bağlı olarak herhangi bir ESR sinyalinin olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle pratik olarak kâğıt örneklerinin tümü küçük parçalar halinde kesilerek



Şekil 3.9 ESR deneylerinde kullanılan kâğıt örnekleri (Kişisel arşiv, 2019)

paketlenmiştir. Makas yardımıyla ince şeritler halinde kesilen kâğıt örnekleri, 4 mm çaplı standart ESR tüplerine sığacak hale getirilmiş ve 2 ml’lik eppendorf tüplere yerleştirilerek ışınlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan kâğıt örneklerinin tümü Şekil 3.9’da gösterilmiştir ve ayrıca incelenen kâğıt örneklerinin tümü için ölçülen nem değerleri de Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 ESR deneylerinde kullanılan kâğıt örneklerinin nem içerikleri

<b>Kâğıt türü</b>	<b>Nem içeriği (% M/W)</b>	<b>Kâğıt türü</b>	<b>Nem içeriği (% M/W)</b>
Fotoğraf kâğıdı	6,1	Kırmızı fotokopi kâğıdı	8,3
Sigara kâğıdı	9,8	Mavi fotokopi kâğıdı	8,1
Termal kâğıt	8,3	Sarı fotokopi kâğıdı	6,8
Saman kâğıdı	8,3	Turuncu fotokopi kâğıdı	7,2
Kâğıt peçete	9,1	Yeşil fotokopi kâğıdı	7,1
Beyaz fotokopi kâğıdı	6,8		

### 3.3 Örneklerin Işınlanması

Sterilizasyon amacıyla gıdalar genellikle  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  kaynaklarından salınan gama ışınları, hızlandırılmış elektronlar ve girgin X-ışınları ile ışınlanmaktadır. Bu ışınlama kaynakları, sterilizasyon amacıyla gıdalara verilen radyasyon doz değerlerinde ( $\text{Doz} \leq 10 \text{ kGy}$ ), gıdalarda herhangi bir radyoaktiviteye yol açabilecek bir enerjiye sahip değildir. Bu tez çalışması kapsamında incelenen tüm örnekler, Türkiye Atom Enerjisi Kurumunun (TAEK) Ankara Sarayköy yerleşkesinde bulunan Deneysel Gama Işınlama Kaynağı ile ışınlanmıştır. Işınlama işlemleri, “İzotop” marka “Ob-Servo Sanguis  $^{60}\text{Co}$  Research Irradiator” model gama ışınlama kaynağı ile oda sıcaklığında havaya açık olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 Işınlama işlemlerinde kullanılan deneysel  $^{60}\text{Co}$  gama ışınlama kaynağının genel görünümü (TAEK, 2018)

Bu kaynağın başlangıç aktivitesi 12000 Ci olup üç farklı doz hızında ışınlama işlemine imkân verebilmektedir. Işınlanacak örnekler 22 cm çapında, 25 cm yüksekliğinde ve yaklaşık olarak 10 lt hacmindeki silindirik numune kovasına (Şekil 3.11a) yerleştirilerek ışınlama hücreğine (Şekil 3.11b) konulurlar. Işınlama esnasında  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı sabit tutularak, numune kovasının kaynak etrafında sürekli döndürülmesiyle numunenin panoromik olarak ışınlanması diğer bir deyişle ışınlanan örnek üzerindeki radyasyon doz dağılımının homojen olması sağlanmaktadır.



Şekil 3.11 a) Numune ışınlama kovası ve b) ışınlama hücresi (TAEK, 2018)

### 3.4 Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektrometresi

Bir Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrometresi, mikrodalga (MD) kaynağı (klystron), dalga klavuzu, kristal dedektör ve içinde örnek kavitesinin bulunduğu mikrodalga köprüsü, modülasyon bobinleri, kaydedici ve manyetik alan kaynağından (elektromıknatıs) oluşur. Böyle bir ESR spektrometresi şematik olarak Şekil 3.12’te gösterilmektedir. Spektrometrede mikrodalga kaynağı olarak genliği değişebilen, sabit frekanslı mikrodalga üretebilen klystron kullanılmıştır. Kaynakta üretilen mikrodalga, örnek kavitesine dalga klavuzu aracılığıyla gönderilir. Örnek kavitesi, modülasyon bobinleri arasında sabit bir pozisyonda yer almaktadır. Kaynaktan gönderilen mikrodalga enerjisi, örnek kavitesi aracılığıyla incelenmek istenen örnek üzerinde yoğunlaştırılmaktadır. Modülasyon bobinleri ve kavite de değeri doğrusal olarak değişebilen, homojen bir dış manyetik alan oluşturmak için kullanılan elektromıknatısın kutupları arasında bulunur. Dalga klavuzu örnek tarafından geri yansıtılan dalgayı kristal detektöre göndererek sinyalin algılanması gerçekleşmiş olur. Kristal algıç üzerinden, yavaş yavaş değişen manyetik alanla kristal akımının değişimi takip edilerek örneğin mikrodalga enerjisini soğurması gözlenir. Manyetik alan değiştirilerek, rezonans alanına yakın bölgelerde örneğin mikrodalga enerjisini daha fazla soğurması ve rezonans kavitesinden yansıyacak mikrodalga gücünün azalması sağlanır. Tam rezonans alan değerinde ise algıç akımı sıfır olur. Tüm bu bilgiler ESR spektrometresi tarafından birinci türev eğrisi olarak çizilir (Apaydın, 1996).

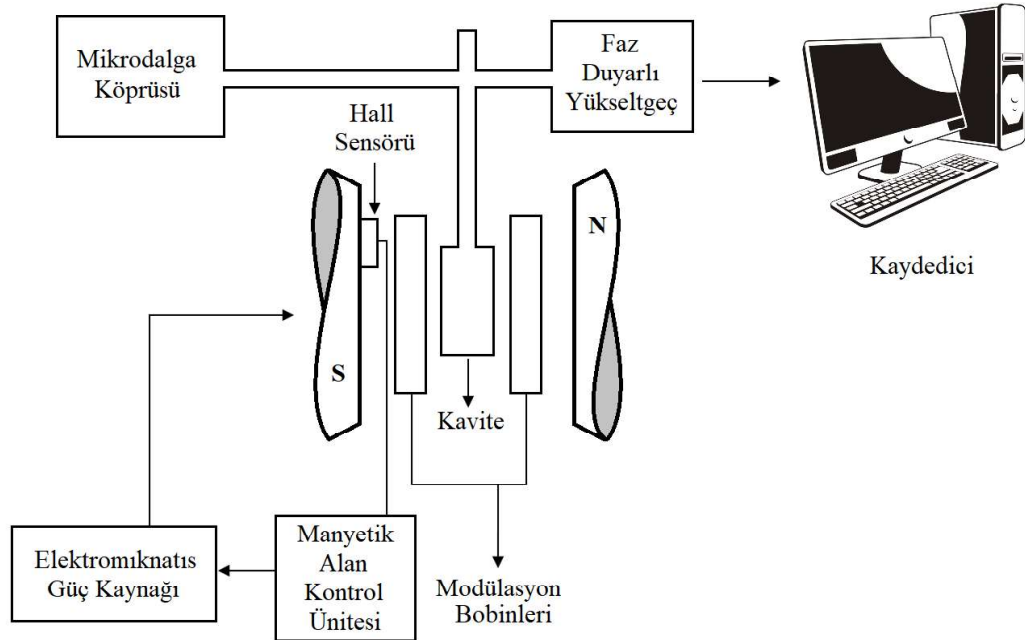
ESR spektrometreleri mikrodalga çalışma frekans aralıklarına göre çeşitli isimlerle tanımlanırlar. ESR spektrometrelerinin tanımları ve çalışma frekans aralıkları Tablo 3.2’de verilmiştir.

Bu tez kapsamındaki ESR spektrumlarının elde edilmesi işlemi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü (İzmir/Buca) bünyesindeki BRUKER e-scan model, X-band çalışan masaüstü ESR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir.

Daha geniş manyetik alan taramalarının gerektiği durumlarda ise ESR ölçüm işlemleri Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (İLTEK) bünyesinde bulunan JEOL Jes-Fa 300 X-band ESR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sıcaklık çevrim çalışmaları (-150 °C ile 150 °C arası) da bu spektrometreye entegre JEOL ES-DVT4 marka dijital sıcaklık kontrol ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan spektrometrelerin görselleri Şekil 3.13'te verilmiştir.

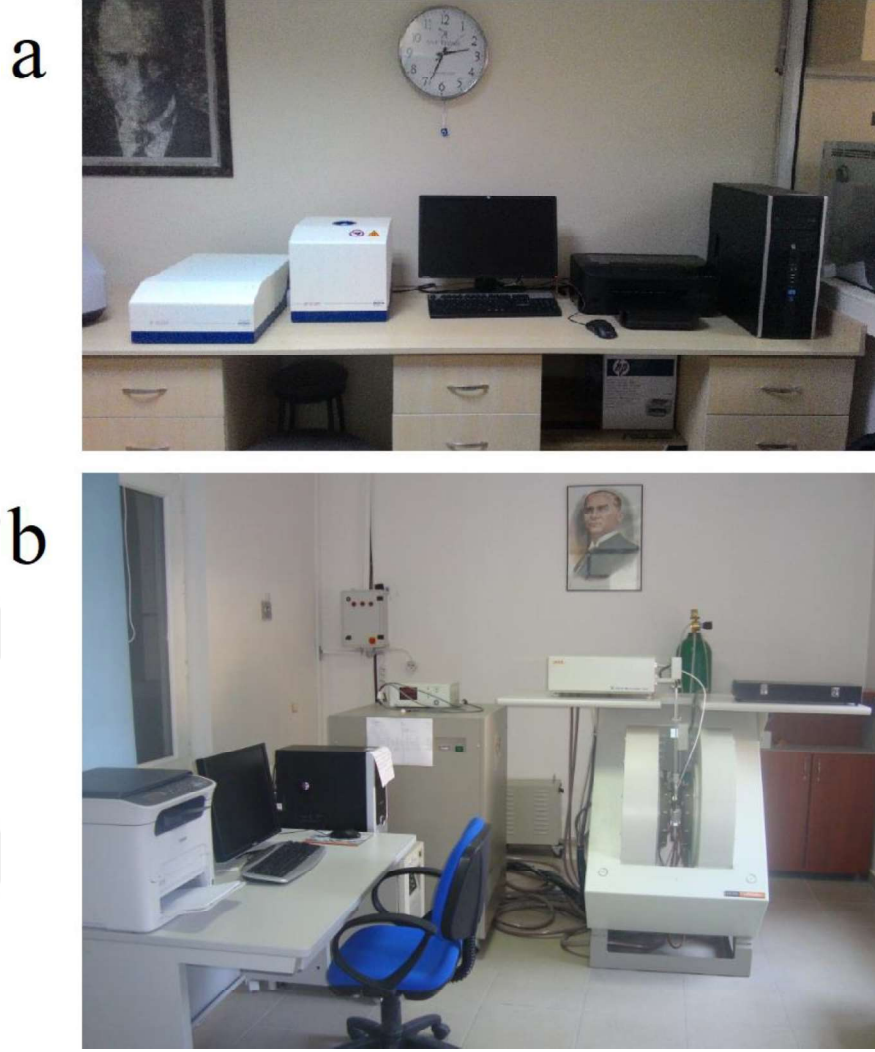
Tablo 3.2 ESR spektrometrelerinin çalışma frekans aralıkları ve tanımları

Tanımları	Frekans aralığı (GHz)
S-band spektrometre	2 – 4
X-band spektrometre	8 – 12
K-band spektrometre	18 – 26
Q- band spektrometre	30 – 50
W- band spektrometre	75 – 100



Şekil 3.12 ESR spektrometresinin şematik görünümü





Şekil 3.13 a) BRUKER e-scan ve b) JEOL Jes-Fa 300 X-band ESR spektrometreleri (Kişisel arşiv, 2019)

### 3.5 Ön Deneyler

Detaylı deneysel çalışmalara başlamadan önce spektrometrenin çalışma parametrelerini belirlemek ve incelenen örneklerin ESR tüplerine hangi miktarlarda konulacağına karar vermek için bir takım ön deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden bazıları madde miktarı – sinyal şiddeti ilişkisi ve mikrodalga – doyum davranışı deneyleridir. Bu çalışmalar için çeşitli dozlarda ışınlanmış gıda ve kâğıt örnekleri kullanılmıştır.

### ***3.5.1 Mikrodalga-Doyum Davranışı***

ESR sinyallerinin uygulanan mikrodalga gücüne bağlı doyum davranışları oda sıcaklığında incelenmiştir. Bunun için spektrometrede uygulayabilen minimum mikrodalga güç değerinden başlayarak, spektrometrenin izin verdiği en düşük güç adımlarıyla artırılarak ESR sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimi takip edilmiştir. Çalışmanın sonunda her bir örnek için doyumdan uzak en uygun mikrodalga güç değeri belirlenerek daha sonraki çalışmaların tamamında bu güç değerleri kullanılmıştır.

### ***3.5.2 Madde Miktarı – Sinyal Şiddeti İlişkisi***

ESR sinyal şiddetlerinin incelenen örnek miktarına bağlı değişimleri oda sıcaklığında incelenmiştir. Bunun için standart ESR tüplerine konulan örnek miktarı küçük oranlarda artırılarak sinyal şiddetinin değişimi takip edilmiş ve bu işlem sırasında ESR tüplerinin içerisine konulan örneklerin, tüp içerisindeki yüksekliklerinin spektrometrenin aktif kavite bölgesi (35 mm) dediğimiz kısmı aşmadığı sürekli olarak kontrol edilmiştir. Çalışma sonunda her bir örnek için ESR ölçümlerinde kullanılması gereken optimum madde miktarı belirlenmiştir.

Çalışmalar süresince radyasyon dozu ve mikrodalga gücüne bağlı ESR sinyal şiddeti değişimlerinde, şiddet değeri en yüksek olan sinyal 100 kabul edilip diğer sinyal şiddeti değerleri bu değere göre normalize edilmişlerdir. ESR sinyal şiddetlerinin zamana ve sıcaklığa bağlı değişimlerinde ise ilk ölçülen sinyal şiddeti değerleri 100 kabul edilip diğer şiddet değerleri bu değere göre normalize edilmiştir. Ölçümlerde tüm ESR sinyal şiddeti değerleri keyfi birimler (k.b) olarak ifade edilmişlerdir.

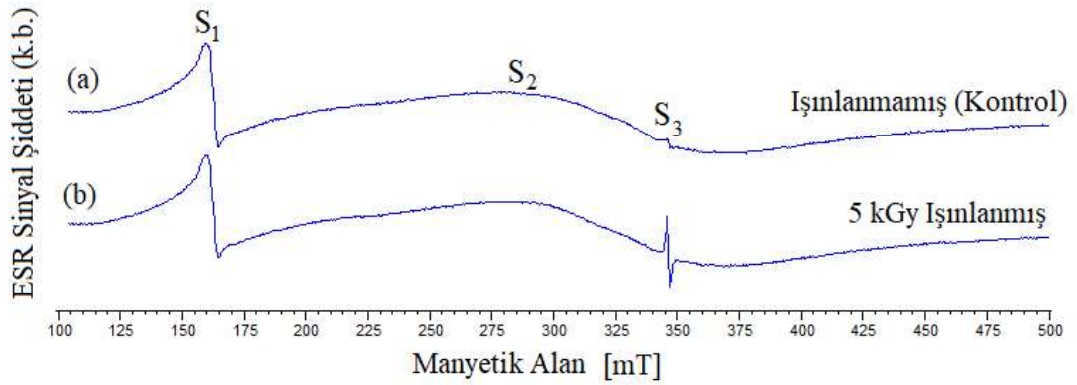
## BÖLÜM DÖRT

### GIDA ÖRNEKLERİ İLE İLGİLİ DENEYSEL BULGULAR

#### 4.1 İğde Örnekleri ile İlgili Bulgular

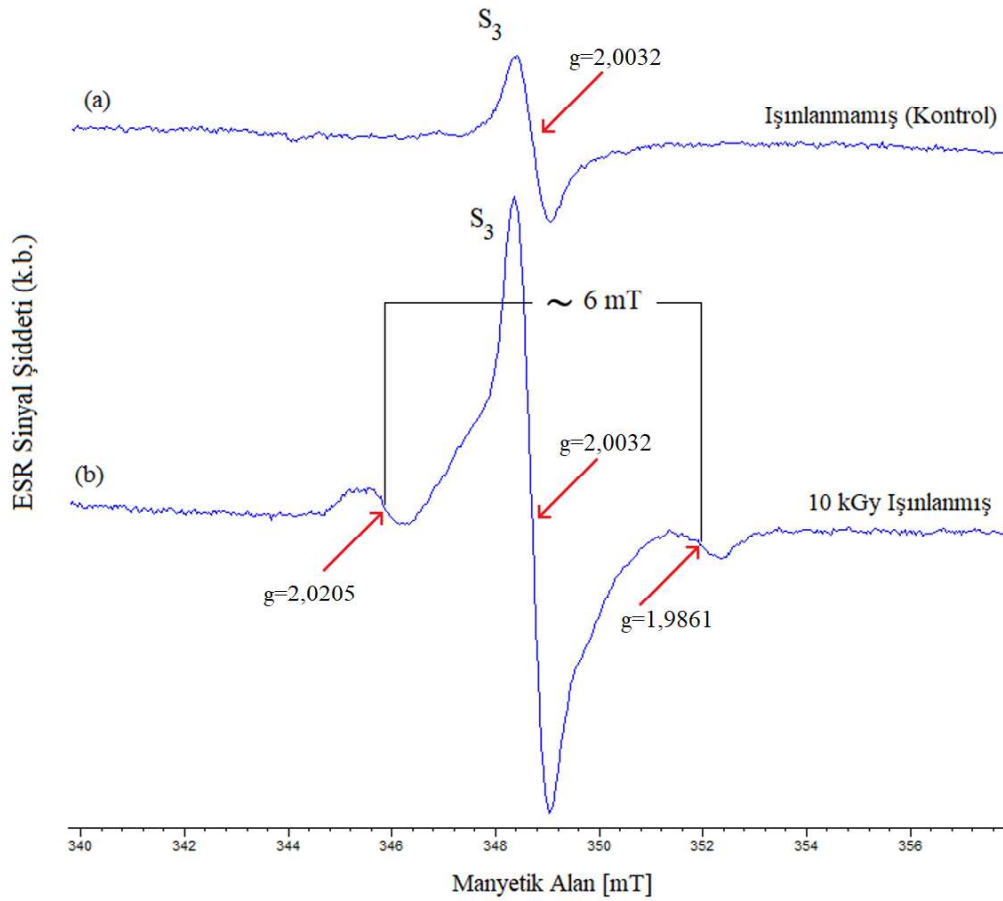
##### 4.1.1 Işınlanmış ve Işınlanmamış (Kontrol) Örneklerin Spektrumları

400 mT manyetik tarama aralığında, ışınlanmamış (kontrol) ve 5 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış iğde örneklerinin kabuk kısımlarının ESR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Her iki örnek grubunun spektrumları da  $g=4,2$  bölgesinde tekli bir sinyal ( $S_1$ ),  $g=2,1$  bölgesinde geniş bir tekli sinyal ( $S_2$ ) (pikten pike yaklaşık 87 mT genişliğinde) ve  $g=2,0$  bölgesinde, geniş tekli sinyal ile üst üste binen dar bir tekli sinyal ( $S_3$ ) olmak üzere üç sinyal bileşeninden oluşmaktadır.  $S_1$  ve  $S_2$  sinyalleri başka araştırmacılar (Ukai ve Shimoyama, 2003; Ukai ve Shimoyama, 2004) tarafından ışınlanmış biber örneklerinde de tespit edilmiş olup bu sinyallerin örneklerin içerisinde safsızlık olarak bulunabilen  $Fe^{3+}$  iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Safsızlık iyonu kaynaklı bu sinyallerin  $g$  spektroskopik yarıлма çarpanı ve şiddet değerleri ışınlama dozu ile bağlı kayda değer bir değişime uğramamıştır. Işınlama ile şiddeti artan  $g=2,0$  bölgesindeki dar tekli sinyal ( $S_3$ ), iğde meyvelerinin kabuk kısımlarında radyasyon ile oluşan serbest radikallerden kaynaklanmaktadır.

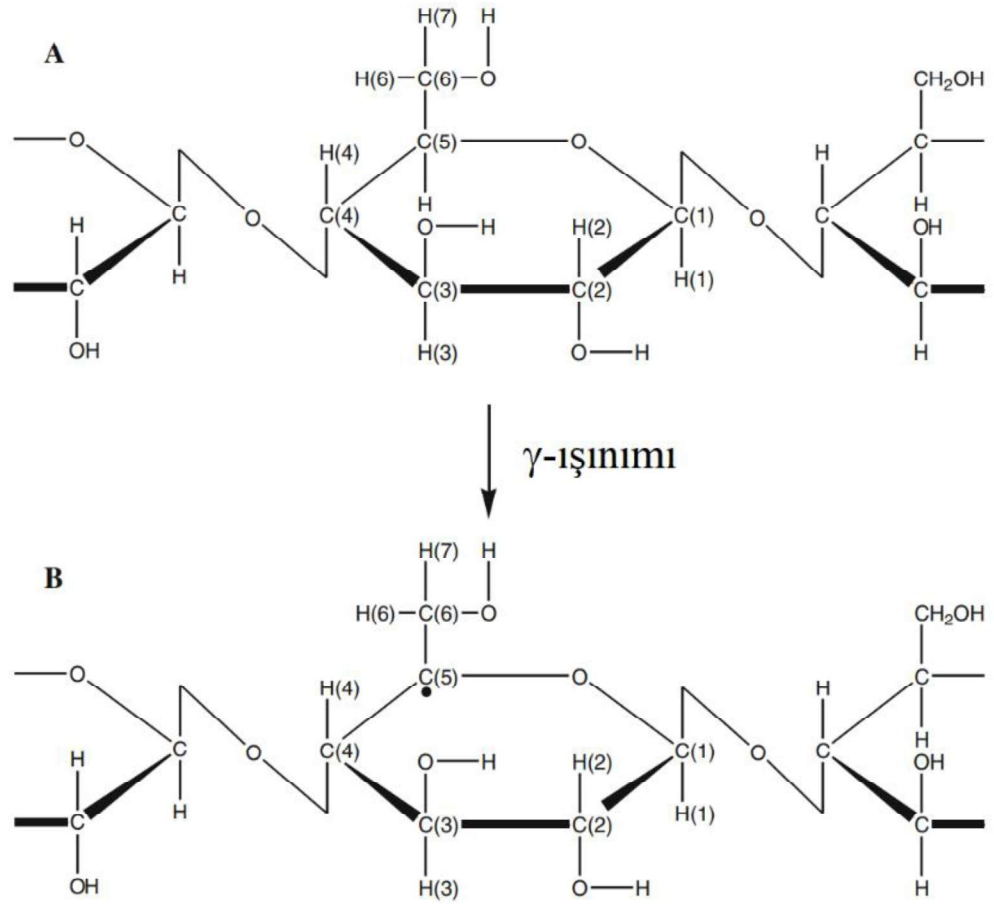


Şekil 4.1 a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) ışınlanmış (5 kGy) iğde meyvesinin kabuk kısımlarının oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 400 mT)

Işınlatma etkisi ile şiddeti artan  $S_3$  sinyalini daha iyi analiz edebilmek için manyetik alan tarama aralığı 18 mT değerine indirilmiştir. Spektrumlardaki temel çizgide (baseline çizgisi) oluşturabilecekleri olası kaymayı önlemek için de  $Fe^{3+}$  iyonlarından kaynaklandığı düşünülen  $S_2$  sinyali “*Simfonia*” programı yardımıyla, her bir deneysel ESR spektrumundan çıkartılmıştır. Bu çalışma boyunca, ışınlatma ile oluşan serbest radikal sinyal şiddetinin, doz, sıcaklık ve zaman gibi parametrelere bağlılığı araştırılırken bu fark spektrumları kullanılmıştır. Bu koşullarda ışınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy gama dozu ile ışınlanmış örnekler için oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.2 a) Işınlanmamış (kontrol) ve b) 10 kGy gama radyasyon dozu ile ışınlanmış iğde meyvesinin kabuk kısımlarının oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 18 mT)



Şekil 4.3 Gama ışınlaması ile selüloz polimer yapısında oluşabilecek en olası radikal (Kameya, Nakamura, Ukai ve Shimoyama, 2011)

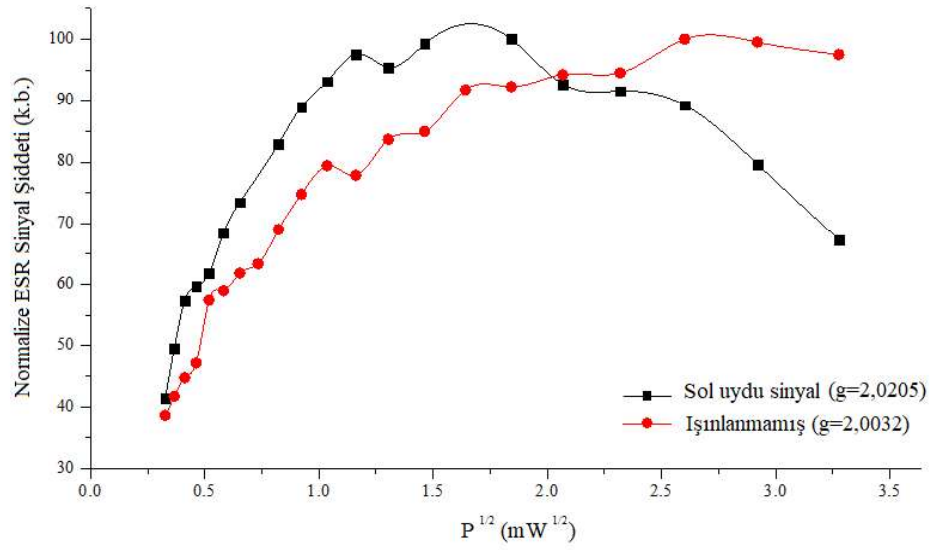
Işınlanmamış örneklere ait ESR spektrumunda görülen tekli sinyal farklı gıda ve bitki örneklerinde de gözlenmiş olup, çoklu fenolik bileşiklerin oksidasyonu ile üretilen semikinon benzeri serbest radikallere ( $C_6H_5O^{\cdot}$ ) atfedilmiştir (Raffi ve Agnel, 1989; Polovka, Brezova, Stasko, Mazur, Suhaj, ve Simko, 2006). Bu sinyalin spektroskopik yarılmaya çarpanı değeri  $g=2,0032$  olup tepeden tepeye sinyal genişliği de  $\Delta H_{pp}=0,65$  mT'dır. Işınlama işlemi ile bu tekli sinyalin spektral parametreleri değişmemekle birlikte, şiddeti artan ışınım dozu ile artmıştır. Bu tekli sinyalin kökeni tam olarak bilinmemekle birlikte bitki yapısındaki fenol veya kinon gibi yapıların ışınlanması sonucunda oluşabilecek serbest radikallerden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir (Yordanov, Lagunov ve Dimov, 2009). Diğer bir deyişle ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerden kaynaklanan ve spektral parametreleri

ışınlanmamış (kontrol) sinyal ile aynı olan başka bir tekli sinyal oluşmuş ve kontrol örneklerinin sinyaliyle örtüşmüştür. Ayrıca gama radyasyonu ile ışınlama işlemi, bu tekli sinyallerin sol ve sağ yanında örtüşen tekli sinyallere göre yaklaşık simetrik konumlarda olan iki sinyal daha oluşturmuştur. Sol yandaki sinyalin spektroskopik yarıma çarpanı  $g=2,0205$ , sağ yandakinin ise  $g=1,9861$  olarak ölçülmüştür. Bu iki sinyalin ortadaki sinyale uzaklıkları yaklaşık  $3 \pm 0,1$  mT civarındadır. Üçlü sinyal yapısına benzer ESR sinyalleri ışınlanmış çeşitli bitki ve baharat örneklerinde de gözlenmiş olup, bunların ışınlama sonucunda selüloz makromolekül yapısında oluşan serbest radikallerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Raffi ve Agnel, 1989; Yordanov ve Gancheva, 2000; Yordanov, Lagunov ve Dimov, 2009; Çam ve Engin, 2010; Paksu ve diğer., 2013). Gama ışınlaması ile selüloz polimer yapısında oluşabilecek en olası radikal Şekil 4.3'te gösterilmiştir (Rånby ve Rabek, 1977; Kameya, Nakamura, Ukai ve Shimoyama, 2011; Kameya ve diğer., 2012; Kameya, Ukai ve Shimoyama, 2013). Gama ışınlarıyla ışınlanan selüloz makromolekül yapısında C-OH, C-C ve halkalı C-O-C bağlarından ziyade C-H bağlarının daha büyük bir olasılıkla kırılacağı ve karbon atomu merkezli serbest radikallerin oluşacağı rapor edilmektedir (Yershov ve Klimentov, 1977; Bouchard, Méthot ve Jordan, 2006). Buna göre Şekil 4.3'te de görülebileceği gibi selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan serbest radikaller C5 pozisyonundaki karbon atomu ile hidrojen atomu arasındaki kimyasal bağın gama fotonlarıyla kırılması sonucunda oluşmaktadır. Kimyasal bağın kırılması sonucunda oluşan çiftlenimsiz elektron C5 karbon atomu üzerindedir. Şekil 4.3'ten görülebileceği gibi halkalı yapıda C6 pozisyonundaki oksijen ve alkil grupları ile serbest radikaller arasındaki çekici etki, oluşan selüloz serbest radikallerinin kararlılığını arttırmaktadır (Kameya ve diğer., 2012). Işınlanmış iğde kabuklarında gözlenen ve yaklaşık 1:2:1 şiddet oranlarına sahip üçlü ESR sinyallerinin C5 konumundaki çiftlenimsiz elektron ile C6 konumundaki alkil grubunda ( $\dot{C}H_2$ ) bulunan özdeş iki hidrojen atomu (proton) arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesinden kaynaklanmaktadır (Kameya ve diğer., 2011; Kameya ve diğer., 2012). Bu durum teorik bilgisayar simülasyon hesaplarıyla da doğrulanmıştır (Kameya ve diğer., 2013). Burada, ışınlama işlemi ile oluşan 1:2:1 şiddet oranlarına sahip üçlü selülozik sinyalin orta bileşeni ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerin ESR spektrumunda görülen iki tekli sinyal bileşeni ( $g=2,0032$ ) ile

örtüşmektedir. Yukarıda belirtilen ve 1:2:1 şiddet oranlarına sahip bu üçlü sinyalin sağ ve sol tarafında bulunan sinyaller ( $g = 2,0205$  ve  $g = 1,9861$ ) bazı literatür çalışmalarında uydu sinyaller olarak adlandırılmış olup EN 1787 (Selüloz içeren gıdaların ESR tekniği ile tespiti için standart yöntem) protokolüne göre incelenen örneğin ışınlanmış olduğunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir. Selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinin ESR tekniği ile teşhisinde selüloz orijinli uydu sinyallerin kullanılıyor olması nedeniyle (EN 1787), çalışmalarda sol uydu sinyaline ait ( $g = 2,0205$ ) spektral parametrelerin, mikrodalga gücüne, soğurulan doza, sıcaklığa ve zamana bağlı değişimleri izlenmiştir.

#### ***4.1.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı***

Işınlanmış ve ışınlanmamış (kontrol) iğde örneklerine ait ESR sinyallerinin artan mikrodalga gücüne bağlı davranışları kullanılan ESR spektrometresinin kapasitesine bağlı olarak 0,1-10 mW mikrodalga güç değerleri için incelenmiştir. Her güç değeri için kontrol ve 10 kGy doz alacak biçimde ışınlanmış örneklerin oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Alınan bu spektrumların değerlendirilmesi sonucunda uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne karşılık kontrol ( $g = 2,0032$ ) ve sol uydu sinyal ( $g = 2,0205$ ) için ölçülen ESR sinyal şiddeti değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'ten görülebileceği gibi kontrol örneklerinin tekli ESR sinyal şiddetinin 7 mW'lık bir mikrodalga gücüne kadar doyuma ulaşmadığı buna karşılık 10 kGy ışınlanmış örneklerin sol uydu sinyal şiddetinin ( $g = 2,0205$ ) ise yaklaşık 2 mW'lık bir güç değerinde artış ritmini kaybederek doyuma gitme eğiliminde olduğu görülmüştür. Güç eğrilerindeki bu farklı doyum eğilimleri ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerdeki serbest radikallerin farklı orijinli olduklarını göstermektedir. Diğer bir deyişle, gama radyasyonu ile ışınlanmış iğde örneklerinin kabuk kısımları için elde edilen deneysel ESR spektrumlarının farklı doyum davranışlarına sahip en az iki radikal türünden oluştuğu söylenebilir. Deneysel ölçümler boyunca 2 mW'lık doyum değerinden uzak kalmak için mikrodalga güç değeri 0,85 mW olarak seçilmiştir. Çalışmalar süresince modülasyon genliği de 0,4 mT olarak kullanılmıştır.

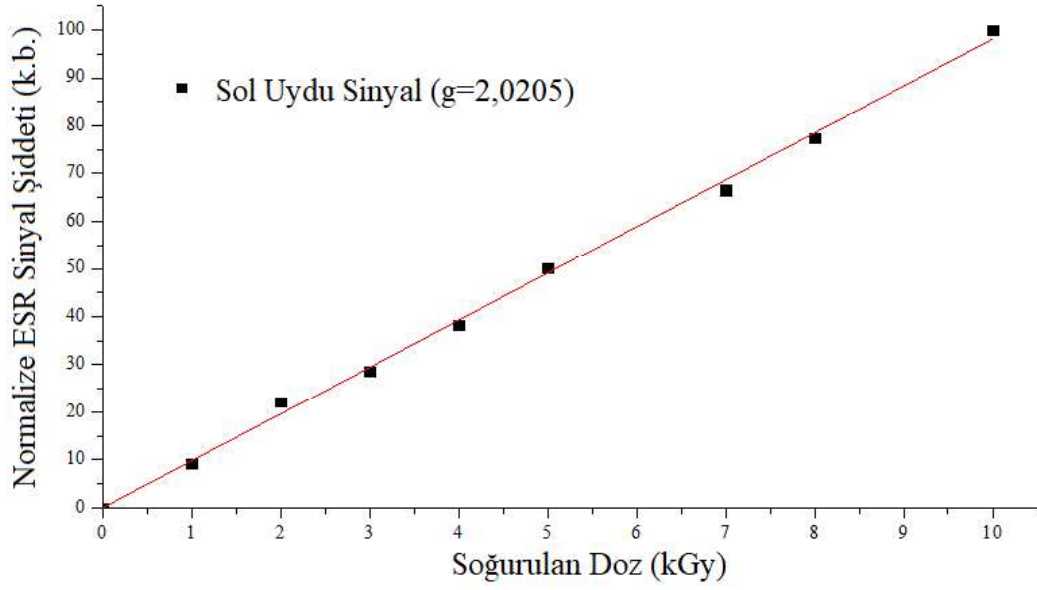


Şekil 4.4 Oda sıcaklığında, ışınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy ışınlanmış iğde kabuğu örneklerindeki ESR sinyal şiddeti değerlerinin uygulanan mikrodalga gücü ile değişimleri

#### 4.1.3 Doz – Cevap Eğrisi

İğde meyvesinin kabuklarında gama ışınlaması sonucunda oluşan serbest radikal ESR sinyal şiddetlerinin gama radyasyon dozuna bağlı değişimleri 1-10 kGy doz aralığında incelenmiştir. Bunun için selüloz kökenli serbest radikallere ait ve  $g=2,0205$  spektroskopik yarımla çarpanı değerindeki sol uydu sinyal kullanılmıştır. Şekil 4.5'ten açıkça görülebileceği gibi, artan ışınlama dozu ile ESR sinyal şiddeti doğrusal bir biçimde artmıştır. Doz-cevap eğrisindeki deneysel verilerin de en iyi şekilde  $I = c * D$  biçimindeki doğrusal eşitliğe uyduğu görülmüştür. Bu eşitlikte,  $I$  ve  $D$  sırasıyla, normalize ESR sinyal şiddetini ve kGy cinsinden uygulanan gama radyasyon dozunu,  $c$  ise birim doz başına radikal oluşma hızını (veya radyasyon verimini) temsil etmektedir. Bu terimler için en küçük kareler yöntemiyle hesaplanan sayısal değerler ve korelasyon (uyum) katsayısı değeri Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'de verilen parametreler kullanılarak oluşturulan teorik doz-cevap eğrisi Şekil 4.5'te sürekli çizgi ile gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, deneysel ve hesaplanmış veriler arasındaki uyum oldukça iyidir. Bu sonuca göre, dikkatlice kalibre edilmiş bir doz-cevap eğrisi yardımıyla iğde örneklerinin kabuk kısımlarının 1-10 kGy doz aralığında doz ölçümünde kullanılabileceği düşünülmektedir.





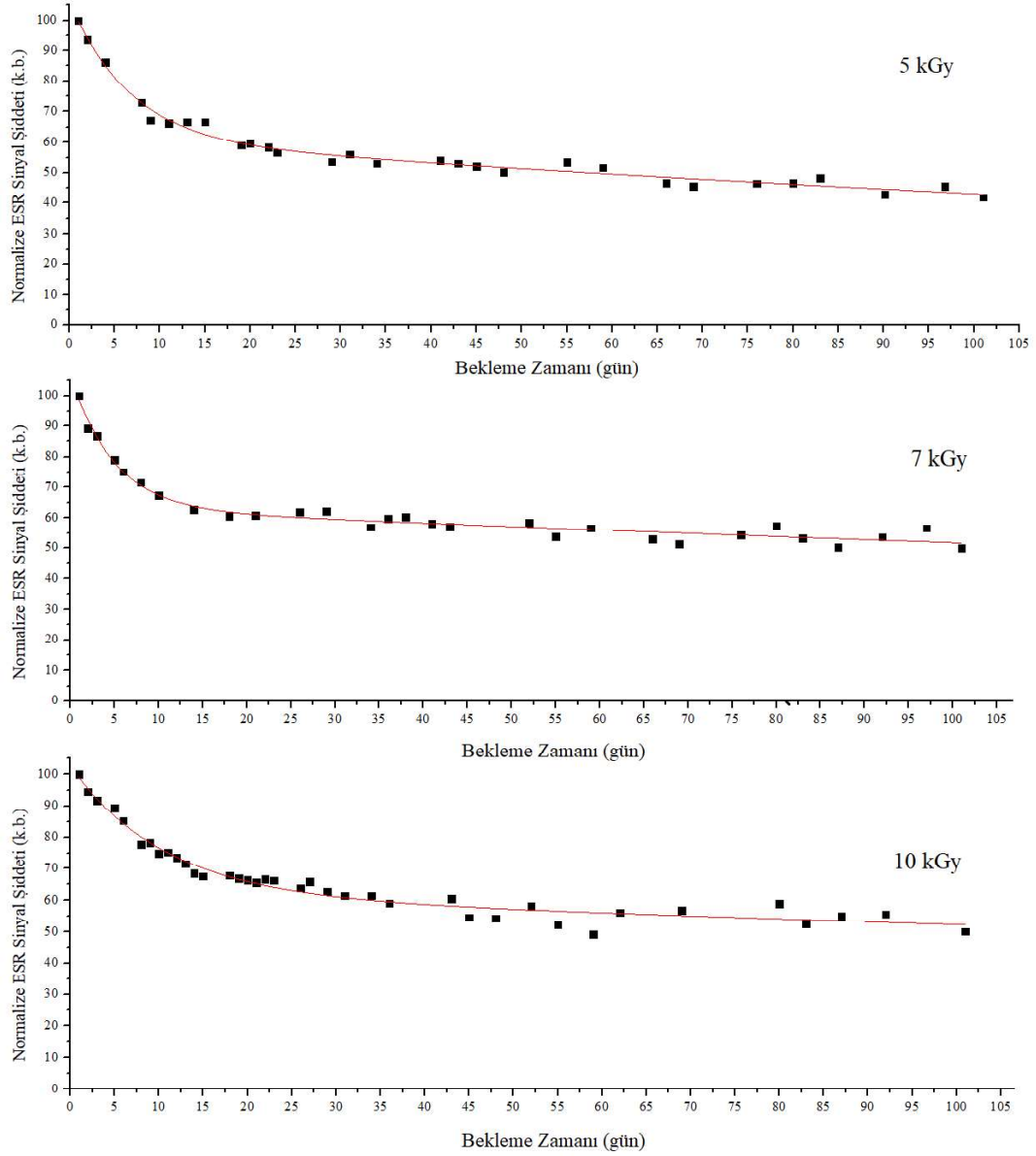
Şekil 4.5 Işınlanmış iğde örneklerinin kabuk kısımlarında oluşan selülozik serbest radikallerin sol uydu sinyaline ( $g=2,0205$ ) ait doz-cevap eğrisi (Burada semboller deneysel verileri, sürekli çizgi ise doğrusal matematiksel fonksiyonu göstermektedir.)

Tablo 4.1 İğde örneklerinin kabuklarında gama ışınlaması ile oluşan serbest radikallerin doz-cevap eğrisini karakterize eden doğrusal fonksiyon ve parametre değerleri

Fonksiyon	Korelasyon katsayısı ( $r^2$ )	$c$ ( $\text{kGy}^{-1}$ )
$I = c * D$	0,9978	$9,81 \pm 0,09$

#### 4.1.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı

Işınlama ile örnek içerisinde oluşan serbest radikal ESR sinyallerinin oda sıcaklığında ve normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık  $\%35 \pm 4$  bağıl nem,  $20 \pm 2$  °C sıcaklık) zamana bağlı değişimlerini incelemek için 5, 7 ve 10 kGy gama ışınım dozlarıyla ışınlanmış örneklerin 100 gün boyunca belirli zaman aralıklarında ESR spektrumları kaydedilmiştir. Deney süresince örneklerin spektrometre kavitesindeki konumları sabit tutulmuştur. Deneylerde ESR sinyal genişliklerinde zamana bağlı dikkate değer bir değişim gözlenmediğinden, çalışmanın bu kesiminde de  $g=2,0205$  spektroskopik yarıлма çarpanı değerindeki sol uydu ESR sinyalinin pikten pike ölçülen yükseklik değerleri kullanılmıştır.



Şekil 4.6 5, 7 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışlandıktan sonra normal laboratuvar koşullarında bekletilen iğde örneklerinin kabuk kısımlarına ait sol uydu sinyal ( $g=2,0205$ ) şiddetinin zamanla değişimi

Üç farklı ışınlama dozunda ışınlanmış örnekler için sinyal şiddetinin zamana bağlı değişimleri Şekil 4.6'da toplu olarak verilmiştir. Tüm ışınlama doz değerleri için ESR sinyal şiddetinde ilk 20 günde yaklaşık %40 sevilerinde azalmaların olduğu, ~20 günden sonra ise zamana bağlı dikkate değer değişimlerin olmadığı gözlenmiştir. Işınlamadan sonraki 100. günde bile her üç doz değeri için sinyal şiddetlerinin ilk günlük değerlerinin yaklaşık %50'sini korudukları görülmektedir. Bu

nedenle, ışınlanmış iğde meyvelerinin ışınlanmamış olanlarından ayırt edilebilmesi normal şartlar altında yaklaşık birkaç aylık bir depolama süresinin sonunda bile mümkün olabilecektir. Diğer yandan, Şekil 4.6 dikkatlice incelendiğinde özellikle ilk 20 gün içerisindeki sinyal sönüm hızlarının da dozdan bağımsız olarak her doz değeri için yaklaşık aynı mertebede olduğu görülmektedir. Bekleme zamanına bağlı olarak sinyal şiddetlerindeki değişimleri gösteren deneysel bulgulara en iyi uyabilen matematiksel fonksiyonlar araştırılmıştır. Çalışılan 100 günlük süre boyunca her üç doz değeri için elde edilen tüm deneysel verilerin, en iyi şekilde iki tane birinci dereceden üstel azalan fonksiyonun toplamı  $[I=I_{01}exp(-k_1t) + I_{02}exp(-k_2t)]$  biçiminde ifade edileceği bulunmuştur. Bu fonksiyonda;  $t$ ,  $I$ ,  $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $k_1$  ve  $k_2$  parametreleri sırasıyla, ışınlamanın bitmesinden sonra geçen süreyi, herhangi bir  $t$  anındaki sinyal şiddetini, başlangıçtaki sinyal şiddetlerini ve reaksiyon hız sabitlerini göstermektedir.

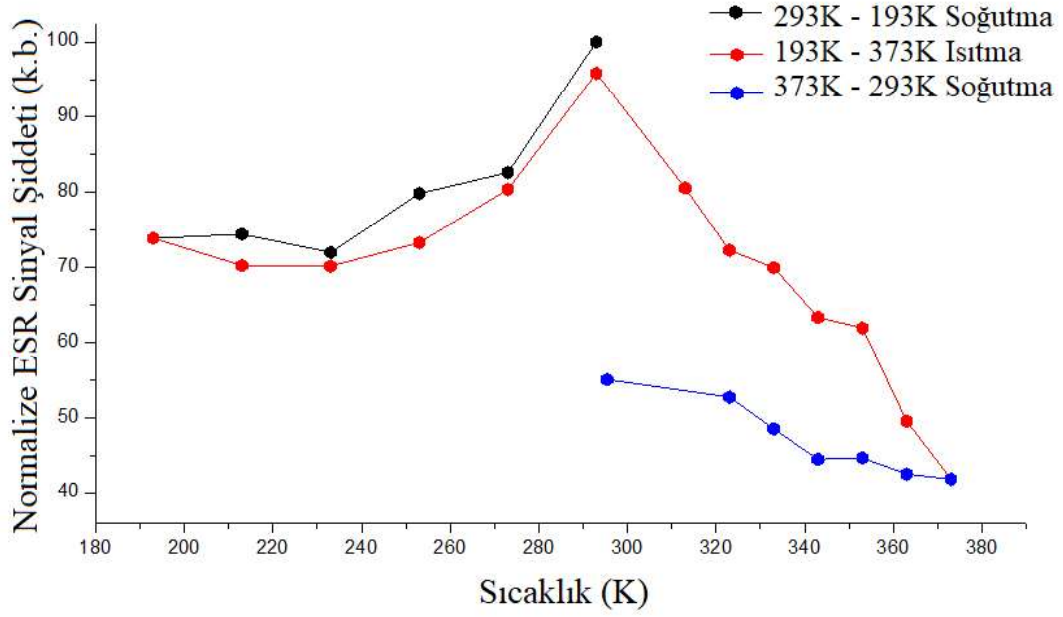
Tablo 4.2 Işınlanmış iğde örnekleri kabuklarının ESR spektrumuna katkı getiren serbest radikal türleri için hesaplanan oda sıcaklığı reaksiyon hız sabitleri ( $k_1$ ,  $k_2$ ), katılım ağırlık oranları ( $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ) ve korelasyon (uyum) katsayıları ( $r^2$ )

Işınlama dozu (kGy)	$I_{01}$	$I_{02}$	Reaksiyon hız sabiti $k_1$ (gün <sup>-1</sup> )	Reaksiyon hız sabiti $k_2$ (gün <sup>-1</sup> )	Korelasyon katsayısı $r^2$
5	61,16	45,20	0,0035	0,15	0,9832
7	63,01	43,76	0,0020	0,20	0,9718
10	65,90	37,86	0,0028	0,18	0,9267

Bu modele göre deneysel spektrumdaki sol uydu ESR sinyaline değişik ağırlık oranlarında ( $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ) katkı yapabilen, farklı reaksiyon hız sabitine sahip iki serbest radikalin katkı getirdiği, bunların da birinci dereceden sönüm davranışı gösterdikleri belirlenmiştir. Bu fonksiyon için en küçük kareler yöntemiyle hesaplanan parametre değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları Tablo 4.2’de verilmiştir. Ölçümler sürecinde sinyallerin spektroskopik yarıлма çarpanı değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

#### **4.1.5 Işınlanmış Örneklerde ESR Sinyal Şiddetinin Sıcaklıkla Değişimi**

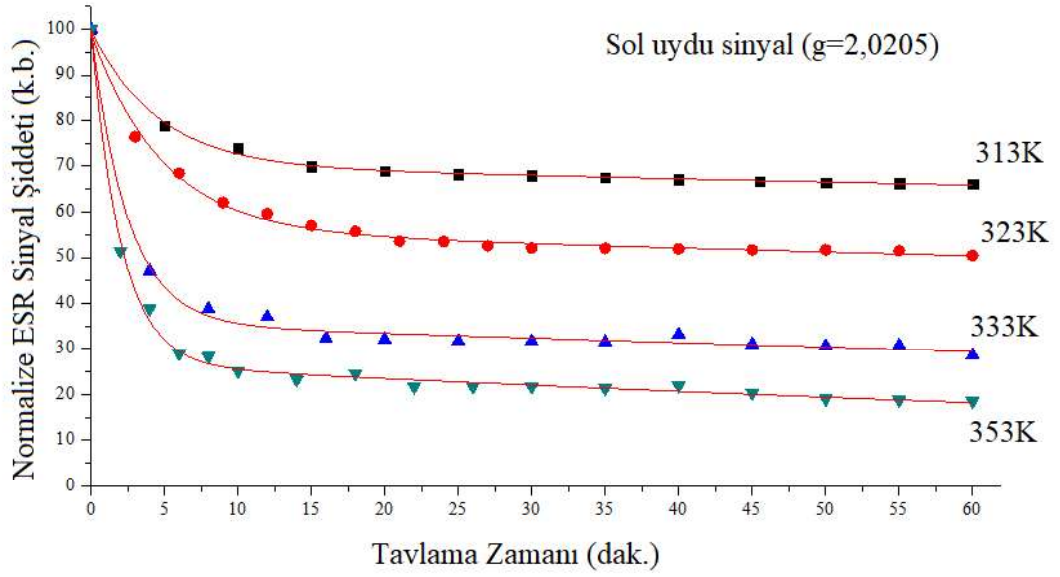
İster ışınlanmış gıdaların tespiti konusunda olsun, ister dozimetrik amaçlı olsun, ışınlamayla oluşan ESR sinyallerinin ısıl kararlılıklarının incelenmesi büyük önem arz etmektedir. Işınlama sonucunda örneklerde oluşan serbest radikallerin kararlılıkları sıcaklığa bağlı olmaktadır. Herhangi bir ESR sinyalinin doz ölçümünde kullanılabilmesi için geniş bir sıcaklık aralığında ısıl kararlılığın yüksek olması gerekir. İğde kabuğu örneklerinde ışınlama sonucu oluşan serbest radikallerin sıcaklığa bağlı değişimleri 10 kGy ışınlanmış örnekler kullanılarak 193-373 K aralığında incelenmiştir. Bunun için sol uydu sinyalinin ( $g=2,0205$ ) şiddet değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçüldü. Bu işlem için, JEOL Jes-Fa 300 X-band ESR spektrometresi ve ona entegre JEOL ES-DVT4 marka dijital sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. Bu sayede kavite içerisindeki örneklerin pozisyonu değiştirilmeden ısıtma ve soğutma işlemleri gerçekleştirilebilmiştir. Örneklerin oda sıcaklığından başlayarak 193 K'e kadar yaklaşık 20 K'lik sıcaklık adımlarıyla soğutulması işleminin sinyal şiddetinde en fazla %25'e varan bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. Ayrıca 193 K'den tekrar oda sıcaklığına dönülürken ise sinyal şiddetinin tersinir bir yol izleyerek yaklaşık olarak soğutma işleminden önceki değerine ulaştığı görülmüştür. Sinyal şiddetlerinde düşük sıcaklıklara gidilirken ve dönülürken gözlenen bu değişimin tersinir olması, düşük sıcaklıklara inilirken kaydedilen azalmanın serbest radikallerin sönmelenmesi ile ilgili olmadığını göstermektedir. Örneklerin oda sıcaklığından (293K) daha yüksek sıcaklıklara (373 K'e) ısıtılması ile sol uydu sinyal şiddetinin Curie yasasına uygun bir şekilde yaklaşık olarak %60 oranında azaldığı gözlenmiştir. Örneklerin 373 K'den tekrar oda sıcaklığına soğutulmasıyla, sinyal şiddetinin küçük bir artışa rağmen ısıl işlem öncesindeki oda sıcaklığı değerine ulaşamadığı yani sürecin tersinir olmadığı görülmüştür. Sinyal şiddetinde gözlenen bu tersinmez azalma olayı, 300-373K sıcaklık aralığındaki ısıl işlem nedeniyle, ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin önemli ölçüde sönmelenmediğini göstermiştir. Daha sonraki bölümde ESR sinyal şiddetinin azalma gösterdiği bu sıcaklık aralığından seçilecek dört sıcaklık değerindeki tavlama çalışmalarıyla serbest radikallerin sönmüme kinetikleri daha ayrıntılı bir biçimde tartışılacaktır.



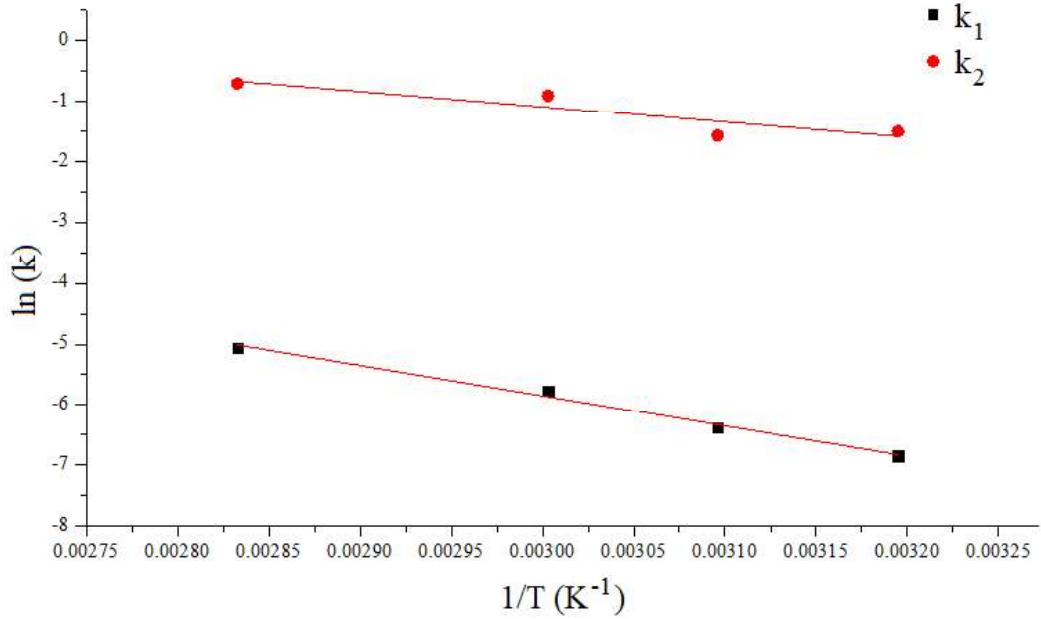
Şekil 4.7 10 kGy gama dozu ile ışınlanmış iğde kabuğu örneklerinde selüloz kaynaklı sol uydu ESR sinyali ( $g=2,0205$ ) şiddetinin 193-373 K sıcaklık aralığında tavlama sıcaklığına bağlı değişimi

#### 4.1.6 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama

Işınlanmış iğde meyvelerinin kabuk kısımlarında ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin yüksek sıcaklıklardaki sönüm kinetiklerini incelemek için bir dizi tavlama çalışması gerçekleştirilmiştir. ESR sinyalinin farklı sıcaklıklardaki sönüm davranışını incelemek ve bu şekilde radikallerin sönüm kinetikleri ve aktivasyon enerjilerini belirleyebilmek için 8 kGy doz alacak biçimde ışınlanmış örnekler 313, 323, 333 ve 353 K sıcaklık değerlerine ayarlanmış su banyolarında 2 ile 60 dakikalık zaman aralıklarında tavlansmıştır. Tavlanan örneklerin dışarı alınarak oda sıcaklığına kadar soğumaları sağlandıktan sonra oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Burada kullanılan tavlama sıcaklık değerleri Şekil 4.7’de görülen sıcaklık çevriminin tersinmez sinyal azalma bölgesindeki sıcaklık değerlerinden seçilmiştir. Farklı tavlama sıcaklıklarında, sol uydu sinyalin ( $g=2,0205$ ) şiddet değerlerinin tavlama zamanı ile değişimleri ise Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8 8 kGy ışımlanmış iğde kabuğu örneklerinden elde edilen sol uydu sinyal şiddetlerinin dört farklı sıcaklıkta tavlama zamanına bağlı değişimleri (Burada semboller deneysel olarak ölçülen şiddet değerlerini, sürekli çizgiler ise bu deneysel verilerle uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.)



Şekil 4.9 g=2,0205'teki sol uydu ESR sinyali için hesaplanan sönüm sabitleri kullanılarak oluşturulan ln(k)-1/T grafiği (Arrhenius eğrisi)

Şekilde de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile sinyal şiddetlerindeki azalmalar daha hızlı olmuştur. Oda sıcaklığındaki sönüm kinetiğinde olduğu gibi burada da ESR

sinyal şiddetinde gözlenen azalmanın en iyi biçimde birinci dereceden üstel azalan iki fonksiyonun toplamına uyduğu belirlenmiştir. Buradan yola çıkarak, sol uydu ESR sinyali için ölçülen deneysel şiddet değerleri, radikal sönümünü temsil eden bu matematiksel fonksiyona fit edilerek radikallerin sönüm tepkimeleri ile ilgili reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir. Bu reaksiyon hız sabitleri kullanılarak elde edilen ve Şekil 4.8’de sürekli çizgilerle gösterilen izotermeler ile deneysel noktalar arasında oldukça iyi bir uyumun olduğu görülmektedir.

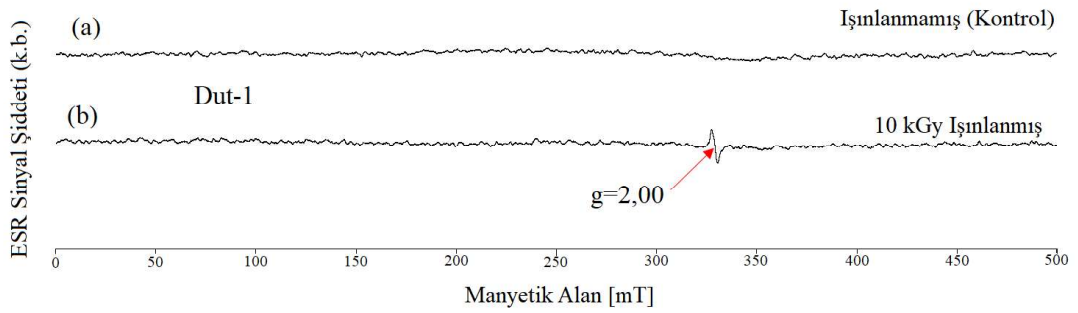
Serbest radikallerin reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa ve aktivasyon enerjilerine bağlılıkları  $k = k_0 \exp(-E/k_B T)$  biçimindeki Arrhenius eşitliği ile verilir. Bu eşitlikteki, E terimi sönüm aktivasyon enerjisini,  $k_B$  Boltzmann sabitini ve T Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı göstermektedir. Yukarıda hesaplanmış olan reaksiyon hız sabitleri kullanılarak radikal sönümlerine karşılık gelen sıcaklık bölgeleri için  $\ln(k) - 1/T$  grafikleri (Şekil 4.9) oluşturulup bu grafiklerin eğimlerinden ESR sinyaline katkı yapan farklı türdeki serbest radikallerin aktivasyon enerjileri,  $E_1=41,8 \pm 2,7 \text{ kJ/mol}$  ve  $E_2=21,1 \pm 7,0 \text{ kJ/mol}$  olarak belirlenmiştir. Buna göre oda sıcaklığında ilk 20 günde (Şekil 4.6), yukarıdaki dört farklı tavlama sıcaklığında da ilk 10 dakika (Şekil 4.8) içerisinde meydana gelen hızlı sönümlenmelerin büyük ölçüde düşük aktivasyon enerjisine karşılık gelen radikallerden kaynaklandığı söylenebilir.

## 4.2 Dut Örnekleri ile İlgili Bulgular

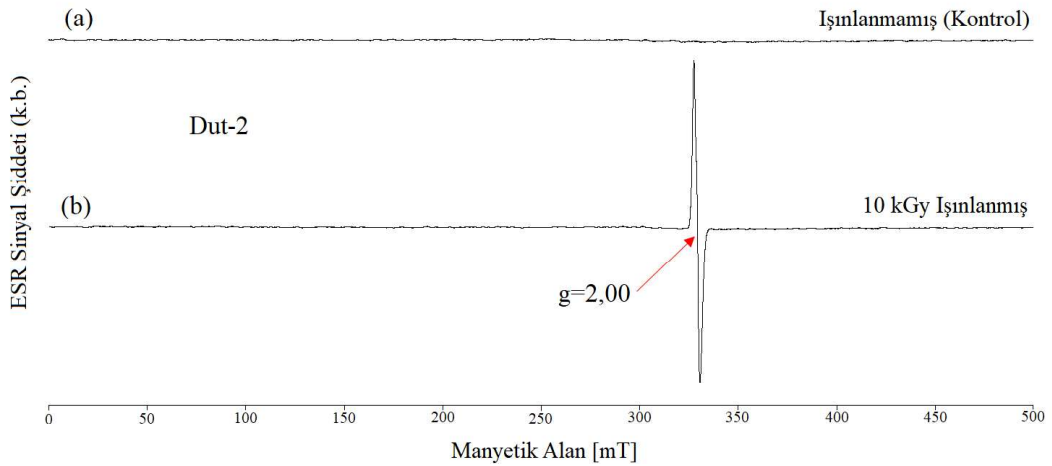
### 4.2.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları

Daha önce örnek hazırlama kısmında da belirtildiği gibi, tez çalışması kapsamında iki farklı kurutulmuş beyaz dut (*Morus alba*) meyvesi kullanılmıştır. Bu iki tür dut örneği arasındaki fark, toplanmalarından sonra geçirmiş oldukları işlem süreçleriyle ilgilidir. Birinci tür dut (Dut-1) örnekleri toplandıktan sonra dut şerbetine batırıldıktan sonra kurutulmuş, ikinci tür dut (Dut-2) örnekleri ise toplandıktan sonra

herhangi bir işlem yapılmadan kurutulmuşlardır. Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış Dut-1 ve Dut-2 örneklerinin kurutulmuş etli kısımları için oda sıcaklığında ve manyetik alan tarama aralığı 500 mT iken kaydedilen ESR spektrumları sırasıyla, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Her iki dut çeşidi için de ışınlanmamış (kontrol) örneklerde herhangi bir rezonans sinyali gözlenmemesine rağmen, ışınlanmış olanlarında  $g=2,00$  bölgesinde tek çizgili bir sinyal gözlenmiştir. Yine aynı spektrum şekillerinden görülebileceği gibi, aynı doz değerinde ışınlanmış olmalarına rağmen, Dut-2 örneklerinde radyasyon etkisi ile oluşan serbest radikal ESR sinyal şiddetinin, Dut-1 örneklerinde oluşan serbest radikal ESR sinyal şiddetinden oldukça fazla olduğu görülmektedir.



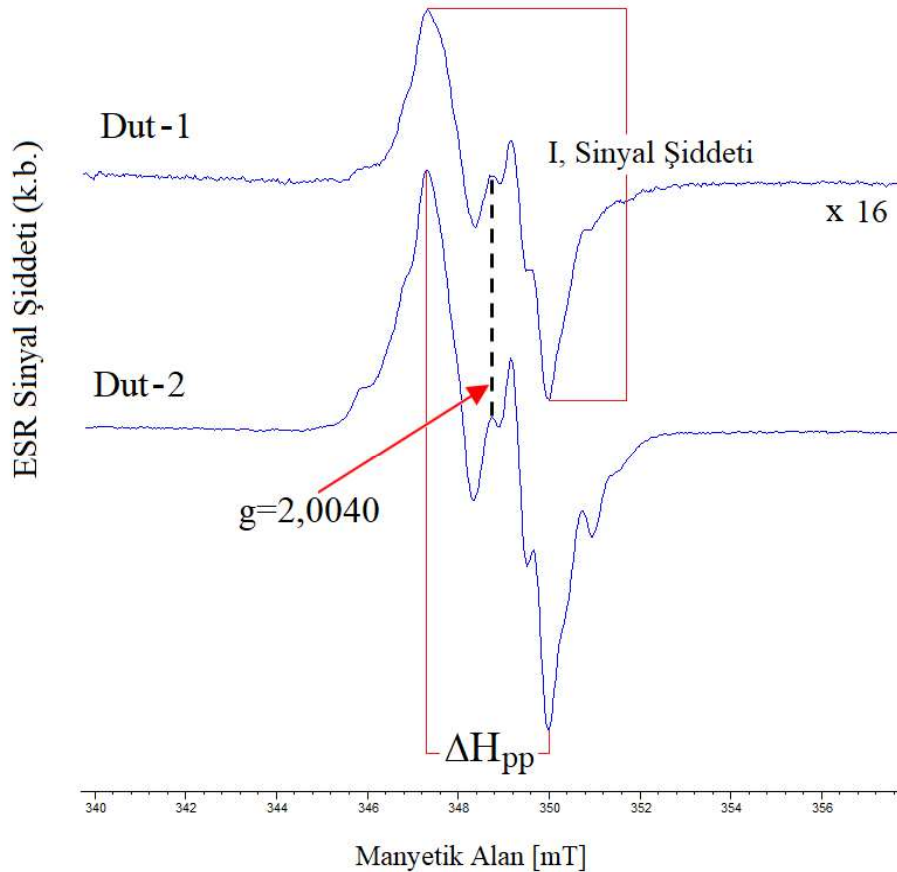
Şekil 4.10 a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) ışınlanmış (10 kGy) Dut-1 örneğinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 500 mT)



Şekil 4.11 a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) ışınlanmış (10 kGy) Dut-2 örneğinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 500 mT)



Her iki dut örneğinde  $g=2,00$  bölgesinde ışınlama sonucunda oluşan serbest radikal kaynaklı ESR sinyallerini daha ayrıntılı analiz edebilmek için manyetik alan tarama aralığı 18 mT olacak biçimde oda sıcaklığı spektrumları alınmıştır. Bu durumda Dut-1 ve Dut-2 örnekleri kullanılarak kaydedilen ESR spektrumları Şekil 4.12’de verildi. Kontrol (ışınlanmamış) dut örneklerinde herhangi bir ESR sinyalinin olmayıp sadece ışınlanmış örneklerde ışınlama kaynaklı Şekil 4.12’deki serbest radikal sinyallerinin varlığı, ışınlanmış her iki tür dut örneğinin EN 13708 (2001) kodlu Avrupa standardı temelinde ESR tekniği ile rahatlıkla teşhis edilebileceklerini göstermiştir. Bu nedenle ışınlanmış dut örneklerinin teşhisine imkân veren asimetrik yapıdaki radyasyon spesifik sinyallere ait spektral parametrelerinin ışınlama dozuna, sıcaklığa ve zamana bağlı değişimleri Şekil 4.12’deki spektrum şartlarında incelenmiş ve değerlendirilmiştir.



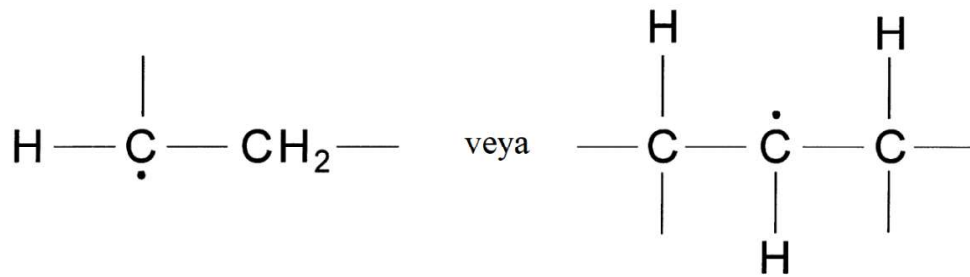
Şekil 4.12 10 kGy’lik gama dozu ile ışınlanmış Dut-1 ve Dut-2 örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 18 mT)

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi, her iki dut örneği için, geniş manyetik alan tarama aralığında tekli çizgi olarak gözlenen sinyallerin, 18 mT gibi dar manyetik alan tarama aralığında birden fazla sinyal içeren ve spektroskopik yarıma çarpanı  $g=2,0040$  olan merkezi sinyale göre asimetrik yapıda karmaşık yapıli spektrumdan oluştuğu görülmüştür.

Her iki örnek için spektrumların toplam genişlikleri yaklaşık olarak  $\Delta H_{pp}=2,67$  mT değerindedir. Benzer sinyaller şeker içeren ışınlanmış meyvelerde (Tuner ve Polat, 2017; Yamaoki, Kimura ve Ohta, 2008) ve ışınlanmış beyaz ve kahverengi sofr şeker ile sakroz örneklerinde de (Yordanov, Gancheva ve Georgieva, 2002) gözlenmiştir. Buna göre dut örnekleri için elde edilen spektrumların, örneklerin yumuşak meyve kısımlarında bulunabilen şeker ( $C_6H_{12}O_6$ ) ve onun türevlerinden olan sakroz ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) veya fruktoz’un ( $C_6H_{12}O_6$ ) gama ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan serbest radikallerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Literatürde 80 kGy doz alacak biçimde elektron demeti ile ışınlanmış kristal formdaki sakroz örneklerinin oda sıcaklığı ESR spektrumlarının eşit aralıklı dokuz çizgiden ibaret olduğu, bu dokuz çizgili spektrumun 1/2 spinli çiftlenimsiz elektronun yakın komşuluğundaki 1/2 spinli özdeş 8 protonla yapmış olduğu aşırı ince yapı etkileşmeleri sonucunda oluşabildiği belirtilmiştir (Flores ve diğer, 2000). Flores ve grubu tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada toz formundaki sakroz örneklerinin ESR spektrumunun kristal formlarındaki dokuz çizgili spektrumun birbirlerinden ayırdedilemeyen (çözümlemeyen) aşırı ince yapı çizgilerinden oluştuğu belirtilmiştir. Toz haline getirilmiş sakroz örnekleri, eksenleri rastgele yönelimlere sahip mikrokristaller içerir. Bu mikrokristaller içerisinde oluşan serbest radikaller de rastgele yönelimlere sahiptirler. Bu durumda sakroz’un ESR spektrumu, dışarıdan uygulanan manyetik alana göre değişik yönelmelere sahip ve kristal formuyla aynı türdeki radikallerin bir toplamı olacaktır.

Diğer taraftan, ışınlanmış sakroz örneklerinde yapılan ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) çalışmalarında karmaşık yapıdaki ESR spektrumlarının en azından büyük makromolekül yapıdan koparılan  $H-\dot{C}-CH_2$  veya  $C-\dot{C}-C$  (Şekil 4.13)

biçimlerinde bir alfa ( $\alpha$ ) ve eşdeğer iki beta ( $\beta$ ) protonu içeren farklı iki serbest radikalden kaynaklandığı ve ESR spektrumunun radikallerdeki çiftlenimsiz elektronlar ile özdeş protonlar arasındaki aşırı ince yapı yarılmalarından meydana gelen altı çizgili bir spektrum olduğu belirtilmiştir (Vanhaelewyn ve diğer., 2000). Yapılan daha güncel bir çalışmada, asimetrik yapıdaki karmaşık ESR spektrumlarındaki çözünürlüğü artırabilmek için gama ışınlarıyla ışınlanmış polikristal sakroz örneklerinin spektrumları X-bantda çalışan spektrometrelere göre daha yüksek frekanslarda [94 GHz (W-band), 190 ve 285 GHz] çalışabilen spektrometrelerde ölçülmüştür. Buna göre spektrumların karbon atomu merkezli ve oldukça kararlı üç farklı türdeki organik serbest radikallerden kaynaklanabileceği belirlenmiştir (Georgieva ve diğer., 2006). Buna rağmen üçüncü radikalın kesin olarak varlığı ve yapısı hakkında tartışmalar halen devam etmektedir. Yukarıdaki literatür çalışmaları esas alındığında, şeker ve türevlerinde ışınlama sonucunda oluşan kompleks yapılı ESR spektrumları, henüz tam olarak çözümlenememiş olmakla birlikte, bu spektrumların, makromolekül yapıdaki yan dallarda bulunan C-H veya C-OH türündeki kimyasal bağların gama fotonları ile kırılması sonucunda karbon atomu üzerine yerleşmiş çiftlenimsiz elektronların çevrelerindeki protonlarla yapmış oldukları aşırı ince yapı etkileşmelerinden kaynaklanan ve X-bantda çalışan spektrometrede yeterince birbirinden ayırdedilemeyen sinyallerden oluştuğu biçiminde düşünülmektedir.



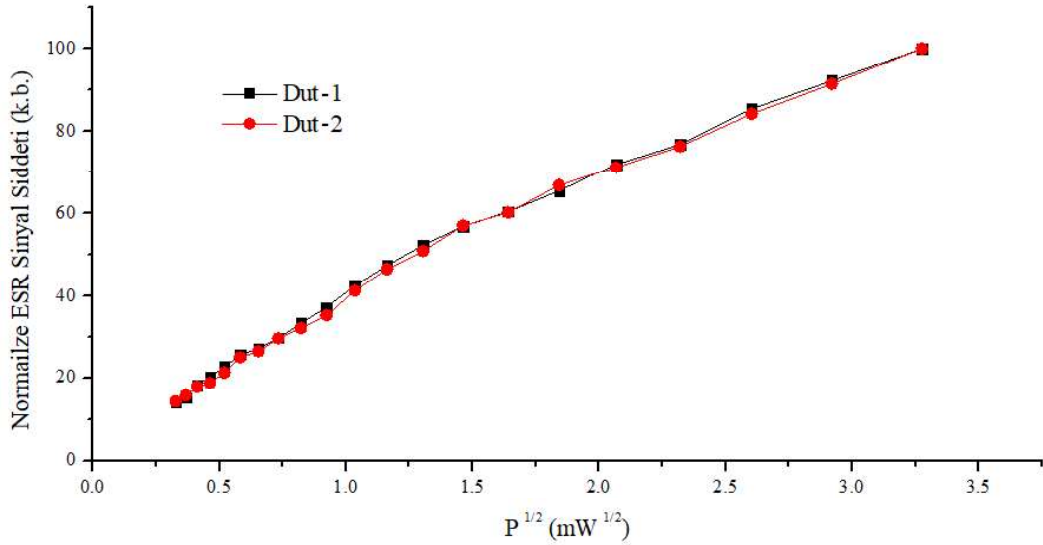
Şekil 4.13 Işınlama ile büyük Sakroz makromolekülünde oluşması muhtemel serbest radikaller (Vanhaelewyn ve diğer., 2000).

Şekil 4.12’de gösterilen ESR sinyallerinin maksimum ve minimumdaki tepe noktaları arasında I ile gösterilen mesafe sinyal şiddeti olarak değerlendirilmiş ve çalışma boyunca ışınlanmış dut örnekleri bünyesinde ışınım etkisi ile oluşan serbest

radikallerin mikrodalga gücü, soğurulan gama dozu, sıcaklık ve zaman ile gösterdikleri değişim davranışlarını izlemek için kullanılmıştır.

#### 4.2.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı

İşinlanmamış (kontrol) dut örneklerinde herhangi bir rezonans sinyali gözlenmediği için sadece gama ışınlarıyla işinlanmamış örneklerdeki sinyalin artan mikrodalga gücüne bağlı davranışı incelenmiştir. Şekil 4.14'te 0,1-10 mW mikrodalga güç değerleri arasında 10 kGy gama dozu ile işinlanmamış Dut-1 ve Dut-2 örneklerinin oda sıcaklığında alınan spektrumlarından ölçülen sinyal şiddeti değerlerinin (I), uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne karşı değişimleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre her iki örnek grubu için de sinyal şiddeti değerlerinin artan mikrodalga gücüyle neredeyse aynı biçimde artış gösterdiği görülmüştür. Bu durum her iki dut örneğinde işinlama sonucunda oluşan serbest radikallerin aynı yapıda radikaller oldukları biçiminde yorumlanmıştır. Şekilden de görüleceği gibi incelenen mikrodalga güç aralığında her iki örneğe ait ESR sinyallerinin doyum eğiliminde olmadıkları belirlenmiştir.



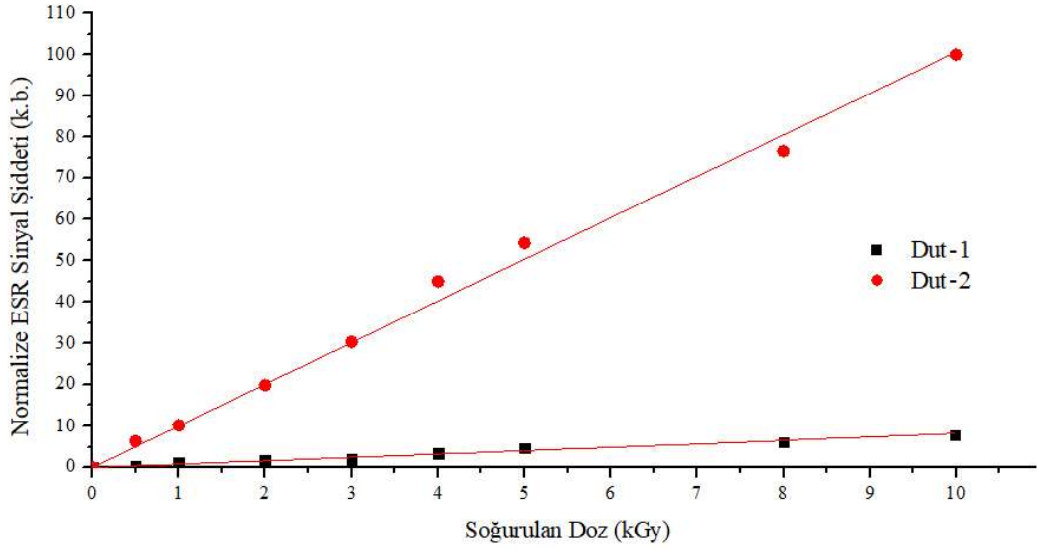
Şekil 4.14 10 kGy gama dozu ile işinlanmamış Dut-1 ve Dut-2 örneklerinin oda sıcaklığında elde edilen ESR sinyal şiddetlerinin uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri

Bununla birlikte her iki dut örneğiyle ilgili bundan sonraki çalışmalarda, sinyal şiddetinin mikrodalga gücüyle daha hızlı değiştiği bölgeden seçilen 1 mW'lık güç değeri kullanılmıştır. Modülasyon alanı genişliği de 0,1 mT olarak seçilmiştir.

#### 4.2.3 Doz – Cevap Eğrisi

0,5 – 10 kGy doz aralığında ışınlanmış Dut-1 ve Dut-2 örnekleri kullanılarak ESR sinyal şiddetinin soğurulan gama dozu ile değişimi oda sıcaklığında incelenmiştir. Işınlama etkisi ile oluşan ESR sinyal şiddetlerinin (I) artan doz miktarı ile doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçların uygulanan doza bağlı değişim grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.15). Her iki örnek için artan ışınım dozu ile sinyal şiddetlerin doğrusal olarak artış gösterdiği ve bu artışın en iyi şekilde  $I = c * D$  biçimindeki bir doğrusal fonksiyon ile ifade edilebileceği belirlenmiştir. Burada, I normalize edilmiş sinyal şiddetini ve D, kGy cinsinden uygulanan gama radyasyon dozunu, c ise radikal üretilme hızını (veya radyasyonun radikal oluşturma verimini) temsil etmektedir. Her iki örnek için hesaplanan parametre değerleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.3'te verilmiştir. Şekildeki semboller doza karşı deneysel olarak ölçülen ESR sinyal şiddeti değerlerini, sürekli çizgiler ise hesaplanan sayısal parametreler kullanılarak çizilen teorik eğrileri göstermektedir. Şekil 4.15'ten görülebileceği gibi aynı doz değerlerinde Dut-2 örnekleri için elde edilen şiddet değerleri Dut-1 örnekleri için elde edilenlerden daha fazladır. Doz-cevap eğrilerindeki eğimin örneklerin radyasyon duyarlılıklarını yansıttığı gözönüne alındığında Dut-2 örneklerinin Dut-1 örneklerine göre radyasyona karşı daha duyarlı oldukları yani aynı dozlarda Dut-2 örneklerinde daha fazla sayıda serbest radikal oluşabildiği söylenebilir. Diğer taraftan Tablo 4.3'teki verilerden de görüleceği gibi, birim doz başına serbest radikal oluşturma verimliliğini gösteren c katsayısının Dut-2 örneklerinde çok daha büyük bir değer aldığı da görülmektedir. Bu sonuçlar esas alındığında 0,5-10 kGy doz aralığında Dut-2 örneklerinin dozimetre olarak kullanılabilme potansiyellerinin Dut-1 örneklerinden daha fazla olduğu söylenebilir. Şerbet muamelesi görmüş olan Dut-1 örnekleri (%10,5) Dut-2 örneklerine göre (%5,5) daha fazla nem içerdiğinden, oluşan serbest radikallerin ortamdaki OH<sup>-</sup>

iyonları ile birleşip sönmülmeleri olasılık dahilindedir. Örnekler üzerine gönderilen mikrodalgaların da nemli ortamlarda su molekülleri tarafından soğurulmaları da Dut-1 örnekleri için radyasyon duyarlılığı bakımından dezavantajlı bir durum oluşturmaktadır. Ayrıca 0,5-10 kGy ışınlama doz aralığında her iki örnek için tepeden tepeye bireysel ESR sinyal genişlikleriyle toplam sinyal genişliklerinde ( $\Delta H$ ), ışınlama dozuna bağlı dikkate değer değişimler gözlenmemiştir. Bu durum artan doz değerleri ile serbest radikallerin (elektronik spinlerin) birbirleriyle ve çevreleriyle olan etkileşme süreçlerinin değişmediği biçiminde yorumlanmıştır. Çalışılan doz aralığında sinyallerin spektroskopik yarıma çarpanı değerlerinde de belirgin değişimler gözlenmemiştir.



Şekil 4.15 Işınlanmış Dut-1 ve Dut-2 örneklerinde ESR sinyal şiddetlerinin soğurulan gama radyasyon dozuna bağlı değişimleri (Semboller deneysel verileri ve sürekli çizgiler teorik eğrileri göstermektedir.)

Tablo 4.3 Dut örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin doz-cevap eğrilerini karakterize eden matematiksel fonksiyonlar ile bu fonksiyonlardaki parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

Örnek	Fonksiyon	Korelasyon katsayısı ( $r^2$ )	c ( $\text{kGy}^{-1}$ )
Dut-1	$I = c * D$	0,9764	0,81
Dut-2	$I = c * D$	0,9941	10,06

#### **4.2.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı**

Işınlama ile örneklerde oluşan serbest radikallerin normal ortam koşullarında sönüm davranışlarının incelenmesi, ışınlanmış ve ışınlanmamış örneklerin teşhis edilmesinde ve incelenen örneklerin dozimetre olarak kullanılıp kullanılmayacaklarının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Bunun için her iki dut örneğinde de 2, 5 ve 10 kGy'lik ışınlama dozlarında oluşan ESR sinyallerinin tepeden tepeye şiddet (I) değişimleri normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık %35  $\pm$  4 bağıl nem ve 20  $\pm$  2 °C atmosferik basınç) yaklaşık 100 gün süreyle takip edilmiştir. Deneyler süresince örneklerin spektrometre kavitesi içerisindeki pozisyonları değiştirilmeden belirli zaman aralıklarında spektrumları alınmış ve Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Buna göre üç farklı doz değerinde ışınlanmış Dut-1 ve Dut-2 örnekleri kullanılarak yapılan ölçümlerde, ışınlamanın ardından ilk 30 gün içinde sinyal şiddetlerinde yaklaşık olarak %15 oranında azalmaların olduğu 30. günden sonra ise belirgin değişimlerin olmadığı gözlenmiştir. Her iki örnekte üç doz değeri için 100. günün sonunda sinyal şiddetlerindeki düşüş oranları, ilk gün ki değerlerinin yaklaşık olarak %23'ü ile %29'u arasındaki değerler olarak ölçülmüştür. Buna göre, her iki örnek grubu için de ışınlanmış dut örneklerinin ışınlanmamış olanlarından, normal ortam şartlarında ışınlanmadan sonraki 100. gün ve sonrasında bile rahatlıkla ayırt edilebilmesinin, mümkün olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan örnekler ayrı ayrı değerlendirildiğinde her iki örnekte ilk 30 günde, sinyal şiddetlerindeki azalma miktarlarının her doz değerinde yaklaşık olarak aynı mertebede olduğu, diğer bir deyişle sönüm hızlarının ışınlama dozuna bağlı olmadıkları görülmüştür. Ayrıca, 100 günlük bekleme süresi boyunca her iki örnek için spektroskopik yarımla çarpanı (g) ile sinyallerin hem bireysel anlamda hem de tepeden tepeye toplam çizgi genişliklerinde ( $\Delta H$ ) dikkate değer herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Farklı matematiksel fonksiyonlarla yapılan fit işlemlerinden sonra, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'deki tüm deneysel verilerin, en iyi şekilde iki tane birinci dereceden üstel azalan fonksiyonun toplamı [ $I=I_{01}exp(-k_1t) + I_{02}exp(-k_2t)$ ] olarak ifade edilebileceği bulunmuştur. Bu durum her iki dut örneğinde spektrumların oluşumuna iki farklı radikal türünün katkı getirdiği ve bunların birinci dereceden sönüm kinetiğine uyduklarını göstermiştir. Bu durum literatürde farklı araştırmacılar tarafından gama ışınlarıyla ışınlanmış sakroz örneklerinde karbon atomu merkezli ve oldukça kararlı iki farklı türde serbest radikalin oluşabildiği önerisiyle de uyumaktadır (Gräslund ve Löfroth, 1975; Vanhaelewyn ve diğer., 2000; Nakagawa, Kobukai ve Sato, 2014). Bu matematiksel fonksiyondaki;  $t$ ,  $I$ ,  $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $k_1$  ve  $k_2$  parametreleri sırasıyla, ışınlanmanın bitişinden sonra geçen süreyi, ışınlamadan sonra herhangi bir  $t$  zamanındaki sinyal şiddetini, birinci ve ikinci tür radikallerin ilk günde sinyal şiddetine olan katkılarını ve birinci ve ikinci tür radikallerin reaksiyon hız sabitlerini gösterir. Bu fonksiyon için en küçük kareler yöntemiyle hesaplanan parametre değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te verilmiştir.

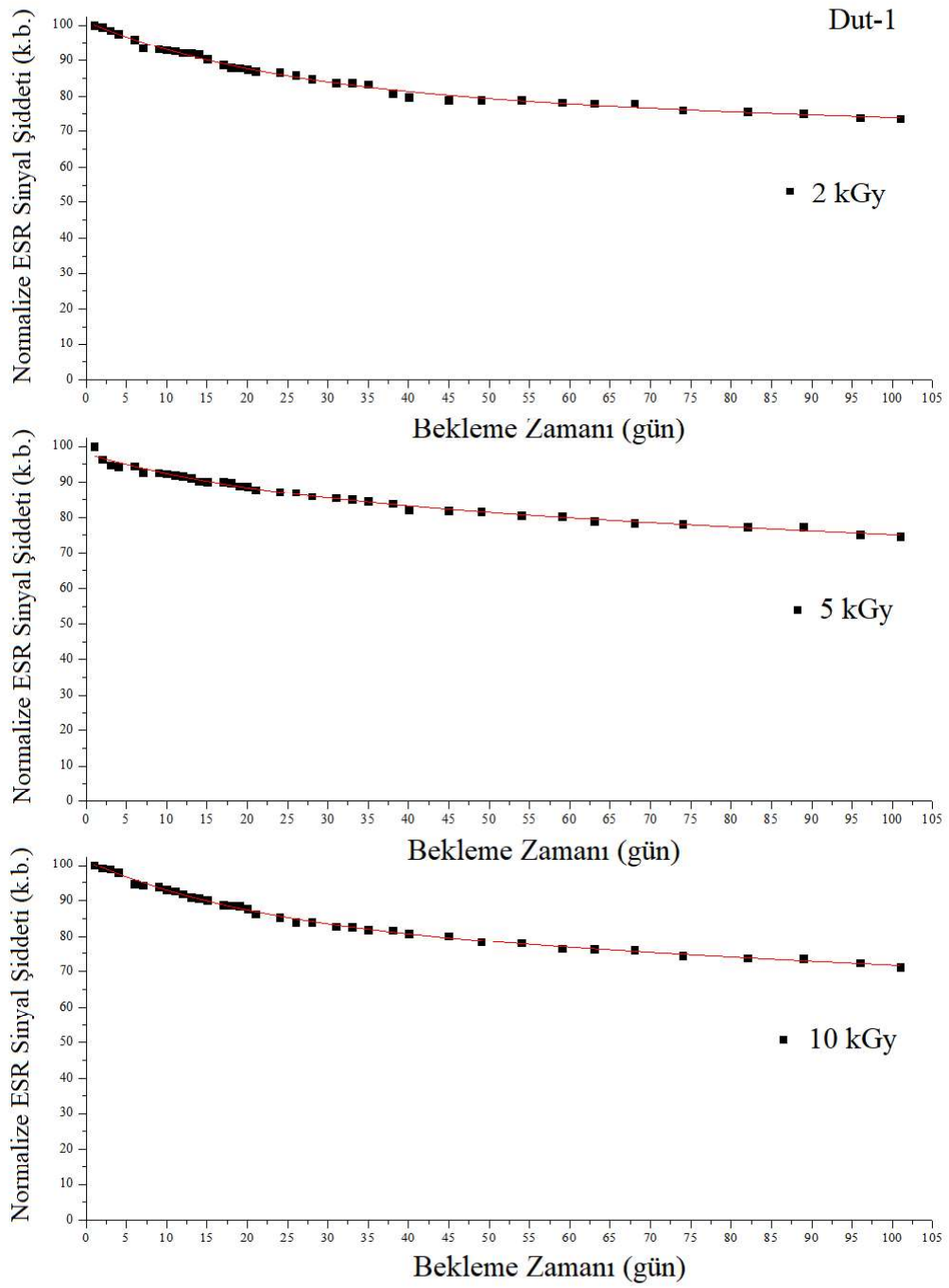
Tablo 4.4 Dut-1 örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında uzun dönem sönüm davranışını karakterize eden matematiksel fonksiyon için parametre değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

Doz	$I_{01}$	$I_{02}$	$k_1$ (gün <sup>-1</sup> )	$k_2$ (gün <sup>-1</sup> )	$r^2$
2 kGy	80,0	20,9	0,00082	0,043	0,9922
5 kGy	85,1	12,9	0,0012	0,043	0,9885
10 kGy	82,2	18,9	0,0014	0,047	0,9966

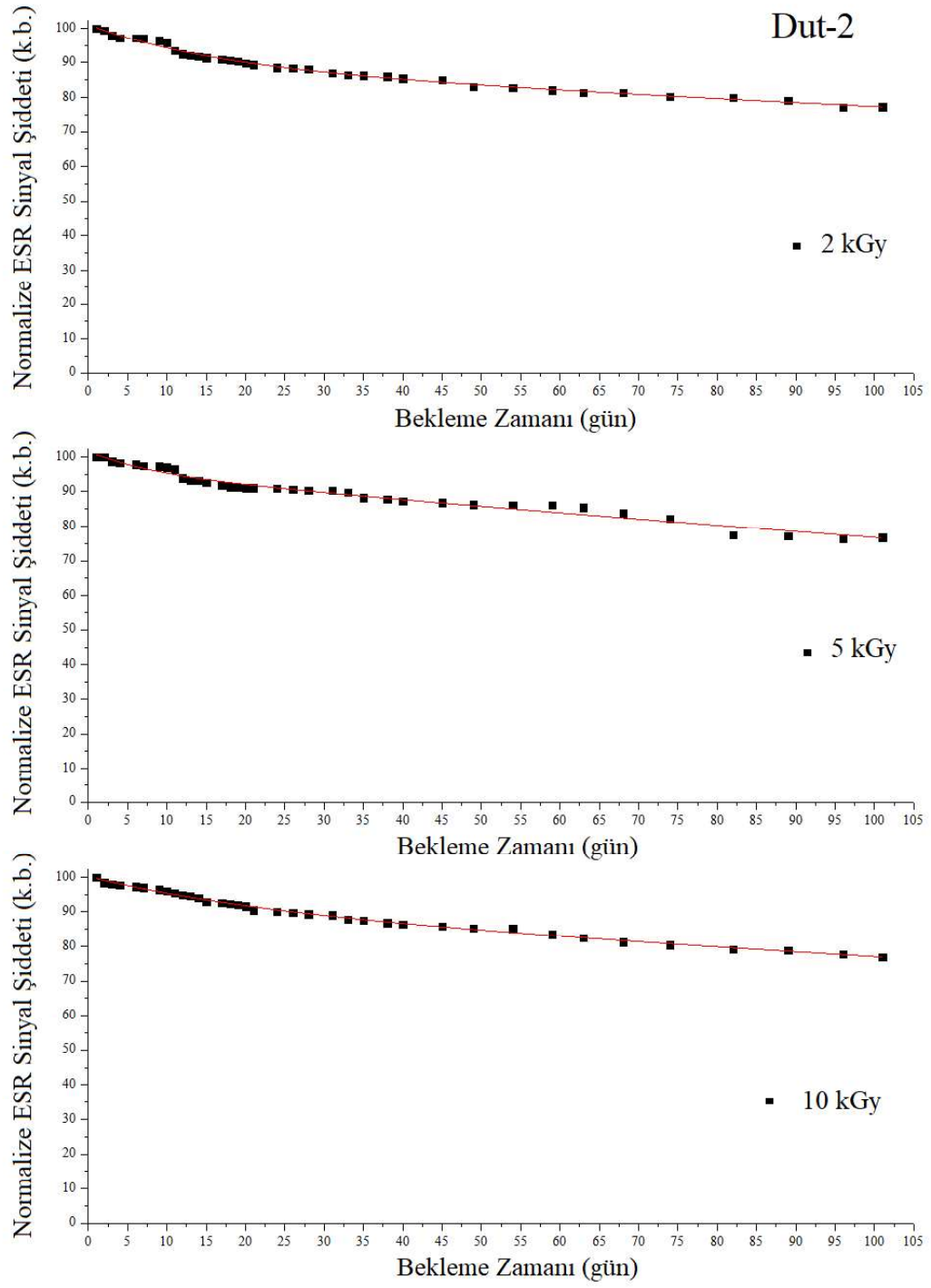
Tablo 4.5 Dut-2 örneklerinde ışınlanama ile oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında uzun dönem sönüm davranışını karakterize eden matematiksel fonksiyon için parametre değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

Doz	$I_{01}$	$I_{02}$	$k_1$ (gün <sup>-1</sup> )	$k_2$ (gün <sup>-1</sup> )	$r^2$
2 kGy	89,1	11,9	0,0014	0,0619	0,9908
5 kGy	95,8	5,8	0,00221	0,12	0,9700
10 kGy	91,4	8,8	0,0017	0,047	0,9951





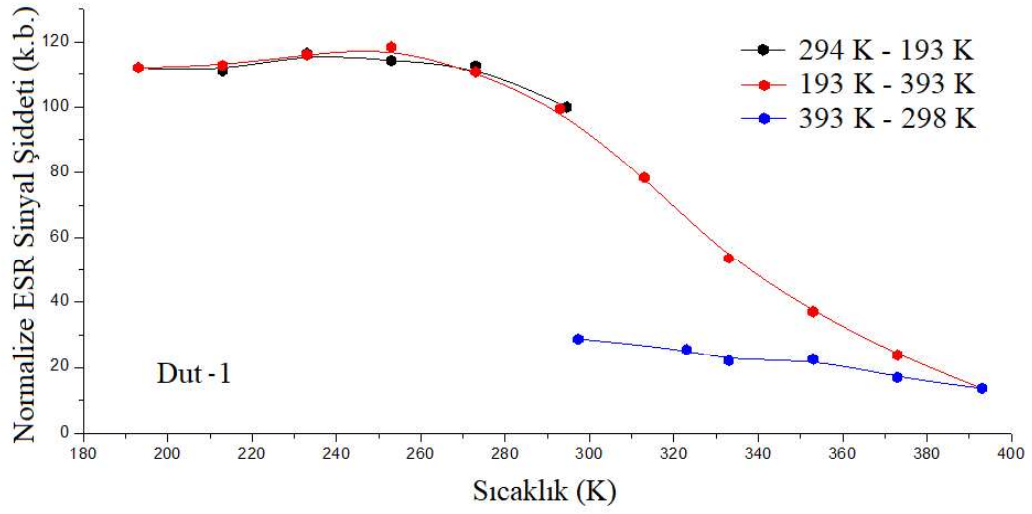
Şekil 4.16 Normal laboratuvar koşullarında bekletilen ve üç farklı gama dozuyla ışınlanmış Dut-1 örneklerinin tepeden tepeye ESR sinyal şiddetlerinin zamana bağlı değişimleri



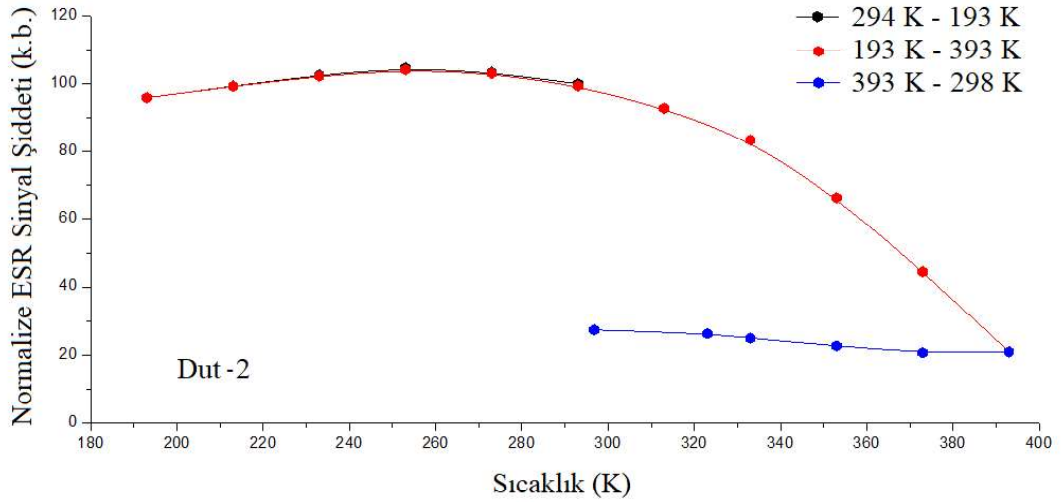
Şekil 4.17 Normal laboratuvar koşullarında bekletilen ve üç farklı gama dozuyla ışınlanmış Dut-2 örneklerinin tepeden tepeye ESR sinyal şiddetlerinin zamana bağlı değişimleri

#### ***4.2.5 Sinyal Şiddetinin Sıcaklık ile Değişimi***

Dut örneklerinde ışınlama etkisi ile oluşan serbest radikal ESR sinyallerinin sıcaklığa bağlı değişimleri 10 kGy ışınlanmış örnekler kullanılarak 193-393 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Bu deneylerde, JEOL Jes-Fa 300 X-band ESR spektrometresi ile ona entegre JEOL ES-DVT4 dijital sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. Bu sistem sayesinde spektrometre kavitesi içindeki örneklerin pozisyonları değiştirilmeden ısıtma ve soğutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Dut-1 ve Dut-2 örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyal şiddetlerinin (I) sıcaklık ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir. Her iki şekilden görüldüğü gibi, örneklerin oda sıcaklığından (294 K) başlayarak 193 K’e kadar soğutulması ile sinyal şiddetlerinde yaklaşık 250 K’e kadar önce hafif bir artıştan sonra 193 K’e kadar sabit kalma durumu gözlenmiş, 193 K’den tekrar oda sıcaklığına ısıtma işlemiyle sinyal şiddetlerinin tersinir bir yol izleyerek oda sıcaklığındaki değerlerine ulaştıkları görülmektedir. Sinyal şiddetlerinde oda sıcaklığından düşük sıcaklıklara doğru gidilirken gözlenen hafif artışlar serbest radikallerin birbirleriyle ve çevreleriyle olan etkileşmelerinin bir miktar azalmış olmasıyla açıklanabilir. Oda sıcaklığından itibaren yüksek sıcaklıklara doğru ısıtma işlemine devam edildiğinde ESR sinyal şiddetlerinin Curie yasasına uygun bir şekilde tersinmez bir biçimde azalmaya başladığı ve 393 K’de sinyal şiddetlerinin en düşük değerlerine ulaştığı görülmüştür. Bir başka deyişle, ısıtma sıcaklığının artması, ışınlama sonucu oluşan serbest radikallerin sönmelenmesine yol açmıştır. Yüksek sıcaklıktan (393 K) tekrar oda sıcaklığına dönülmesi ile sinyal şiddetlerinin çok hafif artış göstermelerine rağmen oda sıcaklığındaki başlangıç değerlerine ulaşamadıkları görülmüştür. Tüm bu soğutma – ısıtma – soğutma çevrimi süresince, her iki örnek spektrumlarındaki sinyallerin bireysel genişlikleri ile toplam spektrum genişliklerinde ( $\Delta H$ ) ve sinyallerin spektroskopik yarıлма çarpanı (g) değerlerinde sıcaklığa bağlı kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.18 Işınlanmış Dut-1 örneklerinde gama ışınlaması ile oluşan ESR sinyal şiddetinin 193-393 K aralığında sıcaklıkla değişimi

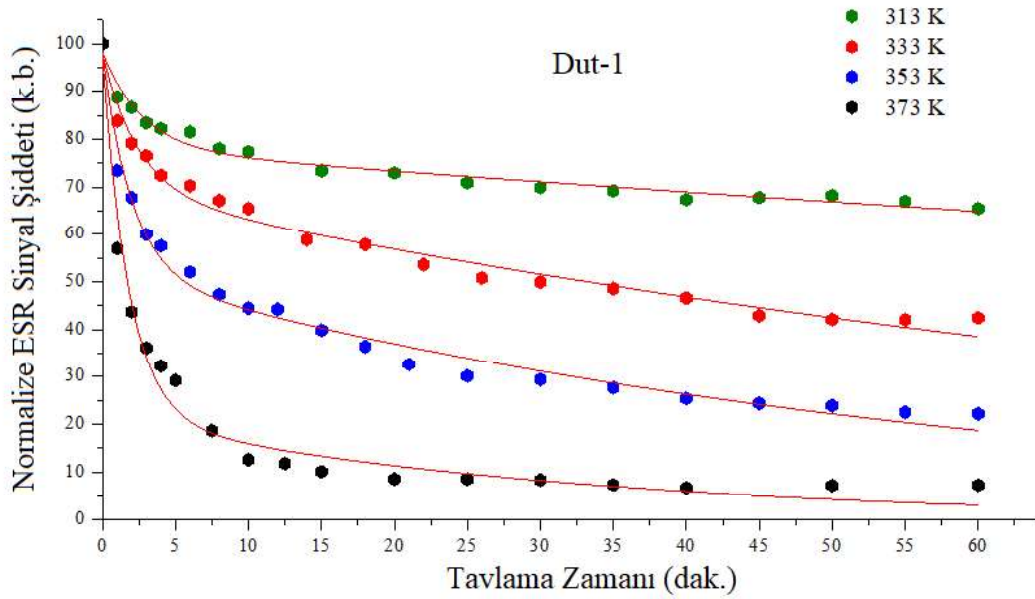


Şekil 4.19 Işınlanmış Dut-2 örneklerinde gama ışınlaması ile oluşan ESR sinyal şiddetinin 193-393 K aralığında sıcaklıkla değişimi

#### 4.2.6 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama

Bir serbest radikalin sönüm hızı onun kararlılığına, çevresine ve içinde bulunduğu ortamın sıcaklığına bağlıdır. Spektruma katkı getiren serbest radikallerin kinetik özelliklerinin ve aktivasyon enerjilerinin belirlenebilmesi amacıyla, 8 kGy gama dozu ile ışınlanmış Dut-1 örnekleri yüksek sıcaklıklardaki su banyolarında değişik

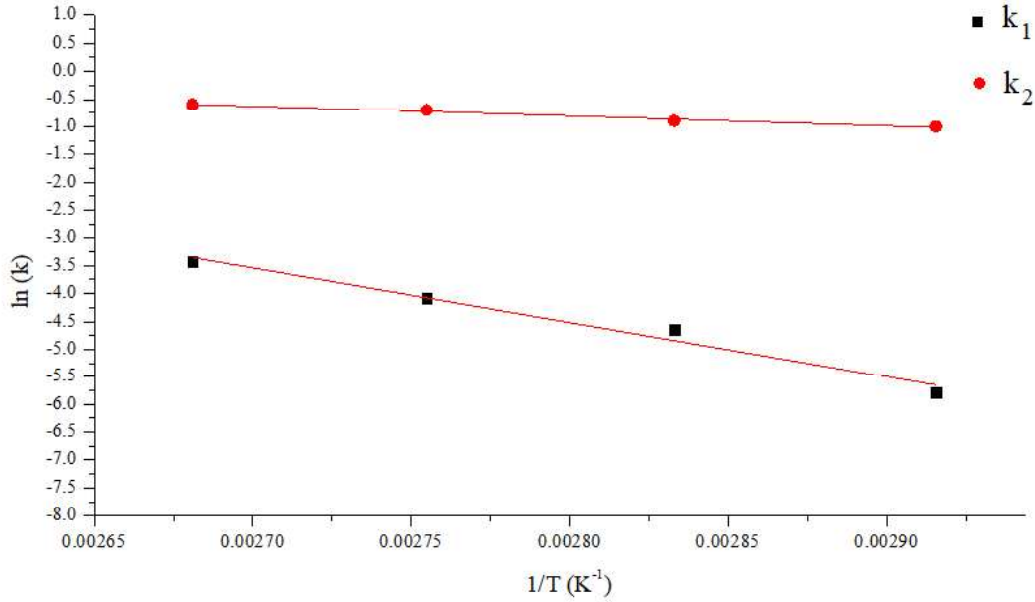
sürelerle tavlandıktan sonra ortam sıcaklığında bekletilmiş ve ardından ortam sıcaklığında ESR spektrumları kaydedilmiştir. Tavlama işlemleri 313K, 333K, 353K ve 373K sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Örnekler için elde edilen tavlama deneyi bulguları Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi artan tavlama sıcaklığıyla sinyal şiddetinin (I) sönüm hızı artmıştır. Sinyal şiddetlerinin sabit sıcaklıkta tavlama zamanıyla değişimini en iyi şekilde betimleyen matematiksel fonksiyonun ne olabileceği araştırılarak bu değişimleri en iyi betimleyen fonksiyonun oda sıcaklığı sönüm incelemesinde olduğu gibi birinci dereceden üstel azalan iki fonksiyonun toplamı biçiminde olduğu belirlenmiştir. Bu matematiksel fonksiyonun kullanımıyla elde edilen ve sürekli çizgilerle gösterilen izotermeler ile deneysel veriler arasındaki uyumun da oldukça iyi olduğu görülmektedir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 8 kGy ışınlanmış Dut-1 örnekleri kullanılarak ölçülen sinyal şiddetlerinin dört farklı sıcaklıkta tavlama zamanına bağlı değişimleri (Burada semboller deneysel olarak ölçülen şiddet değerlerini, sürekli çizgiler ise bu deneysel verilerle uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.)

Yüksek sıcaklıkta tavlama deneylerinde Şekil 4.20’deki izotermelerden hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerleri ( $k_1$ ,  $k_2$ ) kullanılarak  $\ln(k)-1/T$  grafikleri çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21’de verilmiştir. Bu doğruların eğimlerinden spektruma katkı yapan serbest radikallerin aktivasyon enerjileri  $E_1=81,5\pm 8,8$  kJ/mol ve  $E_2=15,0\pm 1,5$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Buna göre oda sıcaklığı sönüm

davranışlarında yaklaşık ilk 20 günde (Şekil 4.16) ve yüksek sıcaklık tavlama deneylerinde yaklaşık ilk 10 dakikalık süreçlerdeki (Şekil 4.20) hızlı sönümlenmelerin ağırlıklı olarak düşük aktivasyon enerjisine sahip serbest radikallerden kaynaklandığı söylenebilir.

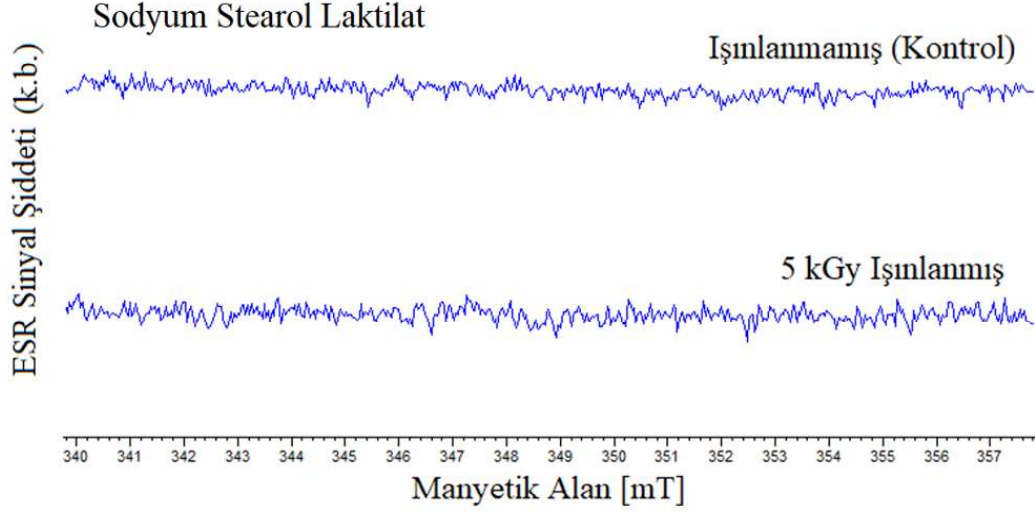


Şekil 4.21 Dut-1 örneklerinde ışınım etkisi ile oluşan ESR sinyali için reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi

### 4.3 Kuru Maya Örnekleri ile İlgili Bulgular

Kuru maya örnekleri ile ilgili deneysel çalışmalara başlamadan önce, üretici firma tarafından maya paketlerinin içerisinde bulunduğu belirtilen ve bir gıda katkı maddesi olan *Sodyum Stearol Laktilat* (SSL) emülgatörünün saf formu ışınlanarak oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Işınlanmamış (kontrol) ve 5 kGy gama ışınlama dozu ile ışınlanmış saf SSL'nin oda sıcaklığında alınan ESR spektrumları Şekil 4.22'de verilmiştir. Buna göre ışınlanmamış örnekte dikkate değer bir ESR sinyali gözlenmemesiyle birlikte ışınlanmış saf SSL katkı maddesine ait ESR spektrumunda da herhangi bir ESR sinyali gözlenmemiştir. Bu nedenle ışınlanmış kuru maya örneklerine ait ESR spektrumlarına katkı maddesi kaynaklı bir sinyal katkısının olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu gözlemler kuru maya örneklerinden

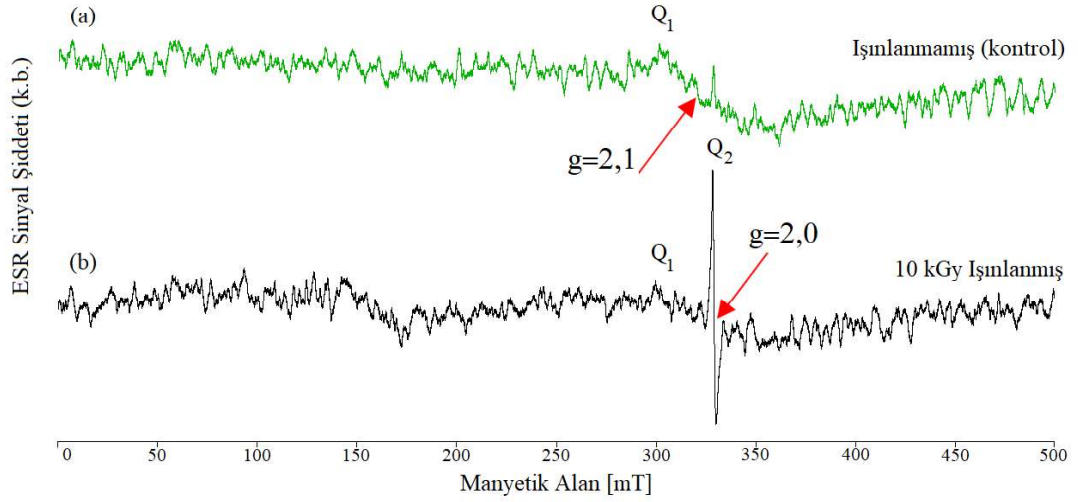
gama ışınlaması sonucunda elde edilen ESR sinyallerinin, ışınlama işlemi sonucunda mayanın kendi organik yapısında oluşan serbest radikal sinyallerinin toplamından kaynaklandığı biçiminde yorumlanmıştır.



Şekil 4.22 Işınlanmamış (kontrol) ve 5 kGy gama dozu ile ışınlanmış Sodyum Stearol Laktilat (SSL) katkı maddesinin ESR spektrumları

#### 4.3.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları

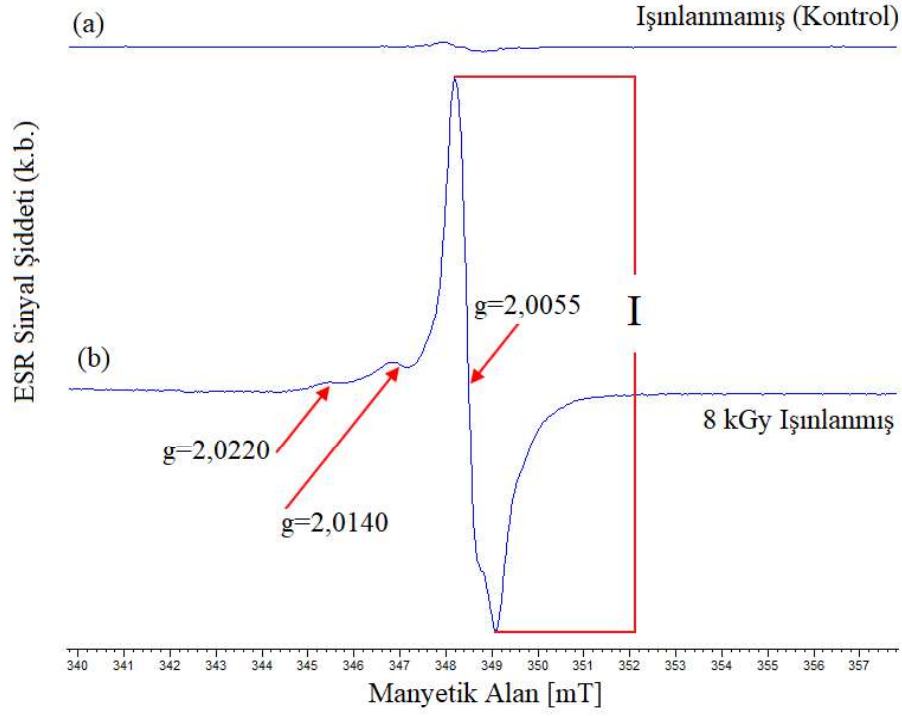
500 mT manyetik alan tarama aralığı için ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış kuru maya örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumları Şekil 4.23'te verilmiştir. Buna göre ışınlanmamış kontrol örneklerinin sadece zayıf ve geniş ( $\Delta H_{pp}=55$  mT)  $Q_1$  sinyalini, ışınlanmış olanlarının ise bu sinyale ilave olarak daha şiddetli ve daha dar ( $\Delta H_{pp}=0,9$  mT) olan serbest radikal kaynaklı başka bir  $Q_2$  sinyalini içerdiği görülmektedir. Bu sinyallerden ilki olan  $Q_1$ , iğde örneklerinin ESR spektrumlarında da görülen ve spektroskopik yarıлма çarpanı  $g=2,1$  olarak ölçülen  $S_2$  sinyali ( $Fe^{3+}$ ) ile aynıdır. Safsızlık iyonu kaynaklı  $Q_1$  sinyalinin tersine,  $Q_2$  sinyalinin radyasyona karşı duyarlı olduğu ve artan ışınlama dozu ile şiddetinin belirgin bir biçimde arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.23b).



Şekil 4.23 a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) 10 kGy ışınlanmış kuru maya örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 500 mT.)

Gama radyasyonu ile şiddeti artan  $Q_2$  sinyalini daha iyi analiz edebilmek için manyetik alan tarama aralığı 18 mT değerine daraltılmış ve ayrıca temel çizgi (baseline) kaymasını önlemek için, “*Simfonia*” programı yardımıyla safsızlık iyonu kaynaklı  $Q_1$  sinyali her bir deneysel ESR spektrumundan çıkartılmıştır. Spektroskopik yarımla çarpanı  $g=2,0055$  olan  $Q_2$  sinyalinin manyetik alan tarama aralığı 18 mT’ya ayarlanarak kaydedilen ESR spektrumları Şekil 4.24’te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ışınlanmamış kuru maya örneklerinin ESR spektrumları dikkate değer bir rezonans sinyali içermezken, ışınlanmış örneklerin ışınlamayı karakterize eden belirgin rezonans sinyalleri içerdiği gözlenmiştir. Bu sonuç ışınlanmış kuru maya örneklerinin ışınlamaya özgü sinyaller içerdiği, diğer bir deyişle ışınlanmış kuru maya örneklerinin teşhisinde ESR tekniğinin rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir. Kuru maya örneklerinde ışınlamaya duyarlı ve ışınlamayı teşhise imkân veren  $Q_2$  sinyal şiddetinin (I), mikrodalga gücüne, soğurulan doza, sıcaklığa ve zamana bağlı değişimlerini incelemek için yukarıda sözü edilen fark spektrumları kullanılmıştır.





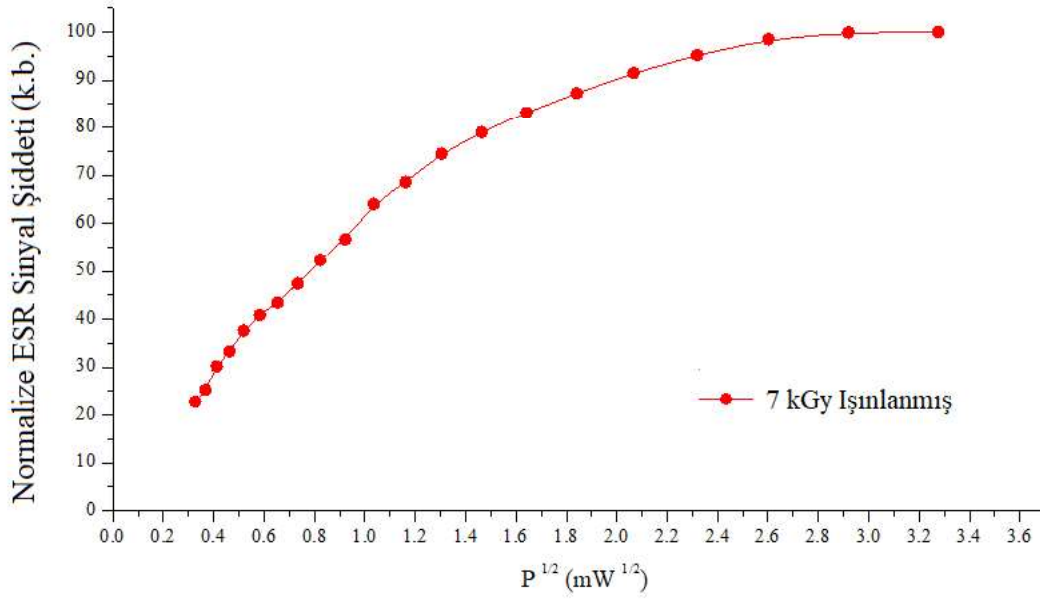
Şekil 4.24 a) Işınlanmamış (kontrol) b) 8 kGy ışınlanmış kuru maya örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Manyetik alan tarama aralığı 18 mT)

Şekil 4.24b’de görüldüğü gibi ışınlamayla,  $g=2,0055$ ’teki sinyalin şiddetinin dikkate değer bir şekilde arttığı ve bu sinyalin düşük manyetik alan taraflarında  $g=2,0140$  ve  $g=2,0220$  spektroskopik yarıma çarpanı değerlerine sahip ilave iki sinyalin oluştuğu gözlenmiştir.  $Q_2$  sinyaline ek olarak düşük alan tarafındaki bu zayıf şiddetli sinyallerin varlığı, ışınlanmış kuru maya örneklerinin teşhisinde kullanılabilir ışınlamaya özgü sinyaller olduğu biçiminde yorumlanmıştır.

#### 4.3.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı

7 kGy gama dozu ile ışınlanmış kuru maya örneklerinin spektroskopik yarıma çarpanı  $g=2,0055$  olan ESR sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücüne bağlı davranışları 0,1 ve 10 mW güç değerleri arasında oda sıcaklığında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak, uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne karşılık

ölçülen sinyal şiddetlerindeki değişimler Şekil 4.25'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 7 kGy ışınlanmış örneklerin ESR sinyal şiddeti ( $Q_2$ ) yaklaşık 10 mW'lık bir mikrodalga gücünde doyuma gitme eğilimi göstermektedir. Bu bulgular temel alındığında sinyalin mikrodalga doyum bölgesinden uzak kalabilmesi adına, kuru maya örnekleri ile bundan sonra gerçekleştirilecek deneylerde mikrodalga gücü 1 mW olarak benimsenmiştir. Modülasyon alanının genliği de 0,1 mT olarak seçilmiştir.

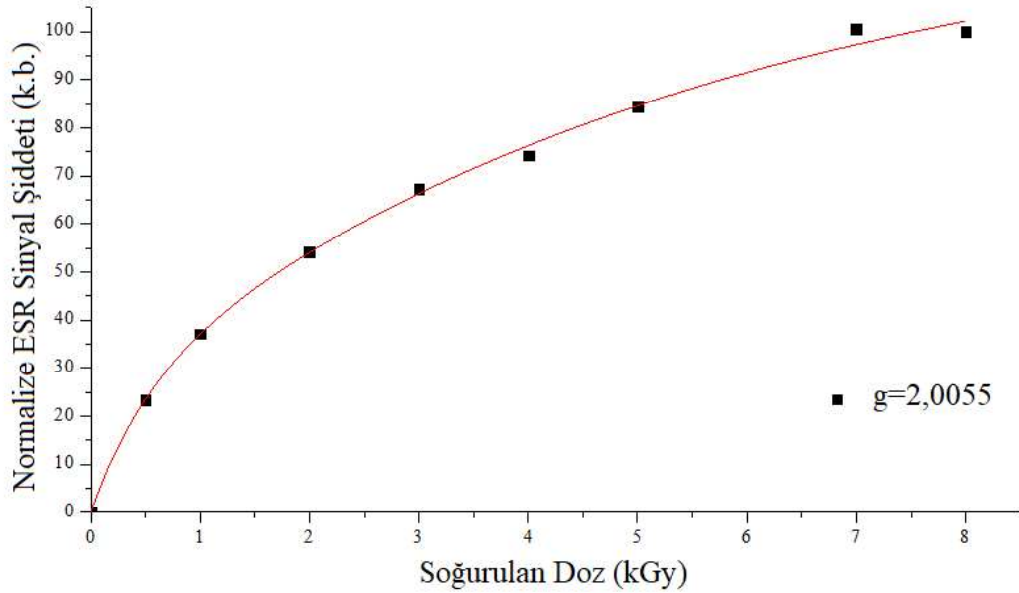


Şekil 4.25 7 kGy gama dozuyla ışınlanmış örneklerin ESR sinyal şiddetlerinin ( $g=2,0055$ ) oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri

### 4.3.3 Doz – Cevap Eğrisi

0,5-8 kGy doz aralığında gama radyasyonu ile ışınlanan kuru maya örneklerinin ESR spektrumları 1 mW mikrodalga gücünde kaydedilerek doz-cevap eğrileri oluşturulmuştur. Işınlama sonucunda oluşan ve spektroskopik yarımla çarpanı  $g=2,0055$  ( $Q_2$ ) olarak ölçülen rezonans sinyalinin şiddet değerlerinin gama ışınlama dozuna bağlı değişimi Şekil 4.26'da verilmiştir. Deneysel olarak ölçülen sinyal şiddeti verilerinin ışınlama dozuna bağlılığının en iyi şekilde doygunluğa giden iki üstel fonksiyonun toplamı olarak verilen  $I = I_{s_1} (1 - \exp(-c_1 * D)) + I_{s_2} (1 -$

$\exp(-c_2 * D)$ ) biçimindeki bir matematiksel fonksiyon ile tasvir edilebileceği belirlenmiştir. Bu fonksiyonda  $I$ ,  $I_{s1}$  ve  $I_{s2}$  terimleri sırasıyla, herhangi bir doz değerindeki normalize sinyal şiddeti ve doyum anında toplam spektruma katkı veren sinyal bileşenlerinin maksimum şiddet değerleridir,  $c_1$ ,  $c_2$  ve  $D$  ise sırasıyla, birim gama dozu başına radikal oluşturma verimliliklerini ( $c_1$ ,  $c_2$ ) ve uygulanan gama radyasyon dozunu ifade etmektedir. Bu fonksiyon kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayısı için elde edilen değerler Tablo 4.6’da verilmiştir. Bu parametre değerleri kullanılarak hesaplanan teorik doz-cevap eğrisi de Şekil 4.26’da sürekli çizgi ile gösterilmiştir. Bu şekilde yararlanılarak, radyasyona maruz kalan kuru maya örneklerinin ne miktarda radyasyon soğurduğu belirlenebilir.



Şekil 4.26 Işınlanmış kuru maya örneklerinde  $g=2,0055$  bölgesinde oluşan ESR sinyal şiddetinin soğurulan gama dozu ile değişimi (Burada semboller deneysel verileri, sürekli çizgi ise teorik olarak çizilen fonksiyonu göstermektedir.)

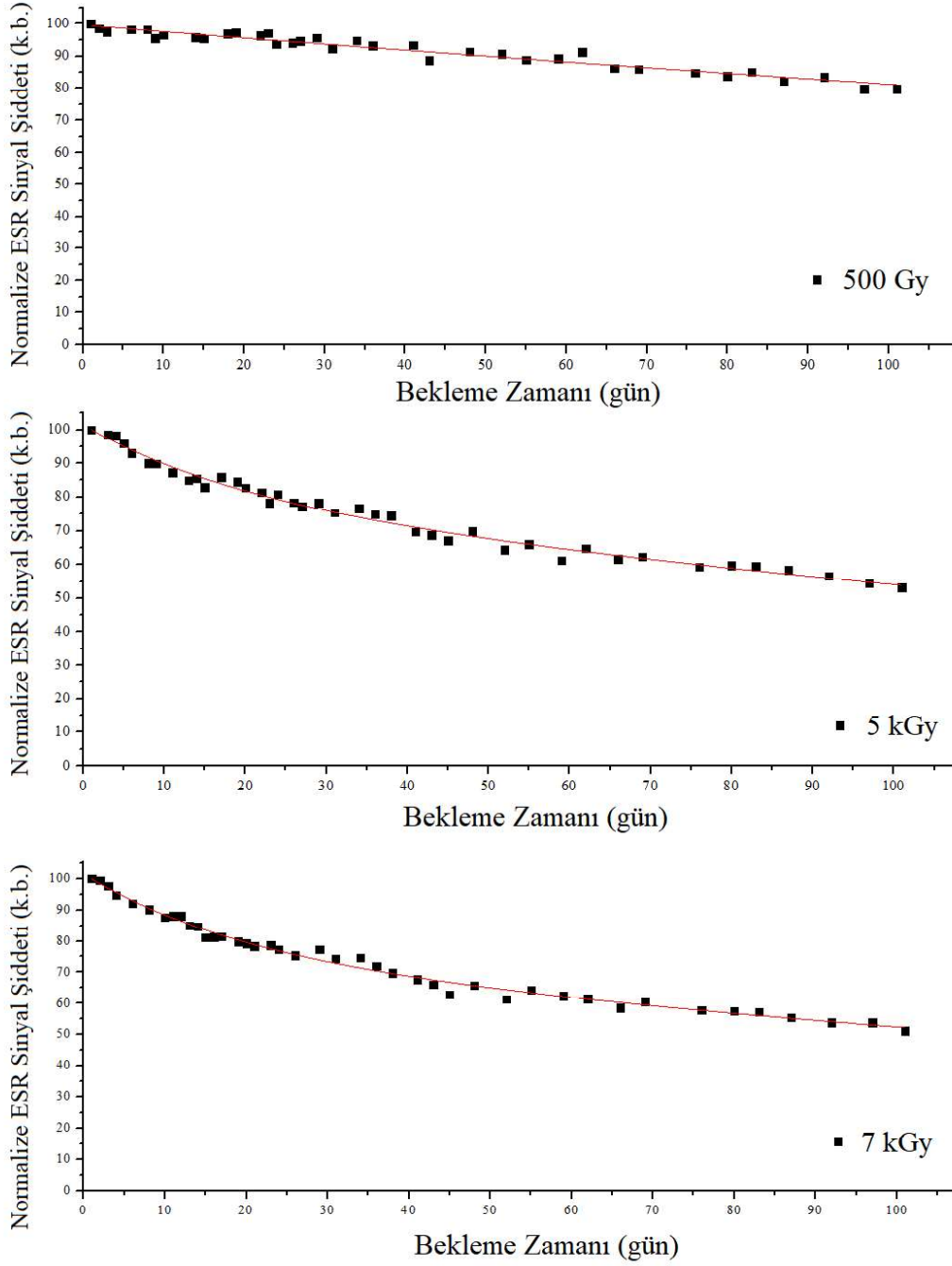
Tablo 4.6 Kuru maya örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin doz-cevap eğrisini karakterize eden matematiksel fonksiyona ait parametrelerin sayısal değerleri

Korelasyon katsayısı ( $r^2$ )	$I_{s1}$	$I_{s2}$	$c_1$ ( $kGy^{-1}$ )	$c_2$ ( $kGy^{-1}$ )
0,9966	103,53	23,30	0,18	1,96

#### 4.3.4 Sinyal şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı

Çalışmanın bu kesiminde, ışınlanmış kuru maya örneklerinde gama ışınlamasıyla oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığındaki kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla, 500 Gy, 5 kGy ve 7 kGy doz değerlerinde ışınlanmış kuru maya örnekleri kullanılmıştır. Bunun için, spektrometrenin çalışma koşullarında ve örneklerin kavite içerisindeki konumlarında herhangi bir değişiklik yapılmadan yaklaşık 100 gün boyunca normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık %35 ± 4 bağıl nem, 20 ± 2 °C sıcaklık ve normal atmosferik basınç) belirli zaman aralıklarında örneklerin ESR spektrumları kaydedilmiştir. Farklı doz değerlerinde ışınlanan örneklerin kaydedilen sinyal şiddeti değerlerinin zaman ile değişimleri Şekil 4.27’de verilmiştir.

Şekillerden de görüldüğü gibi, 100 günlük bekleme süresinin sonunda 5 ve 7 kGy doz ile ışınlanmış örneklerin ESR sinyal şiddetleri %50 mertebesinde azalırken, 500 Gy ışınlanmış örneklerin ESR sinyal şiddeti ilk gün ki değerinden sadece %20 kadar daha azdır. Bu durum sönümlenme hızının gama dozuna bağlı olduğunu ve artan gama dozu ile sönümlenme hızının arttığını göstermektedir. Diğer taraftan, Şekil 4.27’de gösterilen ve 500 Gy doz ile ışınlanmış örneklerin ESR sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığında zamana bağlı değişimlerini en iyi şekilde birince dereceden üstel azalan bir matematiksel fonksiyonla ( $I=I_{01}exp(-k_1*t)$ ) tarif edebiliyorken, 5 ve 7 kGy doz değerlerinde ışınlanmış örneklerde aynı davranış en iyi şekilde iki tane birinci dereceden üstel azalan fonksiyonun toplamı ( $I=I_{01}exp(-k_1*t)+I_{02}exp(-k_2*t)$ ) biçimindeki bir matematiksel fonksiyonla ifade edilebilmiştir. Bu sonuç, 5 ve 7 kGy gibi yüksek dozlarda gözlenen ESR sinyallerini oluşturan serbest radikallerden birinin belirli bir eşik doz değerine kadar yeterli miktarda oluşmadığı biçiminde yorumlanmıştır. Yukarıda sözü edilen fonksiyonlarda  $I$ ,  $I_{01}$  ve  $I_{02}$  terimleri sırasıyla, herhangi bir  $t$  zamanındaki sinyal şiddetini ve ilk gün ki sinyal şiddetlerini,  $t$ ,  $k_1$  ve  $k_2$  terimleri de sırasıyla, ışınlamanın bitmesinden sonra geçen süreyi ve reaksiyon hız sabitlerini göstermektedir. Matematiksel fonksiyonlar için en küçük kareler yöntemiyle elde edilen parametre değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları Tablo 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.27 Laboratuvar koşullarında bekletilen ve üç farklı dozda ışınlanan kuru maya örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyali ( $g=2,0055$ ) şiddetlerinin zamana bağlı değişimleri

Bu sonuçlara göre 500 Gy dozla ışınlanmış örneklerin ESR spektrumlarına ağırlıklı olarak birinci dereceden sönüm davranışı gösteren ve reaksiyon hız sabiti  $k_1=0,0020 \text{ gün}^{-1}$  olan tek bir radikalin katkı getirdiği, 5 ve 7 kGy dozlarda ışınlanmış

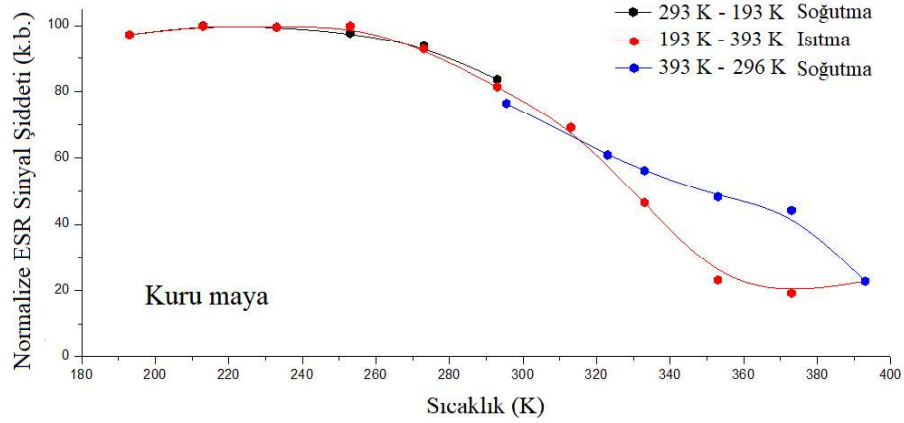
örneklerin ESR spektrumlarına reaksiyon hız sabitleri sırasıyla ( $k_1=0,0041 \text{ gün}^{-1}$  ve  $k_2=0,053 \text{ gün}^{-1}$ ) ve ( $k_1=0,0038 \text{ gün}^{-1}$  ve  $k_2=0,052 \text{ gün}^{-1}$ ) olan farklı reaksiyon hız sabitlerine sahip iki radikalin katkı getirdiği, bunların da birinci dereceden sönüm davranışları gösterdikleri belirlenmiştir. Çalışılan 100 günlük dönemde, sinyalin spektroskopik yarıma çarpanı ( $g$ ) ve pikten pike genişlik ( $\Delta H_{pp}$ ) değerlerinin zamanla dikkate değer biçimde değişmedikleri gözlenmiştir.

Tablo 4.7 Kuru maya örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında uzun dönem sönüm davranışını karakterize eden matematiksel fonksiyonlara ait parametreler ve korelasyon (uyum) katsayıları

Doz	$I_{01}$	$I_{02}$	$k_1 (\text{gün}^{-1})$	$k_2 (\text{gün}^{-1})$	Korelasyon katsayısı ( $r^2$ )
500 Gy	99,61	-	0,0020	-	0,9411
5 kGy	81,39	20,01	0,0041	0,053	0,9850
7 kGy	76,50	24,95	0,0038	0,052	0,9889

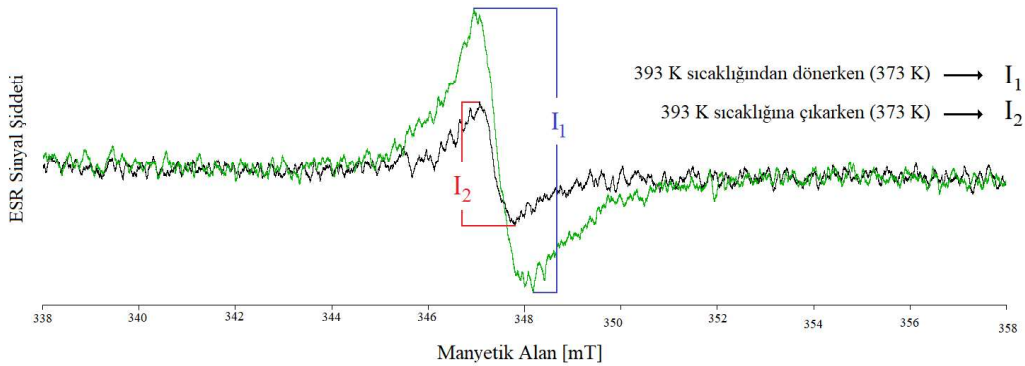
#### 4.3.5 Sinyal Şiddetinin Sıcaklık ile Değişimi

Spektroskopik yarıma çarpanı  $g=2,0055$  olarak ölçülen ESR sinyal bileşeninin sıcaklık ile nasıl bir değişim gösterdiğini gözlemleyebilmek için, 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış kuru maya örnekleri soğutma, ısıtma ve tekrar soğutma yöntemi ile 193-393 K sıcaklık aralığında incelendi. Örnek sıcaklığı önce oda sıcaklığından (293 K) başlanarak yaklaşık 20 K sıcaklık adımlarıyla 193 K'e kadar düşürülmüş ve daha sonra yeniden aynı adımlarla oda sıcaklığına kadar arttırılmıştır. Daha sonra sıcaklık oda sıcaklığından yaklaşık 20 K adımlarla 393 K'e kadar arttırılıp yine aynı adımlarla oda sıcaklığına düşürülmüştür. Bu ısıtma çevrimi boyunca ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyal şiddetinin ( $Q_2$ ) sıcaklık ile değişimi Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28 10 kGy gama dozu ile ışınlanmış kuru maya örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyal ( $g=2,0055$ ) şiddetinin sıcaklık ile değişimi

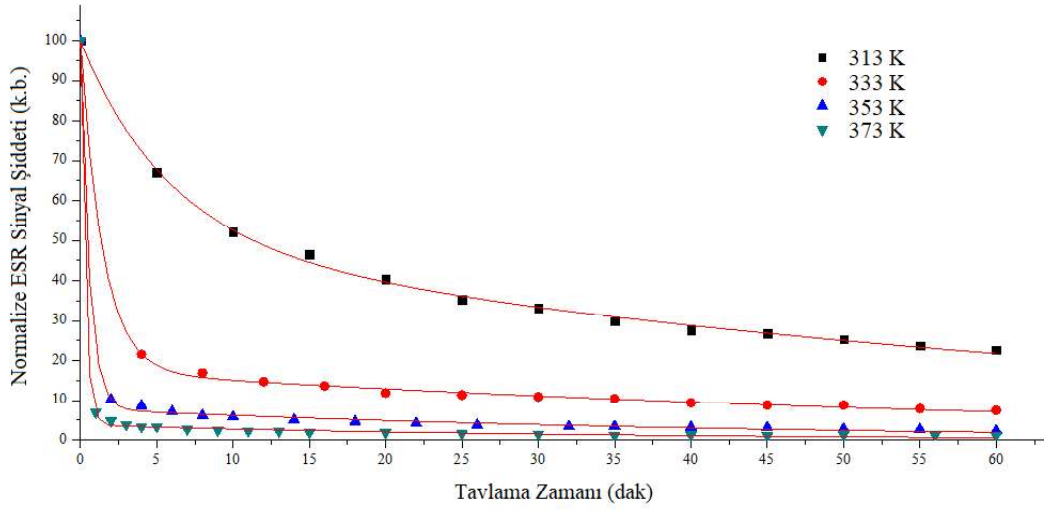
Şekilde görüldüğü gibi, ESR sinyali oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda geri dönüşümlü (tersinir) bir davranış sergilerken, oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda radikal sönümü nedeniyle tersinmez bir davranış sergilemektedir. Burada sıcaklığın 393 K'den tekrar oda sıcaklığına doğru azaltılmasıyla sinyal şiddetinde gözlenen artışın, ısıl etkiyle örneklerin organik yapısındaki kimyasal bağların kırılması sonucunda serbest radikallerin olduğu biçiminde yorumlanmıştır. Bu değişimin daha net olarak görülebilmesi için 373 K sıcaklığında kaydedilen iki sinyal (birisi 393 K sıcaklık değerine çıkılırken ve diğeri bu sıcaklıktan dönerken) Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, 393K'den dönülürken elde edilen sinyal şiddeti ( $I_1$ ) 393 K'e çıkılırken elde edilenden ( $I_2$ ) daha fazla olmuştur.



Şekil 4.29 Kuru maya örneklerinin 373 K sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumları ( $I_1$ : yüksek sıcaklıktan dönülürken ve  $I_2$ 'de yüksek sıcaklığa çıkılırken elde edilen tepeden tepeye ESR sinyal şiddetlerini göstermektedir.)

#### 4.3.6 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama

Kuru maya örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin yüksek sıcaklıklardaki kinetik özelliklerinin incelenmesi için tavlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için, bir önceki bölümde incelenen ve sıcaklığa bağlı olarak sinyal şiddetinin azalma gösterdiği fakat ısı yolla oluşan radikallerin henüz oluşmaya başlamadığı sıcaklık bölgesinden (293 – 373 K sıcaklık aralığında) dört farklı sıcaklık değeri seçilmiştir. Standart ESR tüplerine yerleştirilen 7 kGy ışınlanmış kuru maya örnekleri, 313, 333, 353 ve 373 K sıcaklık değerlerindeki su banyolarında 1 ila 60 dakika zaman aralıklarında bekletilerek ışınlama ile oluşan serbest radikallerin sönüm kinetikleri incelenmiştir. Örnekler su banyosundaki ısıtma işlemlerinden sonra normal ortam sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Farklı tavlama sıcaklıklarında  $g=2,0055$ 'te konumlanmış olan ESR sinyal şiddetinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.30'da verilmiştir.

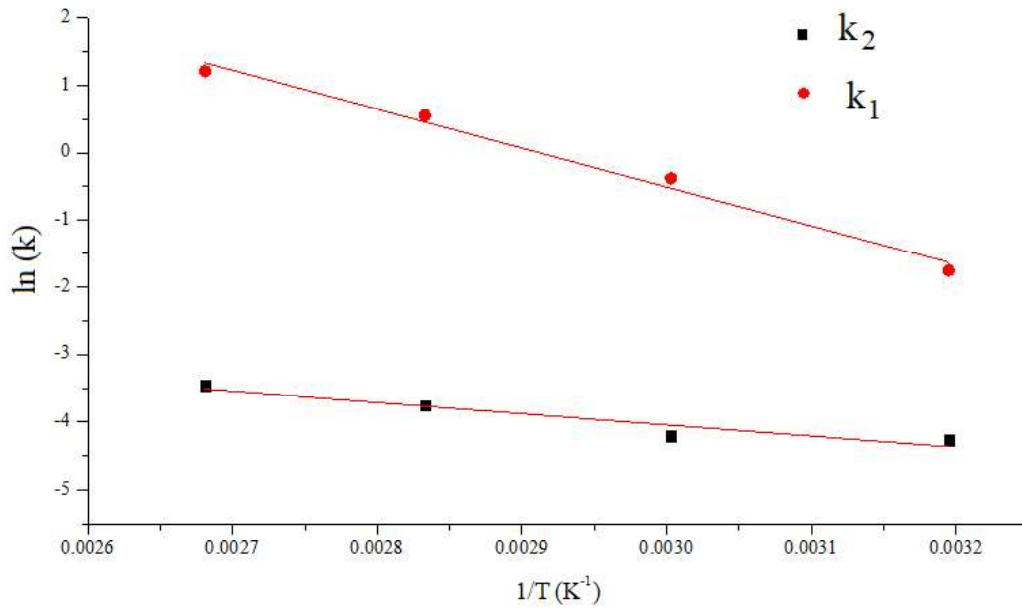


Şekil 4.30 7 kGy gama dozu ile ışınlanmış kuru maya örneklerinin ESR sinyal ( $g=2,0055$ ) şiddeti değerlerinin farklı sıcaklıklarda tavlama zamanına bağlı değişimleri (Semboller ve sürekli çizgiler sırasıyla, deneysel verileri ve onlarla uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.)

Şekilden görüldüğü gibi sinyal şiddeti sabit sıcaklıklarda tavlama zamanı ile eğrisel olarak azalmakla birlikte artan sıcaklık değerleriyle sinyalin sönüm hızı da



belirgin bir şekilde artmıştır. Farklı fonksiyonlarla yapılan denemeler sonucunda Şekil 4.30'daki izotermilerin en uyumlu şekilde iki tane birinci dereceden üstel azalan matematiksel fonksiyonun ( $I=I_{01}exp(-k_1*t) + I_{02}exp(-k_2*t)$ ) toplamı olarak ifade edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Buna göre ışınlama sonucunda oluşan ve spektruma katkı getiren iki farklı türdeki serbest radikalın birinci dereceden kinetiğe uygun olarak birisi daha yavaş ( $k_1=0,014-0,031 \text{ gün}^{-1}$ ) ve diğeri hızlı ( $k_2=0,17-3,36 \text{ gün}^{-1}$ ) seyreden farklı iki reaksiyon basamağı ile sönmüldükleri görülmüştür. Bu matematiksel fonksiyon yardımıyla spektruma katkı getiren serbest radikallere ait reaksiyon hız sabitleri ( $k_1, k_2$ ) hesaplanmış ve bu reaksiyon hız sabitleri kullanılarak elde edilen teorik izoterm Şekil 4.30'da sürekli çizgilerle gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sembollerle gösterilen deneysel verilerle teorik izoterm arasındaki uyum oldukça iyidir. Burada tavlama çalışmaları boyunca sinyalin pikten pike genişliği ( $\Delta H_{pp}$ ) ile spektroskopik yarılma çarpanı ( $g$ ) değerlerinde dikkate değer bir değişimin olmadığını da belirtmek gerekmektedir.



Şekil 4.31 Kuru maya örneklerinde, spektroskopik yarılma çarpanı  $g=2,0055$  olarak ölçülen ve ışınlama ile oluşan ESR sinyalinin reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklık ile değişimi

Yukarıda yüksek sıcaklıklardaki tavlama çalışmalarından elde edilen reaksiyon hız sabitleri kullanarak oluşturulan Arrhenius eğrileri Şekil 4.31'da verilmiştir. Elde edilen doğruların eğimlerinden kuru maya örneklerinin ESR spektrumundaki

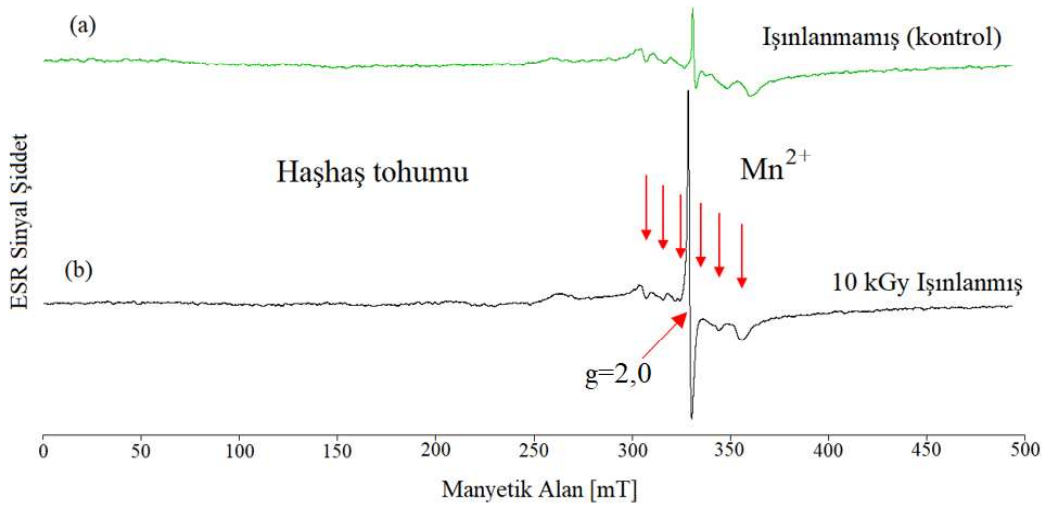
$g=2,0055$  sinyaline katkı yapan serbest radikallerin aktivasyon enerjileri  $E_1=48 \pm 3,1 \text{ kJ/mol}$  ve  $E_2=13,7 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır. Buna göre kuru maya örneklerinde oda sıcaklığındaki uzun dönem sönüm davranışlarında (Şekil 4.27) ışınlamadan hemen sonraki günlerde ve yukarıda değinilen yüksek sıcaklık tavlama deneylerindeki ilk dakikalarda (Şekil 4.30) gözlenen hızlı sönümlenmelerin ağırlıklı olarak aktivasyon enerjisi düşük olan radikallerden kaynaklandığı söylenebilir.

#### 4.4 Haşhaş Örnekleri ile İlgili Bulgular

##### 4.4.1 Işınlanmamış (Kontrol) ve Işınlanmış Örneklerin Spektrumları

Tez kapsamında incelenen gıda örneklerinden sonuncusu haşhaş (*Papaver Somniferum L.*) tohumu örnekleridir. Geniş manyetik alan tarama aralığında (500 mT) ışınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış örneklere ait oda sıcaklığında alınan ESR spektrumları Şekil 4.32'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerin her ikisinin spektrumunda yaklaşık 50 mT'lık bir manyetik alan bölgesine yayılmış ve oklarla gösterilen altı çizgili bir sinyal grubu ile bu sinyal grubunun üçüncü ve dördüncü çizgilerinin arasında  $g=2,0$  civarında şiddetli bir tekli sinyal vardır. Burada gözlenen altılı çizgili sinyal grubu, haşhaş tohumu örneklerinin organik yapısı içerisine safsızlık olarak girmiş çekirdek spini  $I=5/2$  olan  $Mn^{2+}$  iyonlarından kaynaklanmaktadır. Elektronik spini  $S=1/2$  olan çiftlenimsiz elektronun çekirdek spin kuantum sayısı  $I=5/2$  olan çekirdekle aşırı ince yapı etkileşmesi sonucunda altı çizgili ESR spektrumu oluşmaktadır. Şiddeti, artan gama ışınlama dozu ile artış gösteren  $g=2,0$  bölgesindeki tekli sinyal haşhaş tohumu örneklerinde ışınlama etkisi ile oluşan serbest radikallerden kaynaklanmaktadır. Artan gama ışınlama dozu ile  $Mn^{2+}$  iyonu kaynaklı sinyallerin şiddetlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

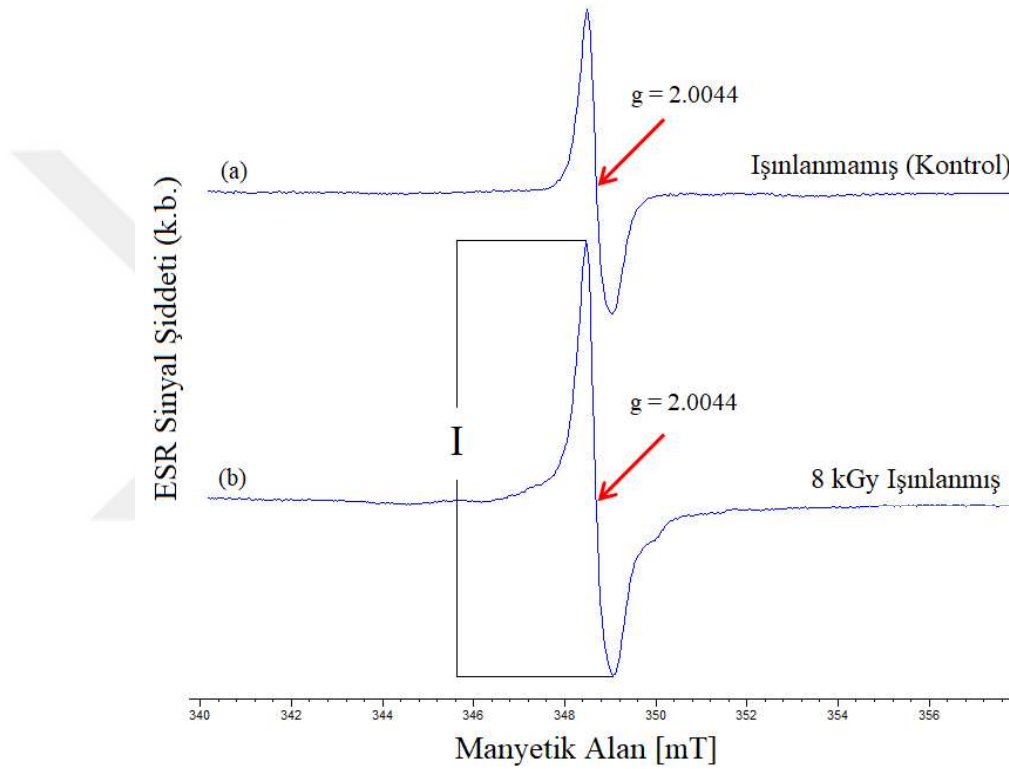
Şekil 4.32’de  $g=2,0$  bölgesindeki serbest radikal kaynaklı sinyali daha iyi analiz edebilmek için manyetik alan tarama aralığı 18 mT yapıлып oda sıcaklığında spektrumlar alınmıştır. Bu koşullarda alınmış kontrol ve ışınlanmış örneklerle ait ESR spektrumları Şekil 4.33’te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ışınlanmamış (kontrol) ve 8 kGy gama dozu ile ışınlanmış haşhaş tohumu örnek spektrumlarının temelde, spektroskopik yarıлма çarpanı  $g=2,0044$  olarak ölçülen tekli yapıda bir sinyal içerdikleri görülmektedir. Çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde, ışınlama ile oluşan ESR sinyalinde, gama dozuna, uygulanan mikrodalga gücüne, sıcaklığa ve zamana bağlı oluşabilecek değişimler, 18 mT manyetik alan tarama aralığı koşulunda kaydedilen spektrumlar üzerinden takip edilmiştir.



Şekil 4.32 a) Kontrol (ışınlanmamış) ve b) ışınlanmış (10 kGy) haşhaş tohumu örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Tarama aralığı 500 mT)

Şekil 4.33’te görüldüğü gibi ışınlanmamış haşhaş tohumu örnekleri için  $g=2,0044$ ’te gözlenen keskin tekli sinyalin, ışınlama ile spektroskopik yarıлма çarpanı ve çizgi genişliği ( $g$  ve  $\Delta H_{pp}$ ) gibi spektral parametrelerinde herhangi bir değişiklik olmamakla birlikte şiddetinin arttığı görülmüştür. Diğer bir deyişle, ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerle ait ESR spektrumlarının şiddet değerleri ( $I$ ) hariç diğer spektral parametreleri oldukça benzerdir. Bu nedenle ışınlanmış ve ışınlanmamış (kontrol) haşhaş tohumu örneklerinin ESR tekniği ile birbirinden ayırt edilebilmesi oldukça güç gözükmektedir. Diğer taraftan, iğde örnekleri özelinde

olduğu gibi bitkisel kökenli selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinin teşhisinde kullanılan sol veya sağ uydur sinyallerinin bu örneklerde mevcut olmayışı, bu örneklerin EN 1787 (2000) kodlu Avrupa standardı temelinde de teşhislerini güçleştirmektedir. Daha nceki bölümlerde dut örneklerinde gözlenen ve ışınlama ile içeriklerindeki şeker ve türevlerinden kaynaklandığı düşünülen ESR sinyallerinin bu örneklerde gözlenememiş olması, ışınlanmış haşhaş tohumu rneklerinin EN 13708 (2001) kodlu Avrupa standardına göre de teşhisini zorlaştırmıştır.



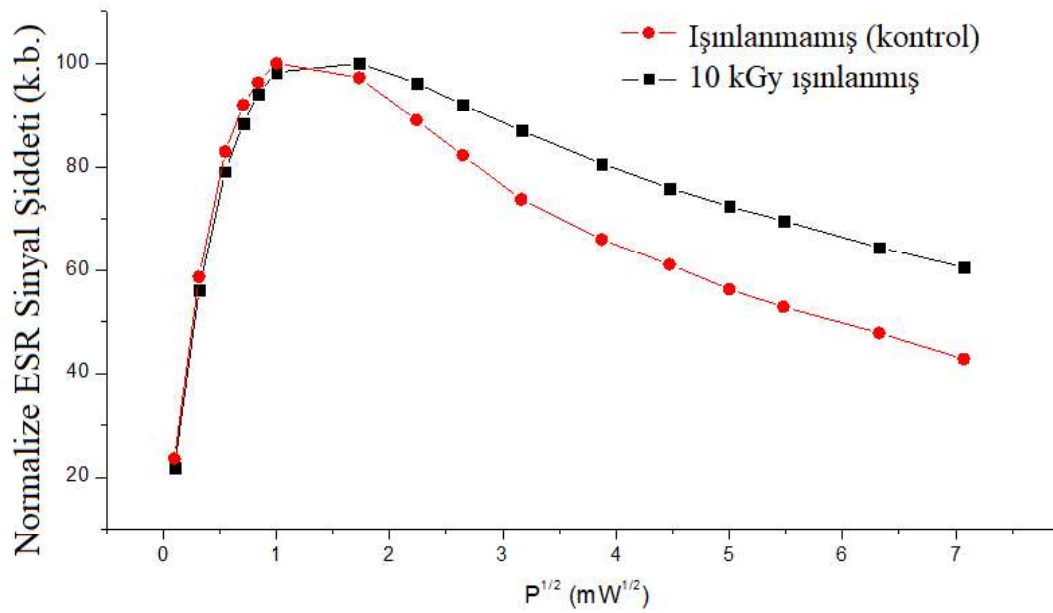
şekil 4.33 a) Işınlanmamış (kontrol) ve b) gama ışınlarıyla 8 kGy doz alacak şekilde ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumları (Tarama aralığı 18 mT)

#### 4.4.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı

Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinde serbest radikal ESR sinyal şiddetlerinin (I) mikrodalga gücüne bağlı değişimleri oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda 0,01-50 mW güç değerlerinde incelenmiştir. lilen sinyal şiddeti değerleri mikrodalga gücünün kareköküne karşı çizilmiştir.

#### 4.4.2.1 ESR Sinyallerinin oda sıcaklığında mikrodalga gücüne bağlı davranışı

Işınlanmış ve kontrol (ışınlanmamış) örneklerin ESR sinyal şiddeti değerlerinin oda sıcaklığında mikrodalga gücü ile değişimleri Şekil 4.34'te gösterilmektedir. Hem kontrol hem de ışınlanmış örnek sinyallerinin artan mikrodalga gücüne göre benzer davranış sergiledikleri, 0,01-1 mW güç aralığında sinyal şiddetlerinin yaklaşık olarak doğrusal biçimde arttığı ve 1mW'lık güç civarında doyuma ulaştıkları bu doyum değerinden sonra tekrar azalma durumu gösterdikleri görülmektedir. Bundan sonraki diğer ölçümlerde, doyum bölgesinden uzak kalabilmek adına sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücüyle yaklaşık olarak doğrusal arttığı bölgeden seçilen 0,5 mW güç değeri kullanılmıştır. Modülasyon genliği de 0,2 mT olarak alınmıştır.

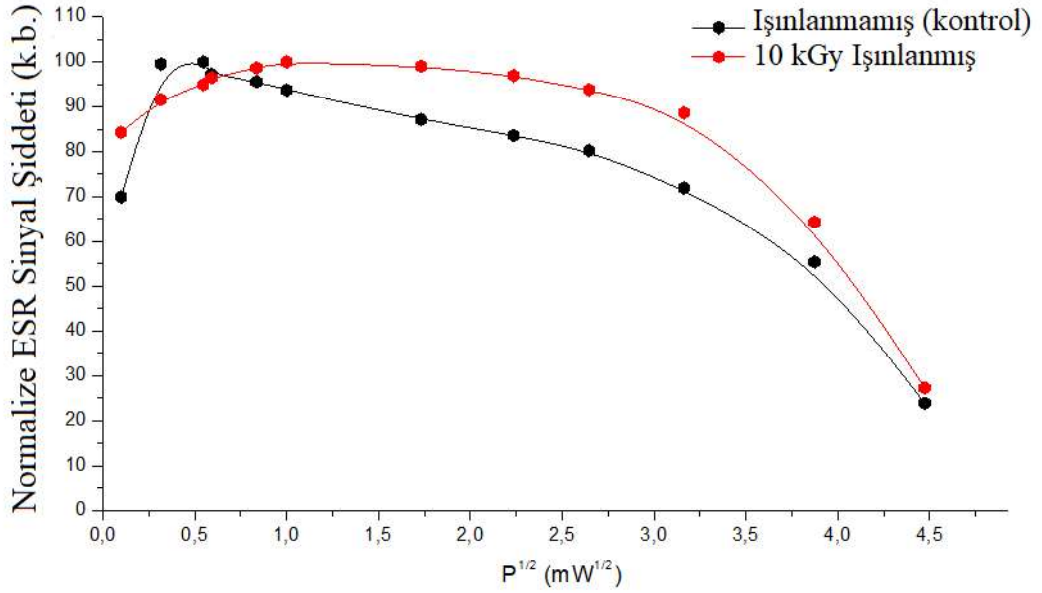


Şekil 4.34 Kontrol (ışınlanmamış) ve ışınlanmış (10 kGy) haşhaş tohumu örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin ( $g=2,0044$ ) oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri

Literatürde ışınlanmış ve ışınlanmamış (kontrol) selüloz içerikli gıda örneklerinin EN 1787 (2000) standardına göre ayırt edilemediği durumlarda, ESR sinyallerinin farklı mikrodalga doyum davranışı sergilemeleri alternatif bir teşhis yöntemi olarak sunulmuştur (Yordanov, Aleksieva ve Mansour, 2005; Engin, Aydaş ve Polat, 2011;

Aydaş ve Çam, 2017). Bu yöntemde ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerde ESR sinyallerini oluşturan farklı orijindeki radikallerin farklı mikrodalga güç değerlerinde doyuma gidebilecekleri ve buradan da teşhisin yapılabileceği öngörülmüştür. Şekil 4.34'te görüldüğü gibi haşhaş tohumu örnekleri için oda sıcaklığında gerçekleştirilen güç çalışması deneylerinde ışınlanmış ve ışınlanmamış örnek sinyallerinin aynı güç değerlerinde doyuma erişmeleri öngörülen bu yöntemle teşhise olanak vermemiştir. Benzer doyum davranışı göstermeleri nedeniyle ışınlanmamış ve ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerindeki serbest radikallerin aynı orijinli oldukları da söylenebilir.

#### 4.4.2.2 ESR Sinyallerinin düşük sıcaklıkta mikrodalga gücüne bağlı davranışı



Şekil 4.35 Kontrol (ışınlanmamış) ve ışınlanmış (10 kGy) haşhaş tohumu örneklerinin 133 K'deki ESR sinyal şiddetlerinin ( $g=2,0044$ ) uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri

Işınlanmış ve ışınlanmamış (kontrol) haşhaş tohumu örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücüne bağlı davranışları düşük sıcaklık değerinde de izlendi. Bunu için JEOL ES-DVT4 marka dijital sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak spektrometre kavite sıcaklığı 133 K olarak sabitlenip 0,01-50 mW güç aralığında haşhaş tohumu

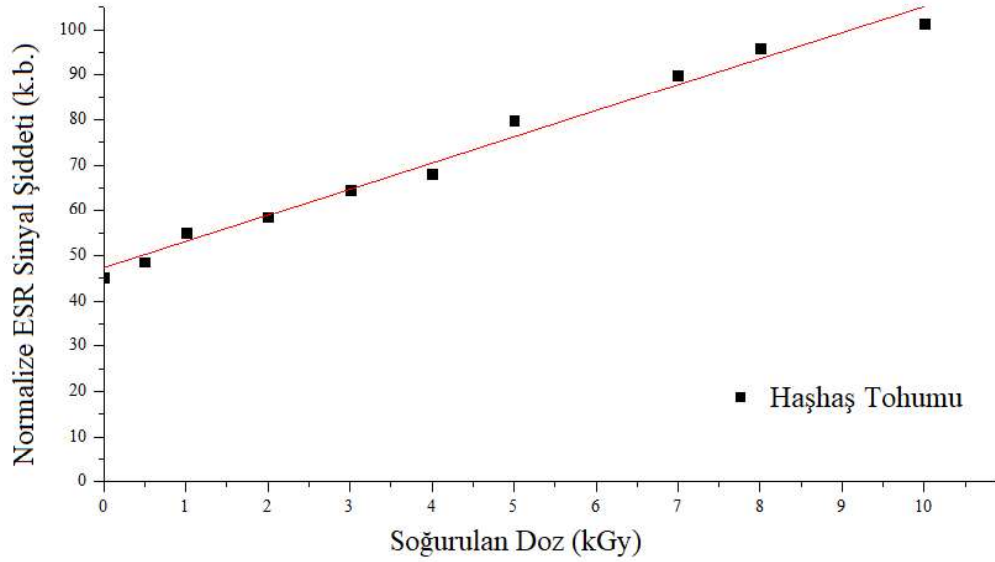
örneklerinin ESR spektrumları kaydedilmiştir. Işınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklere ait sinyal şiddetlerinin 133 K’de artan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri Şekil 4.35’te gösterilmektedir. Oda sıcaklığındaki mikrodalga doyum incelemesinde olduğu gibi, düşük sıcaklıkta da her iki örnek grubunun mikrodalga gücüne bağlılıklarının benzer olduğu, ışınlanmamış ve ışınlanmış örnek sinyallerin farklı mikrodalga güç değerlerinde doyuma gitme gibi bir eğilim içerisinde olmadıkları gözlenmiştir. Düşük sıcaklıktaki bu durum da ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerdeki sinyalleri oluşturan serbest radikallerin aynı orijinli olma durumlarını desteklemiştir. Bu sonuçlar da ışınlanmış ve ışınlanmamış (kontrol) haşhaş tohumu örneklerinin literatürde önerilen mikrodalga doyum tekniği ile ayırt edilemeyeceğini göstermiştir.

#### **4.4.3 Doz – Cevap Eğrisi**

Haşhaş tohumu örnekleri kullanılarak, 0,5–10 kGy gama doz aralığında farklı doz değerlerinde gerçekleştirilen ışınlamalar için örneklerin radyasyona duyarlı tekli sinyal ( $g=2,0044$ ) şiddetinin ( $I$ ) doza bağımlılığı incelenmiştir. Sinyal şiddetinin genel olarak artan doz ile doğrusal biçimde değiştiği görülmüştür. Bu değişimi en iyi şekilde tasvir eden matematiksel fonksiyonun  $I = I_0 + c * D$  biçiminde doğrusal bir fonksiyon olduğu belirlenmiştir. Burada  $I$ ,  $I_0$ ,  $c$  ve  $D$  terimleri sırasıyla, herhangi bir doz değeri için normalize sinyal şiddetini, doz sıfır iken ölçülen sinyal şiddetini yani ışınlanmamış (kontrol) örneğin sinyal şiddetini, radyasyon dozu başına radikal üretilme hızını (radyasyon verimi) ve kGy cinsinden uygulanan gama radyasyon dozunu temsil etmektedirler. Bu parametreler için hesaplanan sayısal değerler ve korelasyon (uyum) katsayısı Tablo 4.8’de verilmiştir. Bu sayısal değerler kullanılarak oluşturulan teorik doz-cevap eğrisi ise Şekil 4.36’te sürekli çizgi ile gösterilmiştir.

Tablo 4.8 Haşhaş tohumu örneklerinin doz-cevap eğrilerini karakterize eden matematiksel fonksiyona ait parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

Fonksiyon	Korelasyon katsayısı ( $r^2$ )	$I_0$	C ( $\text{kGy}^{-1}$ )
$I = I_0 + c * D$	0,9741	$47,32 \pm 1,6$	$5,78 \pm 0,3$



Şekil 4.36 Işınlanmış haşhaş tohumu örneklerinde oluşan tekli ESR sinyal ( $g=2,0044$ ) şiddetinin soğurulan gama radyasyonu dozuna bağlı değişimi (Burada semboller deneysel verileri ve sürekli çizgi ise teorik fonksiyonu göstermektedir.)

#### 4.4.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı

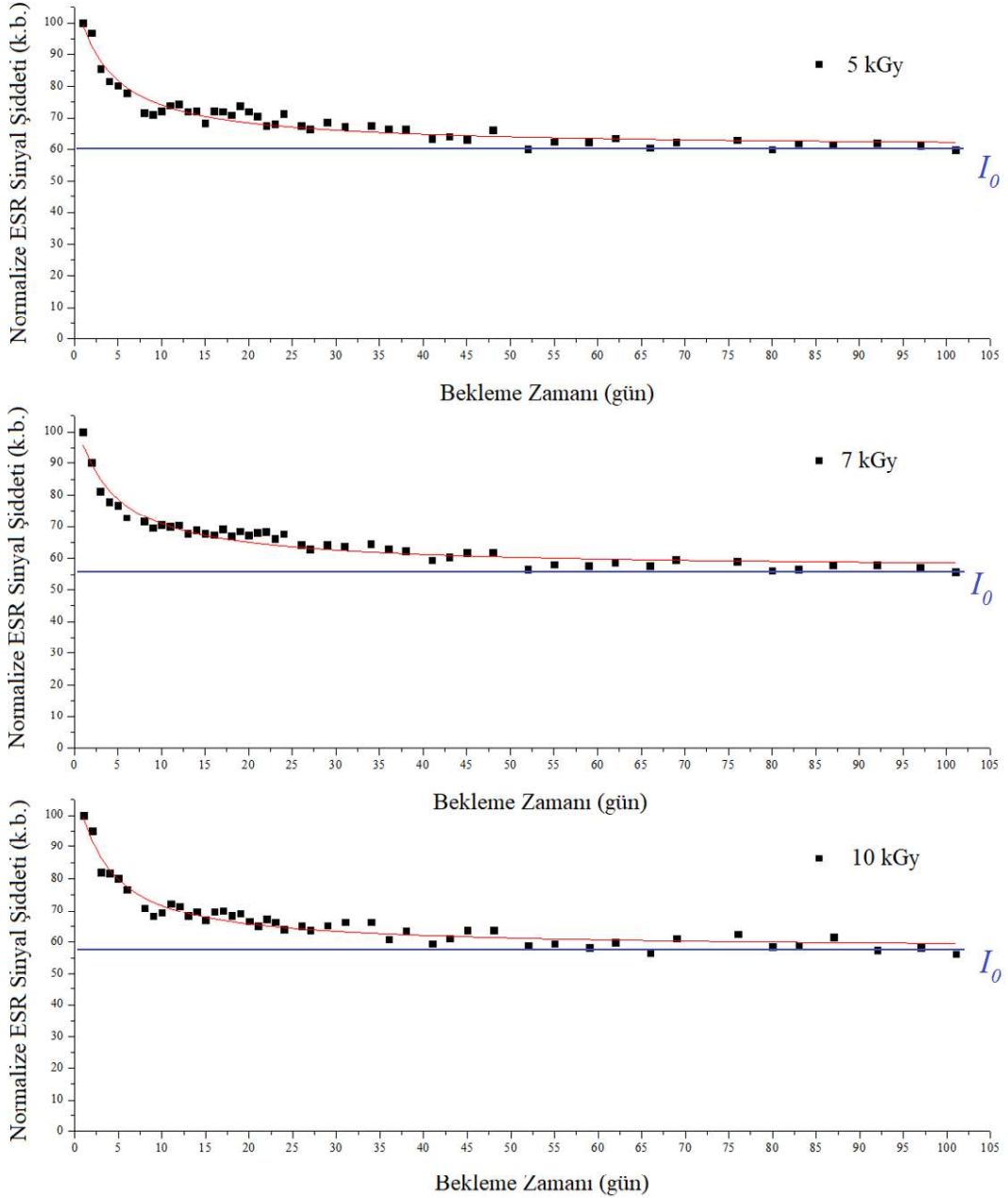
5, 7 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış haşhaş örneklerinde, radyasyona duyarlı ve spektroskopik yarımla çarpanı  $g=2,0044$  olarak ölçülen tekli ESR sinyalinin şiddet değerinin (I) zaman ile değişimi normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık  $\%35 \pm 4$  bağıl nem,  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve atmosferik basınç) 100 gün süreyle takip edilmiştir. Ölçümler sırasında örneklerin kavite içerisindeki pozisyonlarının sabit kalmasına dikkat edilerek belirli zaman aralıklarında spektrumlar kaydedilmiştir. Farklı ışınlama dozlarında gözlenen sonuçlar Şekil 4.37'da verilmiştir. Şekilde açıkça farkedildiği gibi tüm doz değerlerinde ilk 10 gün içerisinde sinyal şiddetlerinde  $\%30$  oranlarına varan azalmalar gözlenmiş ve daha sonraki günlerde sinyal şiddetleri neredeyse sabit kalmıştır. Öte yandan her üç doz



değeri için ilk 10 gün içerisindeki sinyal sönüm hızlarının (birim zamandaki şiddet azalma miktarı) da neredeyse aynı olduğu ışınlama dozundan etkilenmedikleri gözlenmiştir. Diğer taraftan 5, 7 ve 10 kGy dozlarla ışınlanmış örneklerde ilk 10 günden sonraki sinyal şiddeti değerleri ile 100. gündeki sinyal şiddeti değerlerinin dikkate değer bir farklılık göstermeyip yaklaşık olarak hiç ışınlanmamış (kontrol) örneklerinin sinyal şiddetleri ( $I_0$ ) mertebesine geriledikleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinin ancak ışınlamadan sonraki ilk 10 günlük bir süre içerisinde ESR tekniği ile teşhis edilebilecekleri biçiminde yorumlanmıştır. Bunun için ışınlanıp ışınlanmadığının test edilmesi istenen ticari haşhaş tohumu örneğinin, normal laboratuvar koşullarında ESR sinyal şiddetindeki değişimler zamana bağlı olarak izlenir ise sinyal şiddetinde zamana bağlı olarak gözlenebilecek azalmalar test örneklerinin ışınlanmış olduklarının bir göstergesi olabilecektir. Sinyal şiddetinin zamana bağlı herhangi bir değişim göstermemesi durumunda örneklerin ışınlanıp ışınlanmadıklarına dair herhangi birşey söylenemeyecektir. Bu durumda örnek ya ışınlanmamış veya ışınlanmış ama sinyal şiddetinin ışınlanmamış (kontrol) örneğin sinyal şiddeti mertebesine ulaşması için gereken süre harcanmıştır. Teşhisin sadece ışınlama sonrasındaki ilk 10 gün civarındaki bir dönemde gerçekleştirilebilecek olması yöntemin pratik anlamda uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

Çalışılan 100 günlük süreçte her üç doz değeri için elde edilen ESR sinyal şiddetlerinin ( $I$ ) zamana bağlı değişimlerinin, bir sabit parametre ve ikinci dereceden azalan fonksiyonun toplamı  $I = I_0 + \frac{I_1}{k \cdot t + 1}$  biçimindeki matematiksel fonksiyon ile ifade edilebileceği belirlenmiştir. Bu fonksiyonda  $I$  herhangi bir  $t$  anındaki ESR sinyal şiddetini,  $I_0$  ışınlamadan çok uzun (sonsuz) bir süre sonraki sinyal şiddeti değerini,  $I_1$  ışınlama sonucunda oluşan serbest radikal kaynaklı sinyalin şiddetini,  $k$  ise ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin sönüm hız sabitlerini ve  $t$  de ışınlamadan sonra geçen süreyi göstermektedir. Bu fonksiyonla ilgili üç farklı gama dozu için en küçük kareler yöntemiyle elde edilen parametre değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları Tablo 4.9'da verilmiştir.

Buradan, ışınlama ile haşhaş tohumu örneklerinde oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında ikinci dereceden sönüm kinetiğine sahip tek bir reaksiyon adımı ile sönümlendikleri ve ışınlama dozunun serbest radikallerin sönüm hızları ( $k$ ) üzerinde dikkate değer bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Çalışılan 100 günlük sürede sinyalin spektroskopik yarıлма çarpanında ( $g$ ) ve iki tepe arasındaki çizgi genişliği değerinde ( $\Delta H_{pp}$ ) dikkate değer değişimler olmamıştır.



Şekil 4.37 Üç farklı dozda (5, 7, 10 kGy) ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinde ışınlamaya duyarlı ESR sinyal ( $g=2,0044$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimleri

Tablo 4.9 Haşhaş tohumu örneklerinde ışınlama ile oluşan serbest radikallerin oda sıcaklığında uzun dönem sönüm davranışlarını karakterize eden matematiksel fonksiyonun parametreleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

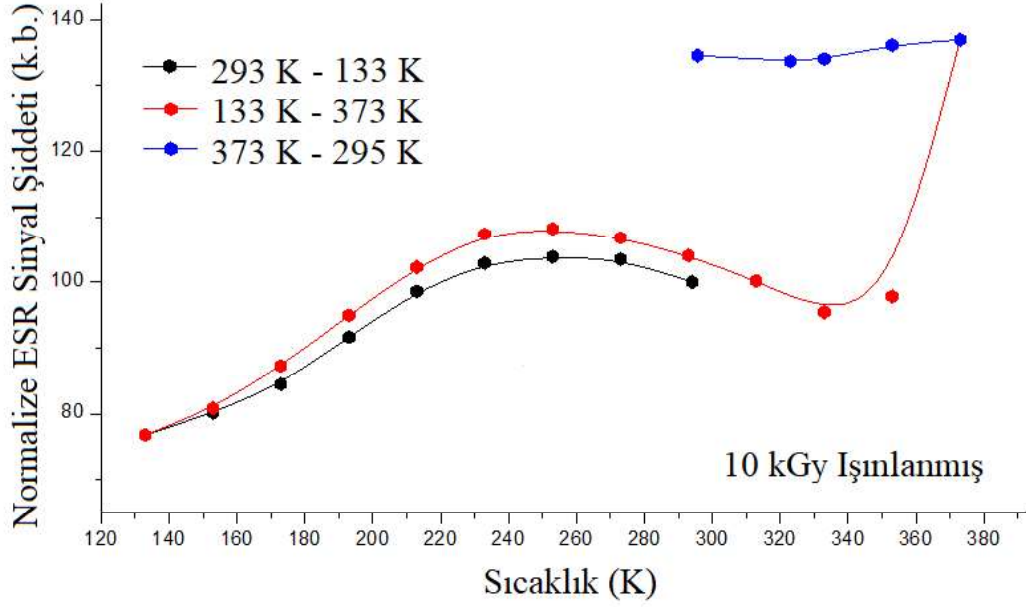
Soğurulan Doz (kGy)	I <sub>0</sub>	I <sub>1</sub>	k (gün <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
5	60,5	48,9	0,26	0,9280
7	56,7	48,9	0,24	0,9352
10	57,7	53,4	0,28	0,9380

#### 4.4.5 Sinyal Şiddetinin Sıcaklık ile Değişimi

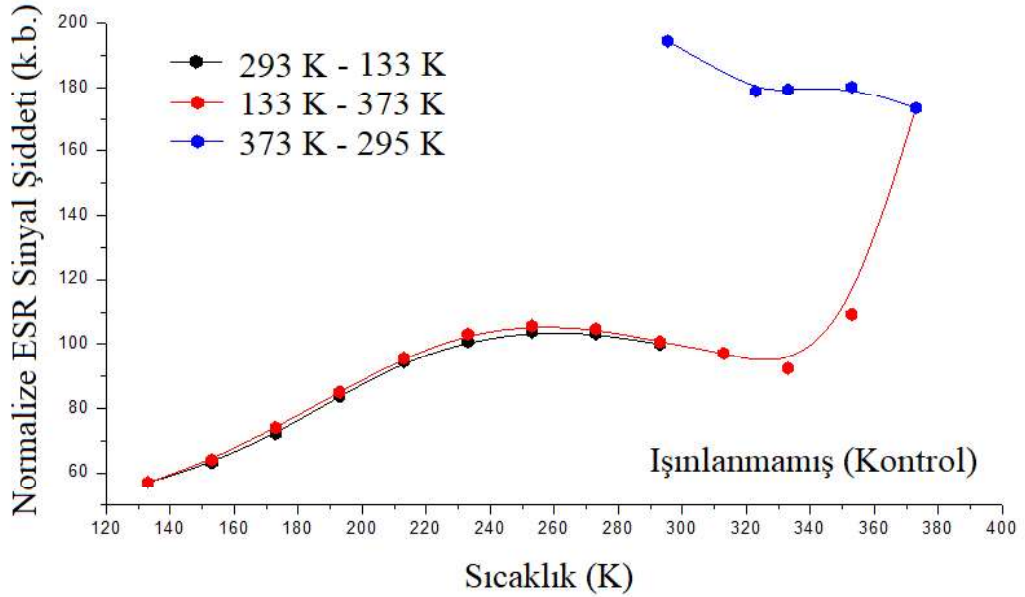
10 kGy gama dozu ile ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan tekli sinyal ( $g=2,0044$ ) şiddetinin sıcaklık bağımlılığı önceki kesimlerde başka tür gıda örneklerinde yapıldığı gibi soğutma, ısıtma ve tekrar soğutma yöntemi ile 133-373 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Sıcaklık etkisi ile ESR sinyal şiddetindeki değişimler JEOL Jes-Fa 300 X-band ESR spektrometresi ve JEOL ES-DVT4 dijital sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak takip edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda 10 kGy ışınlanmış örnekler için elde edilen sonuçlar Şekil 4.38’de ve ışınlanmamış (kontrol) örnekler için elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.39’de gösterilmiştir.

İncelenen diğer gıda örneklerinde olduğu gibi, 10 kGy ışınlanmış örnekler için, oda sıcaklığından başlayarak düşük sıcaklıklara doğru gidildiğinde sinyal şiddetinde görülen değişim eğilimi, düşük sıcaklıklardan oda sıcaklığına dönüldüğünde benzer bir eğilim sergileyerek tekrar termal işlem öncesindeki sinyal şiddeti değerine ulaşmıştır. Isıtma sıcaklığının oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara doğru artırılmasıyla ESR sinyal şiddetinin kısa bir sıcaklık aralığında (293 K’den 333 K’e kadar) hafif bir azalma durumu sergilediği, 333 K’den sonra ise keskin bir şekilde artış gösterdiği görülmüştür. 373 K’e kadar devam eden bu keskin artış haşhaş tohumu örneklerinde ısıl etki ile oluşan serbest radikallerden kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın 373 K’den sonra tekrar oda sıcaklığına düşürülmesi sırasında sinyal şiddetinde dikkate değer bir değişim gözlenmemiş fakat, tekrar oda sıcaklığına

(293 K) dönüldüğünde kaydedilen ESR sinyaline ait şiddet değeri, tüm bu ısıtma sürecine başlamadan önce ölçülen sinyal şiddeti değerinden yaklaşık olarak %40 daha fazla olmuştur.



Şekil 4.38 10 kGy ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinde spektroskopik yarıлма çarpanı  $g=2,0044$  olaral ölçülen sinyalin şiddet değeri nin sıcaklıkla değışimi



Şekil 4.39 Işınlanmamış (kontrol) haşhaş tohumu örneklerinde gözlenen tekli ESR sinyal ( $g=2,0044$ ) şiddetinin sıcaklıkla değışimi

Şekil 4.39’de görüldüğü gibi ışınlanmamış (kontrol) haşhaş tohumu örneklerinde tekli sinyale ( $g=2,0044$ ) ait şiddet değerlerinin uygulanan ısıtma çevriminde sıcaklığa bağlı değişimleri, ışınlanmış örneklerdeki sinyal için gözlenen değişim biçimiyle (Şekil 4.38) tamamen aynı olmaktadır. Bu sonuca göre, ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinin tespitinde, ışınlanmış ve ışınlanmamış (kontrol) örneklerdeki tekli sinyal şiddetlerinin sıcaklık ile değişim biçimlerine bakarak bir karara varabilmek mümkün olamamıştır. Burada ayrıca ışınlanmış ve ışınlanmamış (kontrol) örnekler için sıcaklık çevrimleri boyunca sinyal şiddeti dışındaki spektral parametrelerde ( $g, \Delta H_{pp}$ ) dikkate değer değişimlerin olmadığını belirtmekte yarar vardır.

#### ***4.4.6 Yüksek Sıcaklıklarda Tavlama***

Haşhaş tohumu örneklerinin sıcaklığa karşı oldukça duyarlı olmaları ve sinyal şiddetlerinin oldukça dar bir sıcaklık aralığında (293-333 K) azalma eğilimi gösteriyor olması bu örneklerle ilgili yüksek sıcaklık kinetik çalışmalarının yapılmasına engel olmuştur.

## BÖLÜM BEŞ

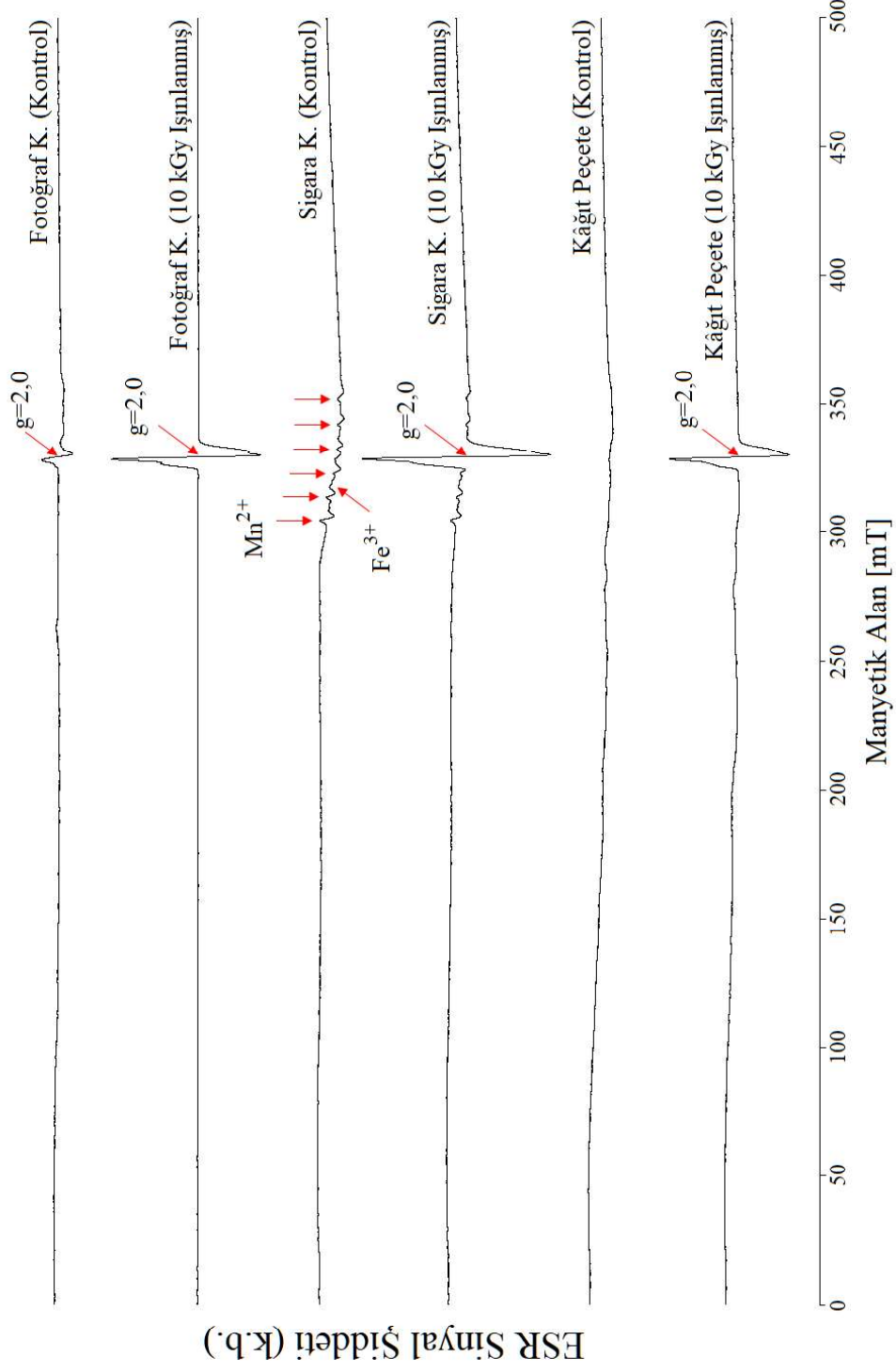
### KÂĞIT ÖRNEKLERİ İLE İLGİLİ DENEYSEL BULGULAR

Kütüphanelerde veya müzelerde arşivlenmiş kültürel miras durumundaki kâğıt tabanlı dökümanlar bakteri, mantar, küf, maya ve böcek gibi canlı mikroorganizmaların etkisiyle zaman içerisinde bozulmaya uğramaktadırlar. Özellikle eski kitap ve el yazması gibi eserlerin uzun süre bozulmadan kalabilmesi gerekliliği, eserlerin bünyelerinde zaman içerisinde gelişebilen bu mikroorganizmalarla mücadeleyi zorunlu kılmaktadır. Günümüzde kâğıt tabanlı eski eserlerin sterilizasyonunda gama ışınları ile ışınlama işlemi sıklıkla kullanılmaktadır (Area, Calvo, Fellisia, Docters ve Miranda, 2014; Choi, Chung, Kang, Lee ve Lee, 2012). Yapılan çalışmalarda 0,5-10 kGy gama dozu aralığındaki ışınlamaların kâğıt örneklerinin mekaniksel dayanıklılığında, renklenme ve optiksel özelliklerinde dikkate değer değişimleri oluşturmadığı, buna karşılık bozulmaya neden olan mikroorganizmaları ortamdaki uzaklaştırıldığı belirtilmektedir. Bu bölümde literatürde kâğıt tabanlı kültürel eserlerin sterilizasyonunda kullanımı öngörülen 0,5-10 kGy gama dozu aralığında ışınlanan farklı türdeki kâğıt örnekleri üzerinde ışınlama ile oluşabilecek serbest radikal türleri ve bunların ışınlama dozu, sıcaklık ve zaman gibi dış parametrelere bağlı değişimleri ile kâğıt örneklerinin dozimetrik potansiyelleri araştırılmıştır.

#### **5.1 Fotoğraf Kâğıdı, Sigara Kâğıdı ve Kâğıt Peçete ile İlgili Bulgular**

##### ***5.1.1 Işınlanmış ve Kontrol (ışınlanmamış) Örneklerinin Spektrumları***

Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin 500 mT manyetik alan tarama aralığında elde edilen oda sıcaklığı ESR spektrumları Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ışınlanmamış (kontrol) fotoğraf kâğıdı örnekleri  $g=2,0$  bölgesinde zayıf şiddette bir sinyal verirken, ışınlanmamış sigara kâğıdı örneklerinde aynı bölgede  $Mn^{2+}$  safsızlık iyonlarından kaynaklanan altı çizgili bir spektrum ile  $g=2,1$



Şekil 5.1 Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin 500 mT manyetik alan tarama aralığında alınmış oda sıcaklığı ESR spektrumları

civarında  $Fe^{3+}$  iyonlarından kaynaklanan geniş ( $\Delta H_{pp}= 67$  mT) bir sinyal gözlenmiş, buna karşılık ışınlanmamış kâğıt peçete örneklerinde herhangi bir sinyal gözlenmemiştir. Kâğıt örneklerinin ticari üretimleri sırasında kâğıdın opaklığını arttırmak, boyutlarının kararlı hale gelmesini sağlamak, yumuşaklığını ve beyazlığını ayarlamak, selüloz lifleri arasındaki boşlukları doldurarak düzgün yüzey oluşumunu sağlamak ve eskimesini önlemek gibi pekçok avantajlı katkılarından dolayı çeşitli dolgu mineralleri (pigmentler) kullanılmaktadır. Kâğıt endüstrisinde en sık kullanılan pigmentler, doğal kalsit ( $CaCO_3$ ), kaolin ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), talk ( $Mg_3H_2(SiO_3)_4$ ),  $TiO_2$ , Jips ( $CaSO_4$ ), ve  $Fe_2O_3$  (Hematit) gibi endüstriyel minerallerdir (Erkan ve Malayoğlu, 2001; Yoon ve ark., 2015).

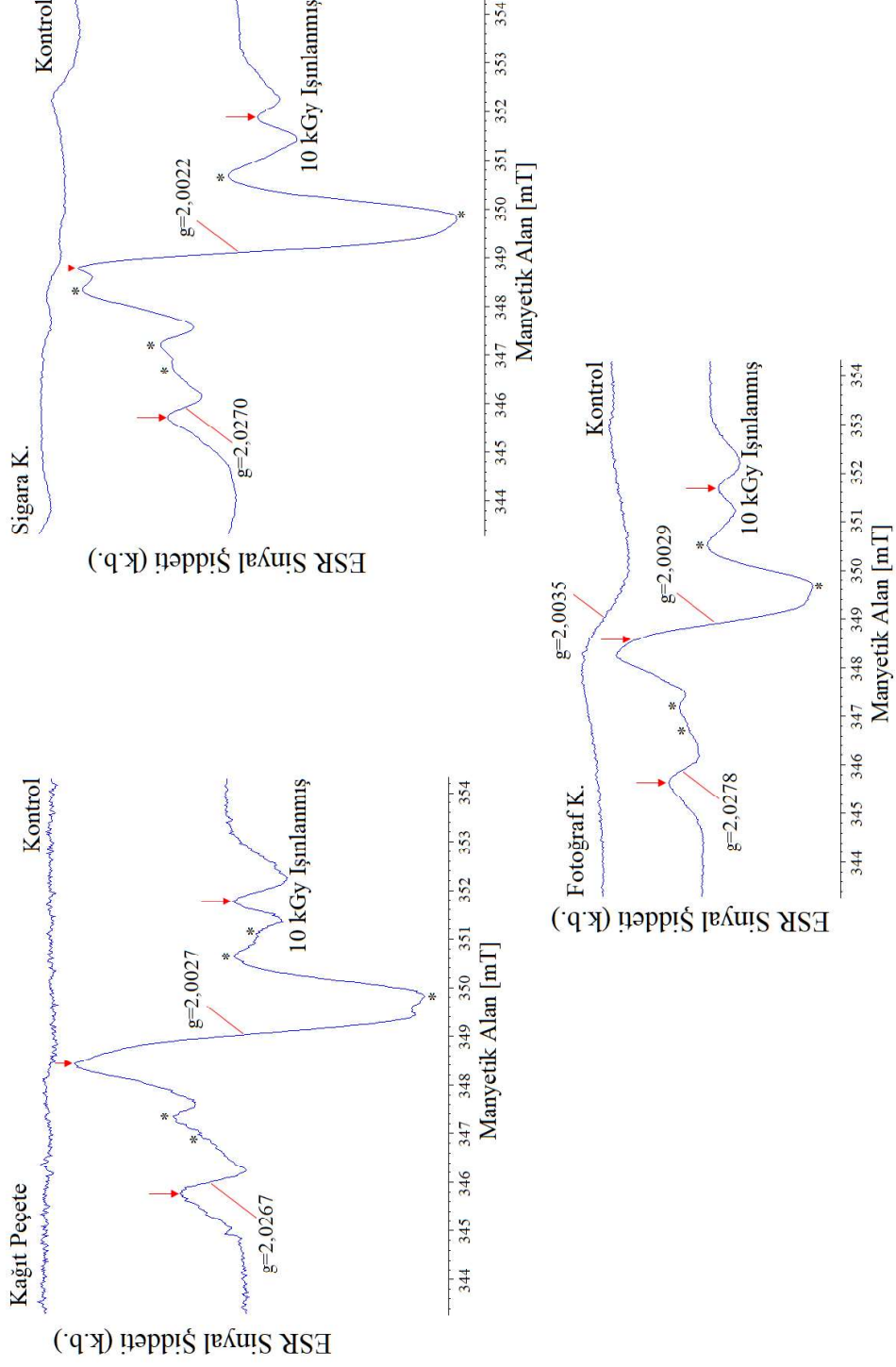
Sigara kâğıdı spektrumlarında  $Fe^{3+}$  iyonlarından kaynaklanan geniş ESR sinyalinin kâğıt yapısında eser miktarda bulunma olasılığına sahip hematit mineralinden,  $Mn^{2+}$  iyonlarından kaynaklanan ESR sinyallerinin de kâğıt yapısında eser miktarda bulunma olasılığı olan kalsit, talk veya jips dolgu mineralinden kaynaklandığı biçiminde yorumlanmıştır.  $Mn^{2+}$  iyonlarının atomik yarıçapları  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  iyonlarının atomik yarıçaplarına yakın olduğundan, kalsit veya talk minerallerinde bu iyonlar kalsiyum veya magnezyum iyonlarıyla yer değiştirebilmekte ve sıklıkla doğal kalsit veya talk minerallerinin ESR spektrumlarında altı çizgili spektrumu verebilmektedirler (Abdel-Monem, Abdel-Razek, Hassan, Eissa, Rasheed ve Morsy, 2010; Engin, Güven ve Köksal, 1999; Gunasekaran ve Anbalagan, 2008). Diğer taraftan, ışınlama ile sayıları artan serbest radikaller nedeniyle her üç örnekte  $g=2,0$  bölgesinde oldukça şiddetli tekli ESR sinyalleri gözlenmiştir (Şekil. 5.1).

Her üç kâğıt örneği için ışınlamaya duyarlı  $g=2,0$  bölgesindeki ESR sinyallerini daha ayrıntılı analiz edebilmek amacıyla manyetik alan tarama aralığı tüm kâğıt örnekleri için 12 mT'ya ayarlanmış ve örneklerin spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Bu koşullarda kontrol (ışınlanmamış) ve ışınlanmış (10 kGy) kâğıt örnekleri için kaydedilen spektrumlar Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Işınlanmamış (kontrol) sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde ESR spektrumlarında dikkate



değer bir sinyal gözlenmezken, fotoğraf kâğıdı örneklerinde spektroskopik yarıma çarpanı  $g=2,0035$  ve tepeden tepeye çizgi genişliği  $\Delta H_{pp}= 2,35$  mT olan tekli bir sinyal gözlenmiştir. Fotoğraf kâğıdı örneklerindeki bu zayıf şiddetli tekli sinyalin önceki bölümde iğde örneklerinde de gözlenen, selülozik ortamlardaki çoklu fenolik bileşiklerin oksidasyonu ile üretilen semikinon benzeri serbest radikallerden ( $C_6H_5O^\cdot$ ) kaynaklandığı düşünülmektedir (Raffi ve Agnel, 1989; Polovka ve diğer., 2006). Işınlanmış her üç kâğıt örneği için elde edilen spektrumların birbirlerine benzer karmaşık yapıları spektrumları olduğu görülmektedir (Şekil 5.2). Fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örnekleri için orta sinyal spektroskopik yarıma çarpanı değerleri sırasıyla,  $g= 2,0029$ ,  $g= 2,0022$  ve  $g=2,0027$  olarak ölçülmüştür (Şekil 5.2). Spektrumlarda yaklaşık 1:2:1 şiddet oranlarına sahip ve oklarla gösterilen sinyaller daha önce iğde örneklerinde de gözlenmiş olan selüloz radikallerinden kaynaklanan ESR sinyalleridir. Kâğıt örneklerindeki temel yapısal bileşenin selüloz olması nedeniyle bu beklenen bir durumdur. Her kâğıt örneği için Şekil 5.2'deki spektrumlar dikkatlice incelendiğinde, spektrumların orta çizgisinin sol ve sağ yanlarında, fotoğraf kâğıdında dört, sigara kâğıdı ve kâğıt peçetede beş bileşenli ve yıldızlarla (\*) gösterilen zayıf şiddetli sinyaller de gözlenmektedir. Üçlü selüloz sinyallerinin yanında beş adet zayıf sinyal bileşeni içeren benzer spektrumlar bazı ışınlanmış bitki köklerinde de gözlenmiş ve bu beşli sinyallerin bitki yapısındaki karbonhidratların (glikoz molekülleri) ışınlanması sonucunda oluşan karbonhidrat (glikoz) tabanlı serbest radikallerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Yordanov, Lagunov ve Dimov, 2009). Burada fotoğraf kâğıdındaki beşinci sinyal bileşeninin büyük olasılıkla spektrumdaki orta sinyal ( $g=2,0029$ ) örtüştüğü düşünülmektedir.

Işınlanmış selüloz tabanlı gıda örneklerinin ESR tekniği ile teşhisinde, ışınlama sonucunda oluşan ve yaklaşık 1:2:1 şiddet oranlarına sahip selülozik üçlü sinyal bileşenlerinden sol veya sağ yandaki sinyal bileşenleri kullanılmaktadır (EN 1787, 2000; Çam ve Engin, 2010; Ukai ve Shimoyama, 2003; Paksu ve diğer., 2013). Uydu sinyalleri olarak da adlandırılan bu sinyallerin radyasyon spesifik olmaları ve spektrumun geri kalanındaki sinyal bileşenlerinden olabildiğince daha az etkilenmeleri, teşhis işleminde kullanılabilme potansiyellerini arttırmaktadır. Bu nedenle çalışılan üç farklı kâğıt örneğinde de ışınlamayla oluşan serbest radikallerin,



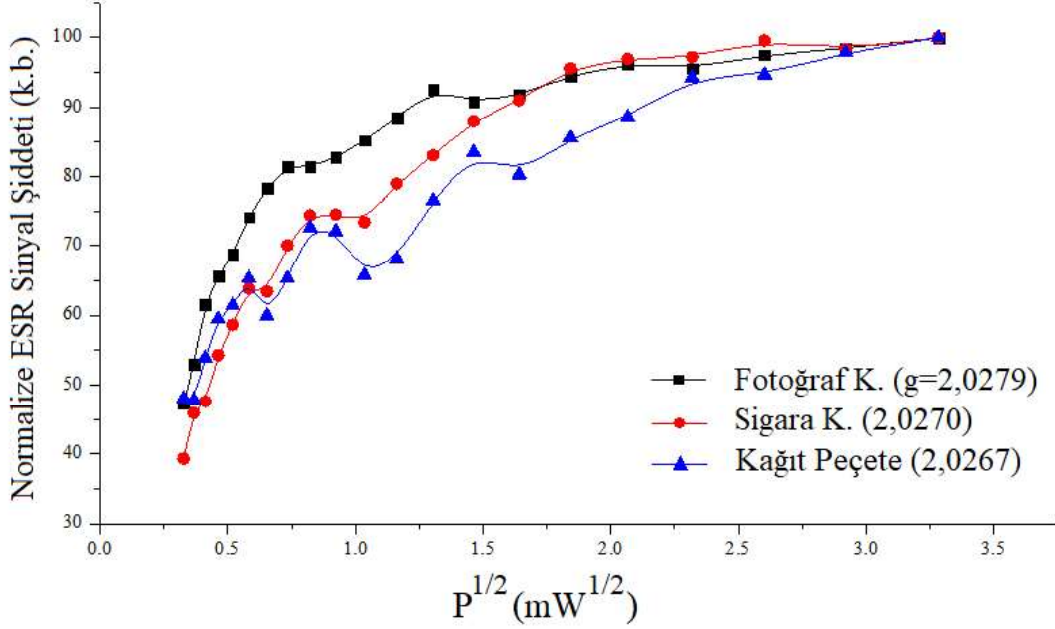
Şekil 5.2 Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin 12 mT manyetik alan tarama aralığında elde edilen oda sıcaklığı ESR spektrumları

uygulanan mikrodalga gücüne, zamana ve sıcaklığı bağlı davranışları ile bu örneklerin dozimetrik potansiyelleri, selüloz kaynaklı ve radyasyon spesifik sol uydu sinyaller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotoğraf kâğıdı (fk), sigara kâğıdı (sk) ve kâğıt peçete (kp) örneklerinin sol uydu sinyallerinin spektroskopik yarıma çarpanları (g) ve tepeden tepeye sinyal genişlik değerleri ( $\Delta H_{pp}$ ) sırasıyla  $g_{fk}=2,0278$ ,  $g_{sk}=2,0270$ ,  $g_{kp}=2,0267$  ve  $\Delta H_{ppfk}= 0,55$  mT,  $\Delta H_{ppsk}= 0,45$  mT,  $\Delta H_{ppkp}= 0,46$  mT olarak ölçülmüştür (Şekil 5.2).

### **5.1.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışı**

Gama ışınlarıyla 10 kGy doz alacak biçimde ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerine ait sol uydu sinyal şiddetlerinin artan mikrodalga gücüne bağlı değişimlerini gözlemleyebilmek için, spektrometrenin kapasitesi çerçevesinde 0,1-10 mW mikrodalga güç değerlerinde oda sıcaklığı ESR spektrumları alınmıştır. Bu spektrumların değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlar Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Şekil 5.3'ten görüldüğü gibi, sol uydu sinyal şiddetinin tüm örnekler için artan mikrodalga gücüyle benzer bir artış trendi izlediği ve 1 mW civarında sinyal şiddetlerindeki artış ritimlerinin azalma eğilimine girdikleri ama yine de artan güçle artmaya devam ettikleri görülmektedir. Bu sonuçlar, ışınlama sonucunda her üç kâğıt örneğinin sol uydu sinyallerine katkı getiren serbest radikallerin benzer yapıda olduklarını göstermektedir. Deneysel süresince mikrodalga güç doyumundan uzak kalabilmek için mikrodalga güç değeri 1 mW'ın üzerine çıkarılmamıştır. Deneysel ESR çalışmalarında dozimetre olmaya aday bir materyalde algılanabilecek en küçük radyasyon doz değerini mümkün olabildiğince daha düşük dozlara çekebilmek için spektrumların mümkün olabildiği kadar yüksek modülasyon alanı genlikleri ve buna uygun mikrodalga güç değerlerinde kaydedilmesi gerekmektedir. Bu durumda serbest radikal sayısı ile orantılı ESR sinyal şiddetinde spektrometrenin elektroniğine bağlı olarak yapay bir artış oluşturularak daha düşük radyasyon doz değerlerinde sinyallerin gürültü sinyallerinden daha kolay bir biçimde ayırdedilebilmesi durumuna erişilebilir. Bu

amaç için yapılan ön denemelerde fotoğraf kâğıdı ve sigara kâğıdı için modülasyon alanı genişliği 0,4 mT alınırken, kâğıt peçete için 0,2 mT değeri seçilmiştir.

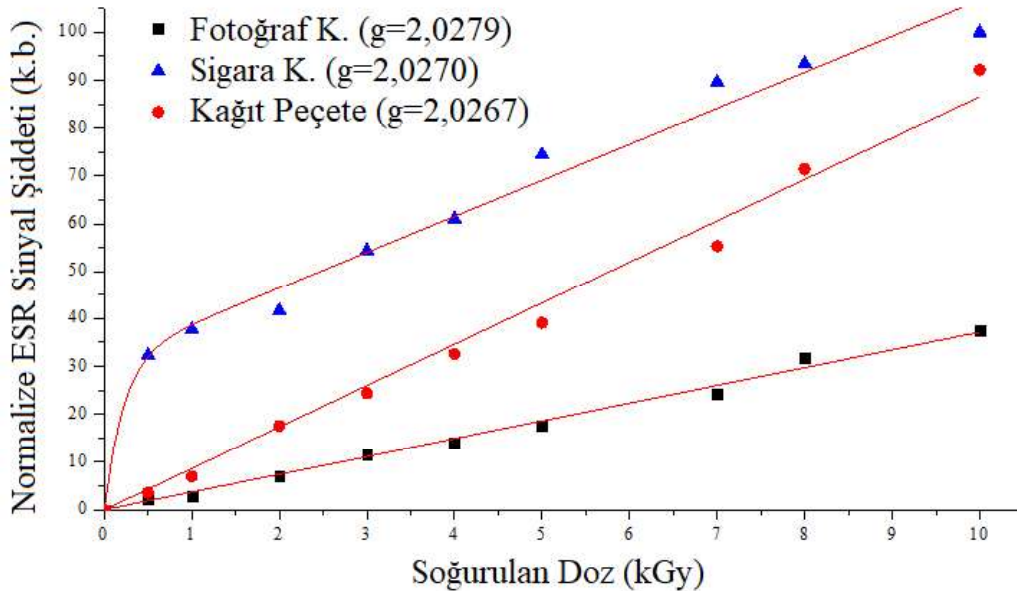


Şekil 5.3 Gama ışınlarıyla 10 kGy doz alacak biçimde ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerine ait sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga güçlerine bağlı değişimleri

### 5.1.3 Doz – Cevap Eğrisi

Bu kısımda fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örnekleri 0,5-10 kGy doz değerlerinde ışınlanıp oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Işınlama ile sigara kâğıdı örneklerindeki  $Mn^{2+}$  iyonlarıyla bağlantılı rezonans çizgilerinin şiddetlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmezken, her üç örnekteki serbest radikal kaynaklı sol uydu sinyallerinin şiddetlerinde oldukça yüksek artışlar gözlenmiştir. Çalışılan doz aralığında örneklerin sol uydu sinyallerinin spektroskopik yarıлма çarpanı (g) değerleriyle tepeden tepeye sinyal genişliği ( $\Delta H_{pp}$ ) değerlerinde anlamlı sayılabilecek değişimlerin olmadığı buna karşılık normalize edilmiş şiddetlerinin anlamlı bir biçimde arttığı gözlenmiştir. Her üç kâğıt örneği için sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin gama ışınlama dozuna bağlı değişimleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Bu

şekilden de görüldüğü gibi, fotoğraf kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde artan doz ile sinyal şiddetlerinin doğrusal biçimde artmış oldukları ve bu değişimleri en iyi biçimde betimleyen matematiksel fonksiyonların da  $I = c_1 * D$  biçiminde oldukları görüldü. Aynı değişimi sigara kâğıdı örneklerinde tanımlayan matematiksel fonksiyonun da  $I = c_1 * D + I_0 * (1 - exp(-c_2 * D))$  biçiminde olduğu belirlenmiştir. Burada,  $I$ ,  $I_0$  ve  $D$  sırasıyla, herhangi bir doz değerindeki normalize sinyal şiddetini, sinyal şiddetine katkı veren bileşenlerden birisinin doyum şiddet değerini ve kGy cinsinden uygulanan gama radyasyon dozunu,  $c_1$  ve  $c_2$  ise birim doz başına radikal üretme hızlarını (veya radyasyon verimini) göstermektedir. Her bir kâğıt örneği için matematiksel fonksiyonlara ait hesaplanan parametre değerleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.1’de verilmiştir. Tüm örneklerde ışınlama sonucunda oluşan serbest radikal ESR sinyal şiddetlerinin artan gama ışınım dozuyla artması bu örneklerin 0,5-10 kGy doz aralığında dozimetre olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir (Şekil 5.4). Diğer yandan Şekil 5.4’te üç farklı kâğıt örneği için elde edilen doz-cevap eğrilerinden görülebileceği gibi incelenen doz aralığında (0,5-10 kGy) sigara kâğıdı örneklerinin radyasyon verimliliğinin diğer iki örnekten daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.4 Fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin gama ışınlama dozuna bağlı değişimleri.

Tablo 5.1 0,5-10 kGy gama dozu aralığında ışınlanan fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde ışınlama ile oluşan sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin ışınlama dozuna bağlı değişimlerini karakterize eden matematiksel fonksiyonlara ait parametrelerinin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

Örnek	Fonksiyon	$c_1$ (kGy <sup>-1</sup> )	$c_2$ (kGy <sup>-1</sup> )	$I_0$	Korelasyon Katsayısı $r^2$
Fotoğraf Kâğıdı	$I = c_1 \cdot D$	3,71	-	-	0,9969
Sigara Kâğıdı	$I = c_1 \cdot D + I_0 \cdot (1 - \exp(-c_2 \cdot D))$	7,53	4,57	31,43	0,9811
Kâğıt Peçete	$I = c_1 \cdot D$	8,65	-	-	0,9949

#### 5.1.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı

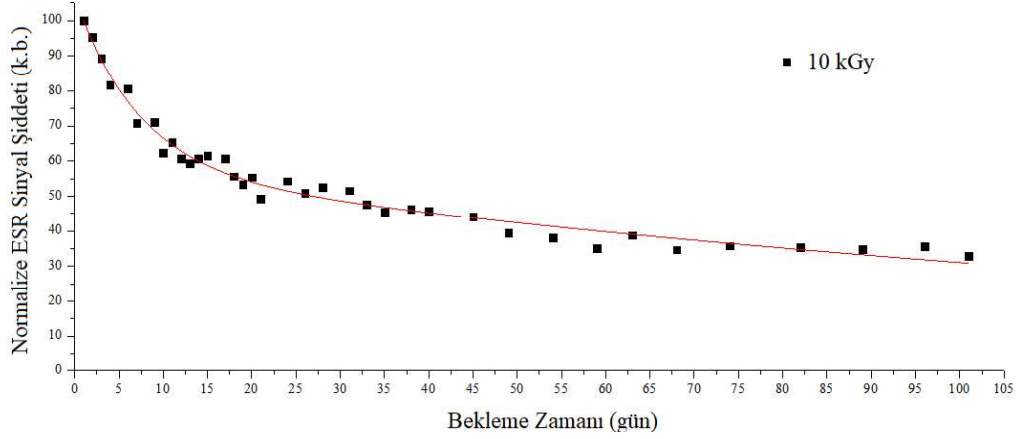
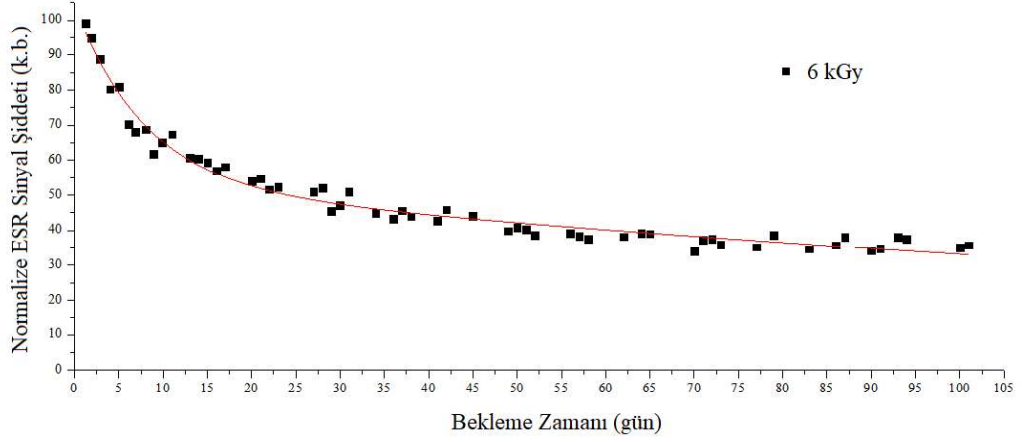
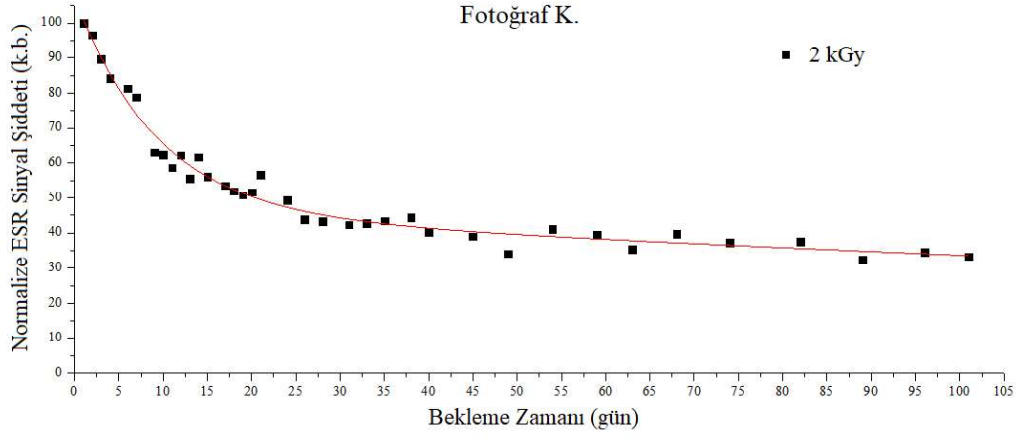
Bu davranışı incelemek için 2, 6 ve 10 kGy gama dozları ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örnekleri ışınlamadan sonra normal laboratuvar koşullarında (yaklaşık %35 ± 4 bağıl nem, 20 ± 2 °C sıcaklık ve atmosferik basınç) bekletilmiş ve ışınlamadan sonraki 100 günlük süre boyunca belli zamanlarda oda sıcaklığı ESR spektrumları alınmıştır. Deneyler boyunca örneklerin spektrometre kavitesi içerisindeki pozisyonlarının değişmemesine özen gösterilmiştir. Fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde ışınlama ile oluşan sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin farklı doz değerlerinde zamana bağlı değişimleri sırası ile Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi tüm örneklerde her üç doz değeri için ilk 30 gün içerisinde sinyal şiddetlerinde yaklaşık %50-55 oranlarında hızlı azalmalar gözlenmekte, ardından sinyallerin sönüm hızları büyük oranda azalmakta ve 100. günün sonundaki sinyal şiddetlerinin başlangıç değerlerinin yaklaşık %30’ları mertebesinde oldukları görülmektedir. Tüm kâğıt örneklerinin 100 günün sonunda yaklaşık %30 oranlarında ışınlama kaynaklı ESR sinyallerine sahip olmaları, onların doz saklama kabiliyetlerinin de iyi olduğunu göstermektedir. Bu durum bir dozimetrik malzemenin sağlaması gereken önemli koşullardan birisidir. Buna göre sterilizasyon amacıyla ışınlanacak gıda ürünlerinin ışınlama sırasında kâğıt ürünlerle sarılıp paketlenmeleri halinde ışınlamanın

tespitinde gıdanın kendisiyle beraber bu kâğıt örneklerinin de kullanılabilceği görülmektedir. Diğer taraftan, her bir kâğıt örneğinde ilk 30 gün içerisindeki sinyal sönüm hızlarının (birim zamandaki şiddet azalmalarının) ışınlama dozundan etkilenmediği, bütün örneklerde tüm doz değerlerinde yaklaşık olarak aynı mertebede olduğu görülmektedir (Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7).

Tablo 5.2 2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde ışınlama ile oluşan sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin normal laboratuvar koşullarında uzun dönem sönüm davranışlarını karakterize eden matematiksel fonksiyonlara ait parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

Örnek	Doz (kGy)	$I_{01}$	$I_{02}$	$k_1$ (gün <sup>-1</sup> )	$k_2$ (gün <sup>-1</sup> )	Korelasyon Katsayısı $r^2$
Fotoğraf Kâğıdı	2	67,19	32,84	0,0073	0,15	0,9812
	6	56,18	50,55	0,0051	0,14	0,9879
	10	61,60	44,04	0,0043	0,089	0,9870
Sigara Kâğıdı	2	67,64	32,31	0,00075	0,052	0,9754
	6	69,21	32,60	0,0011	0,079	0,9780
	10	61,65	40,01	0,00020	0,039	0,9942
Kâğıt Peçete	2	49,96	50,58	0,0058	0,071	0,9836
	6	49,94	55,94	0,0047	0,13	0,9820
	10	48,70	54,15	0,0064	0,071	0,9931

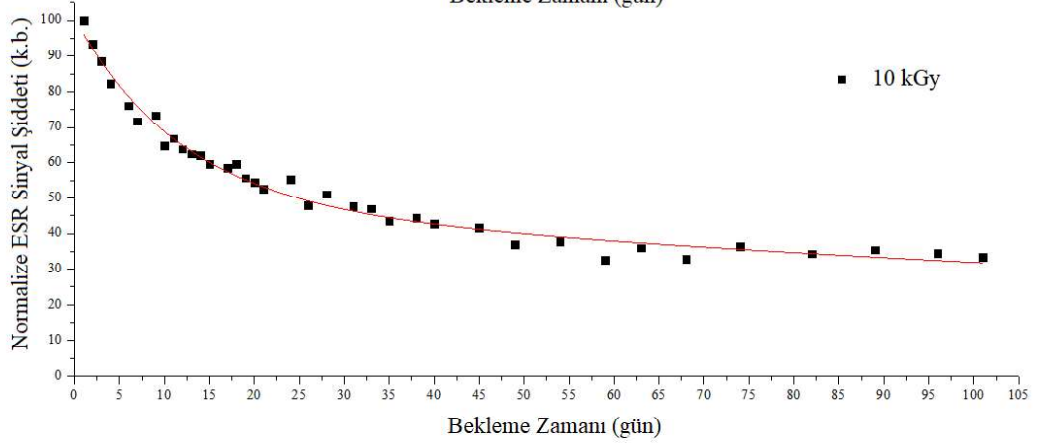
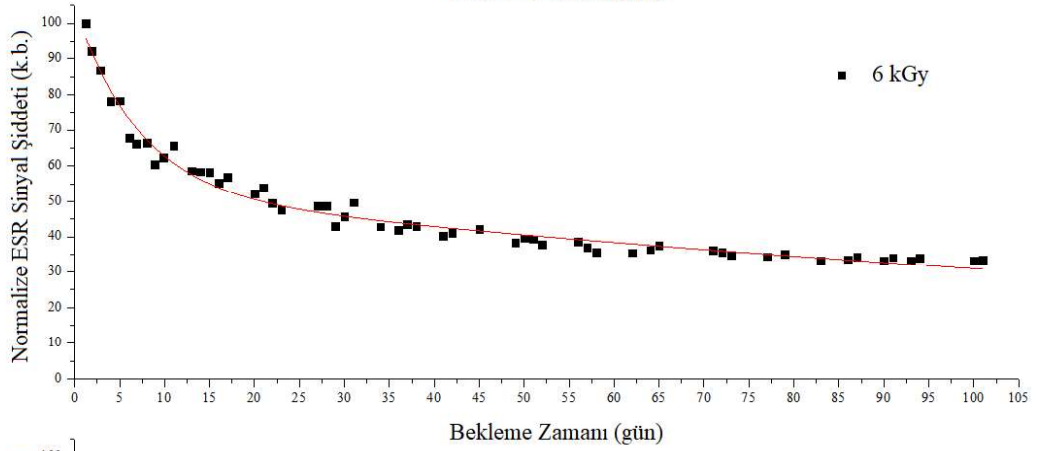
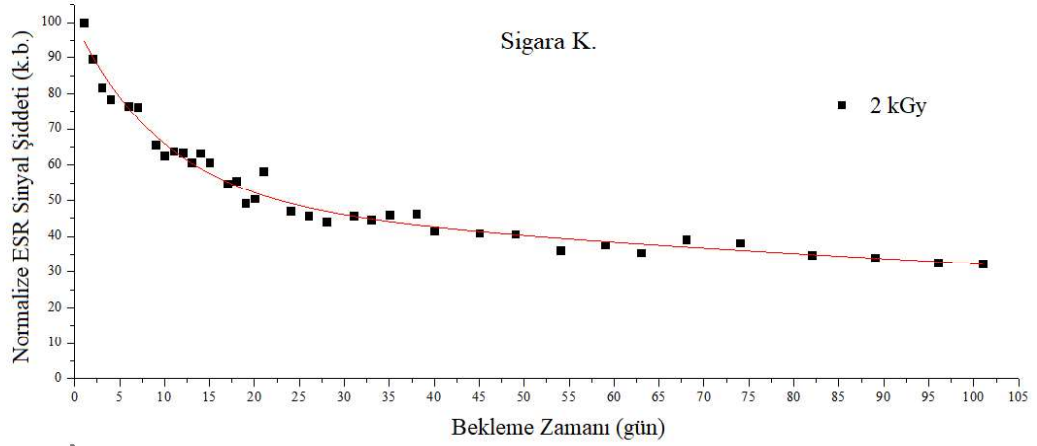
Bütün kâğıt örneklerinde her üç doz değeri için sinyal şiddetlerinin zamana bağlı değişimlerinin nasıl bir matematiksel fonksiyon ile tanımlanabileceğini belirlemek için değişik matematiksel fonksiyonlar kullanılarak benzetişim (fit) işlemleri yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, deneysel verilerin en iyi  $[I=I_{01}exp(-k_1t) + I_{02}exp(-k_2t)]$  ifadesine sahip bir fonksiyon ile tanımlanabileceği sonucuna varılmıştır. Bu fonksiyonda;  $t$ ,  $I$ ,  $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $k_1$  ve  $k_2$  parametreleri sırasıyla, ışınlamanın bitişinden sonra geçen süreyi, herhangi bir  $t$  zamanındaki sinyal şiddetinin, ışınlamanın ardından kararsız radikallerin sinyal şiddetlerine katılım ağırlık oranlarını ve bunlara ait tepkime hız sabitlerini göstermektedir. Her bir kâğıt örneği için bu fonksiyonun benzetişim (fit) parametreleri ve korelasyon (uyum) katsayıları Tablo 5.2'de



Şekil 5.5 2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış fotoğraf kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan sol uydu ESR sinyal ( $g=2,0279$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi

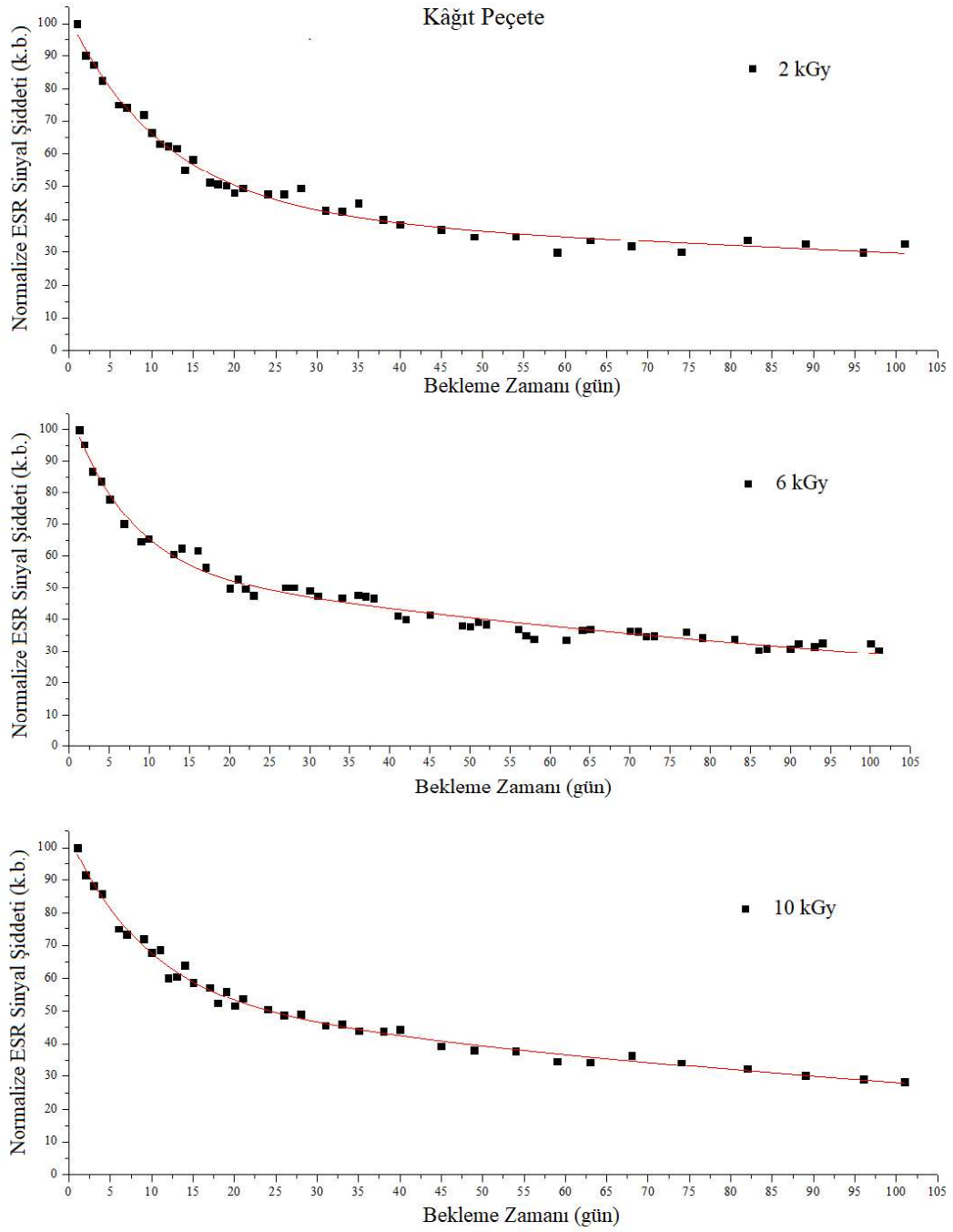
verilmiştir. Bu sonuçlara göre her bir kâğıt örneğinin deneysel ESR spektrumlarındaki sol uydu ESR sinyallerinin oluşumlarına ayrı reaksiyon hız





Şekil 5.6 2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış sigara kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan sol uydu ESR sinyal ( $g=2,0270$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi

sabitine sahip iki serbest radikalin katkı getirdiği ve bunların da birinci dereceden kinetiğe göre sönümlenme eğiliminde oldukları belirlenmiştir. Tablodan da



Şekil 5.7 2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış kâğıt peçete örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan sol uydu ESR sinyal ( $g=2,0267$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi

görülebileceği gibi aynı tür kâğıt örnekleri için tepkime hız sabitlerinde ( $k_1$ ,  $k_2$ ) ışınlama dozuna bağlı olarak dikkate değer değişimler olmamaktadır. Diğer bir

deyişle, incelenen kâğıt örneklerinde sol uydu sinyallerini oluşturan serbest radikallere ait sinyal sönüm hızları doza bağı olarak dikkate değer bir değişim göstermemektedir.

### **5.1.5 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama**

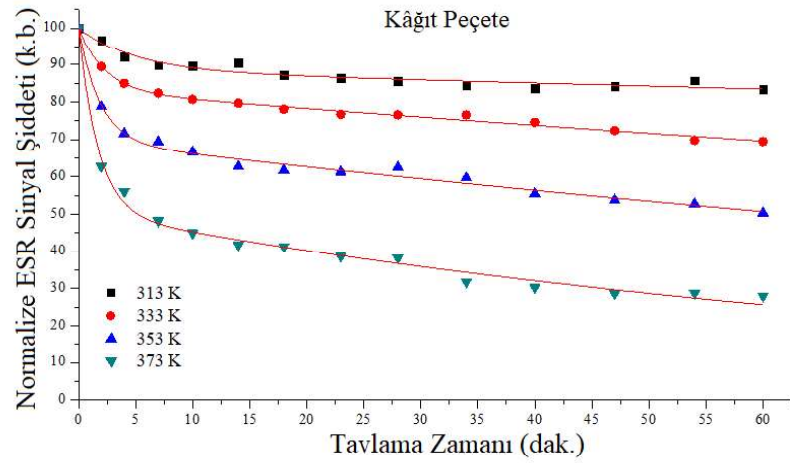
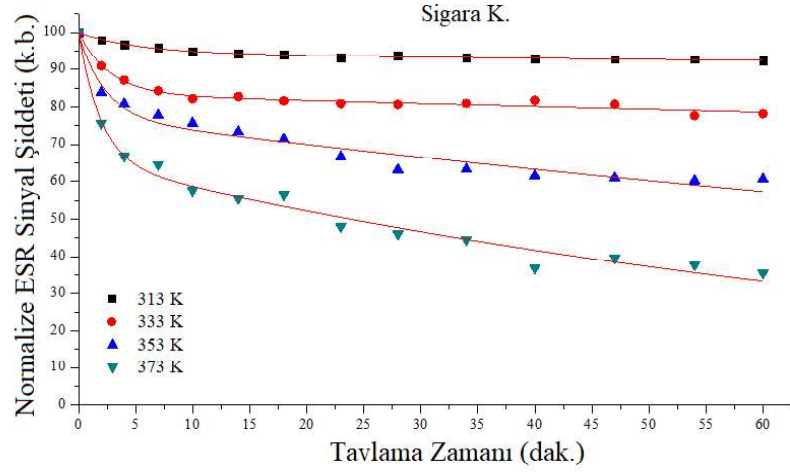
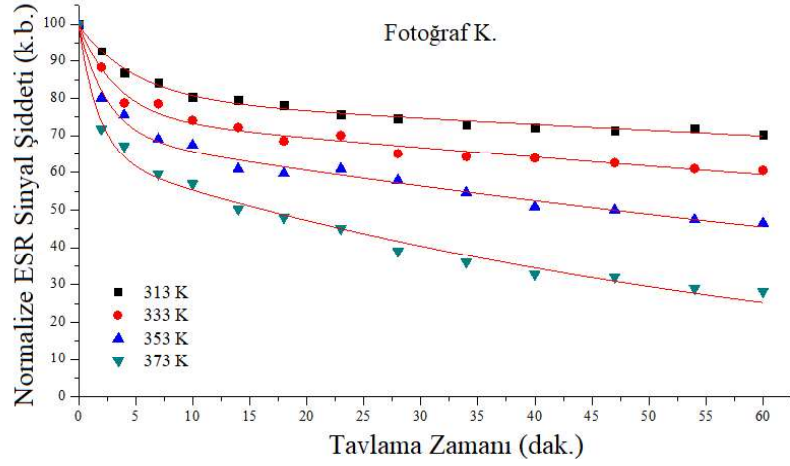
Işınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde gözlenen deneysel ESR spektrumlarının oluşumundan sorumlu olan serbest radikallerin yüksek sıcaklıklardaki kinetik özelliklerini incelemek için tavlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 10 kGy'lik gama doz değerinde ışınlanmış örnekler kullanılmıştır. Işınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örnekleri 313, 333, 353 ve 373 K sıcaklık değerlerindeki su banyolarında 2 ila 60 dakika arasındaki zaman aralıklarında bekletilerek, ışınlamayla oluşturulan serbest radikallere ait sönüm süreçleri ile ilgili daha fazla bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Su banyolarında bekletilen örneklerin sıcaklıklarının tekrar oda sıcaklığı düzeyine gelmesinden sonra oda sıcaklığında ESR spektrumları kaydedilmiştir. Bu şekilde kaydedilen spektrumlardaki selülozik radikal kaynaklı sol uydu sinyal şiddetlerinin tavlama sıcaklığı ve tavlama zamanı ile nasıl değiştikleri belirlenmiştir. İncelenen kâğıt örneklerinin hepsinde sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin artan tavlama süresi ile azaldığı ve bu azalmaların artan tavlama sıcaklıkları ile çok daha belirgin hale geldikleri gözlenmiştir. Bununla ilgili herbir kâğıt örneği için elde edilen deneysel bulgular Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda artan moleküler çalkantıya bağı olarak moleküllerin, dolayısı ile serbest radikallerin titreşim genliklerinin artması radikalik ürünlerin daha hızlı bir şekilde sönümlenmelerine neden olacaktır. Şekil 5.8'de görüldüğü gibi serbest radikallerin sayısı ile orantılı ESR sinyal şiddetlerinin azalma hızlarının artan tavlama sıcaklığı ile arttığı ve her bir kâğıt örneği için 373 K'de en büyük değerine ulaştığı görülmektedir. Oda sıcaklığındaki uzun dönem sönüm bulgularında olduğı gibi burada da deneysel ölçüm sonuçlarını en iyi biçimde, birinci dereceden üstel olarak azalan iki tane matematiksel fonksiyonun toplamı biçiminde tasvir edilebildiğı belirlendi. Şekil 5.8'de her bir kâğıt örneği için elde edilen izotermlerden deneysel spektruma katkı yapan serbest

radikallere ait reaksiyon hız sabitleri ( $k_1$ ,  $k_2$ ) belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar Tablo 5.3'te gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde, her kâğıt örneği için genel olarak ESR spektrumlarının sol uydu sinyallerine katkı yapan serbest radikallerin reaksiyon hız sabitlerinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişim gösterdikleri ve bu değişimlerin reaksiyon hız sabiti  $k_1$  olan radikaller için daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu reaksiyon hız sabitleri kullanılarak her bir kâğıt örneği için elde edilen teorik azalma eğrileri (izoterm) Şekil 5.8'da sürekli çizgilerle verilmiştir. Burada deneysel verilerle (semboller) teorik eğriler (düz çizgiler) arasındaki uyumun da oldukça iyi olduğu görülmektedir.

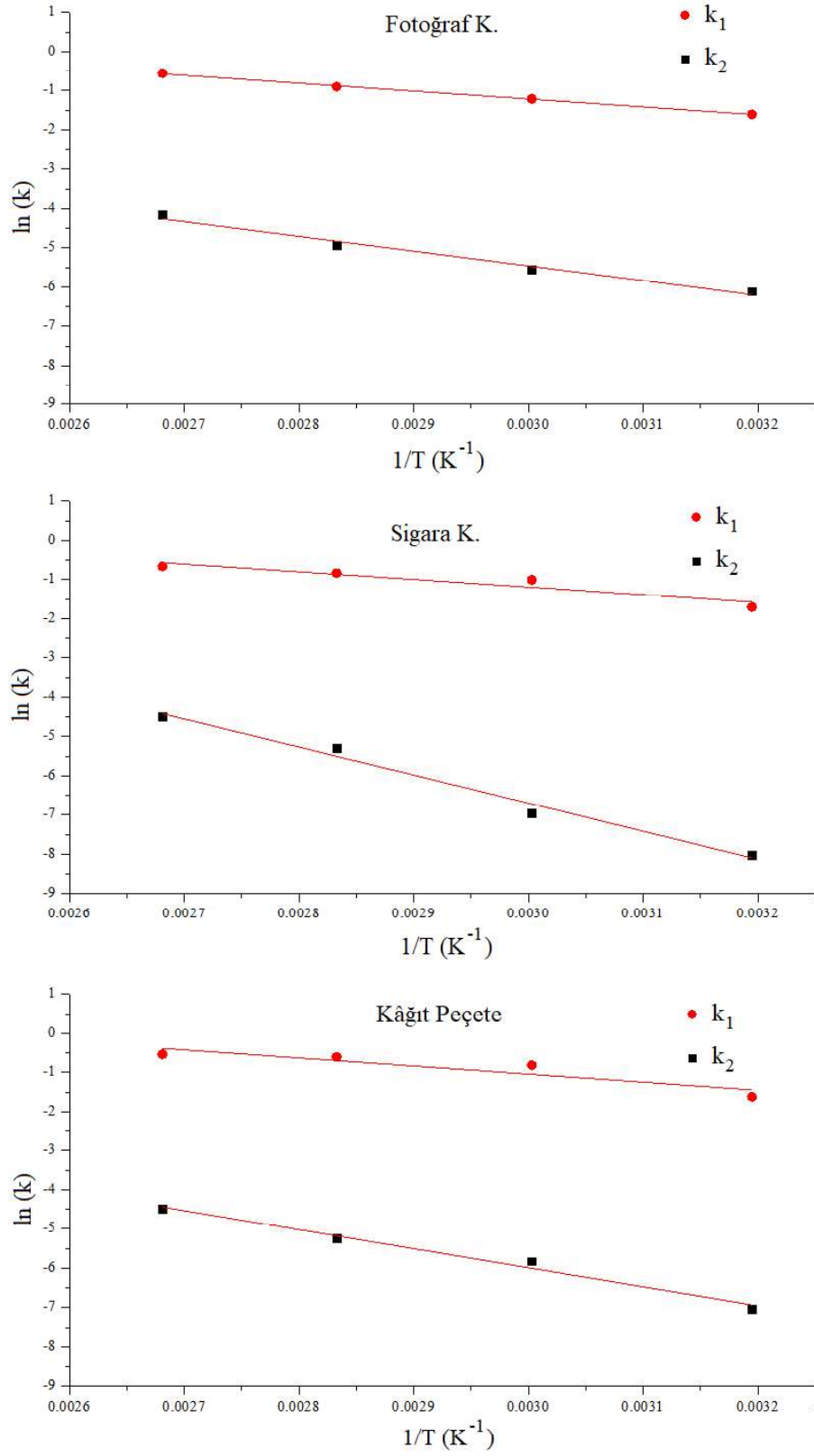
Tablo 5.3 Işınlama etkisi ile fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde oluşan sol uydu ESR sinyallerinin tavlama deneylerinden elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Örnek	Sıcaklık (K)	$k_1$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2$ (dak <sup>-1</sup> )	Korelasyon Katsayısı $r^2$
Fotoğraf Kâğıdı	313	0,19959	0,00221	0,9896
	333	0,29701	0,00385	0,9791
	353	0,40554	0,00718	0,9875
	373	0,57283	0,01569	0,9888
Sigara Kâğıdı	313	0,18134	0,00033	0,9899
	333	0,36468	0,00096	0,9776
	353	0,43488	0,00502	0,9575
	373	0,51588	0,01129	0,9801
Kâğıt Peçete	313	0,19796	0,00088	0,9355
	333	0,44211	0,00295	0,9924
	353	0,54562	0,00530	0,9883
	373	0,58412	0,01134	0,9901

Tavlama deneylerinden elde edilen reaksiyon hız sabiti değerleri kullanılarak sol uydu ESR sinyaline katkı yapan serbest radikallerin yüksek sıcaklık sönüm aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bunun için Arrhenius bağıntısı temelinde her kâğıt



Şekil 5.8 10 kGy ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin sol uydu ESR sinyal şiddetlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında tavlama zamanına bağlı değişimleri (Burada semboller deneysel verileri ve sürekli çizgiler de deneysel verilerle uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.)



Şekil 5.9 10 kGy gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinde sol uydu ESR sinyaline katkı yapan serbest radikaller için  $\ln(k)$ - $1/T$  (Arrhenius) grafikleri

örneği için  $\ln(k)-1/T$  grafikleri oluşturulmuş ve grafiklerdeki noktalardan geçen en iyi doğrular belirlenmiştir. Her bir kâğıt örneği için elde edilen bu grafikler Şekil 5.9'da verilmiştir. Bu doğruların eğiminden herbir kâğıt örneğinin ESR spektrumlarındaki sol uydu ESR sinyallerine katkı yaptığı düşünülen selüloz serbest radikallerinin aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve bu yolla hesaplanan sonuçlar Tablo 5.4'te verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi herbir kâğıt örneğinde ışınlama sonucunda oluşan sol uydu ESR sinyallerine farklı aktivasyon enerjilerine sahip serbest radikaller katkı yapmaktadırlar. Hesaplanan bu aktivasyon enerji değerleri daha önceki bölümde iğde kabukları için bulunan değerlerle ve literatürde organik kökenli başka radikaller için öngörülen enerji değerleriyle de uyumaktadır. Burada fotoğraf kâğıdı örneklerinde  $E_1 = 16,85 \pm 0,45 \text{ kJ/mol}$ , sigara kâğıdı örneklerinde  $E_1 = 16,34 \pm 3,87 \text{ kJ/mol}$  ve kâğıt peçete örneklerinde  $E_1 = 17,15 \pm 5,24 \text{ kJ/mol}$  aktivasyon enerjilerine sahip serbest radikaller diğer ikinci tür ( $E_2$ ) radikallere göre sıcaklığın yükselmesinden daha fazla etkilenmektedirler. Diğer bir deyişle, Şekil 5.8'de yaklaşık ilk 10 dakika içerisindeki hızlı sinyal sönümlenmelerinden ağırlıklı olarak aktivasyon enerjileri daha düşük olan bu radikallerin sorumlu oldukları söylenebilir.

Tablo 5.4 10 kGy gama dozu ile ışınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin sol uydu ESR sinyallerine katkı yapan serbest radikaller için hesaplanan aktivasyon enerjileri

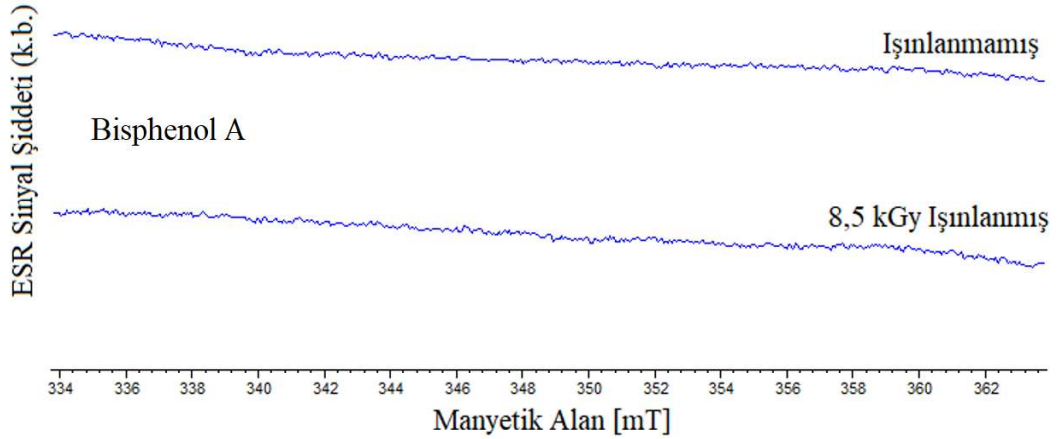
Örnek	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)		Korelasyon Katsayısı $r^2$
	$E_1$	$E_2$	
Fotoğraf K.	$16,85 \pm 0,45$	$31,36 \pm 2,91$	0,9863
Sigara K.	$16,34 \pm 3,87$	$59,54 \pm 4,92$	0,9143
Kâğıt Peçete	$17,15 \pm 5,24$	$40,16 \pm 3,29$	0,8723

Işınlanmış kırmızı, sarı ve yeşil fotokopi kağıtları da buraya kadar incelenen kâğıt örnekleriyle tamamen aynı yapıda ve özelliklerde ESR sinyalleri vermişlerdir. Bu örnekler için de ESR spektrumlarındaki sol uydu sinyallerinin mikrodalga gücüne, ışınlama dozuna, zamana ve sıcaklığa bağlı davranışlarının buraya kadar anlatılan kâğıt örnekleriyle oldukça benzerlik göstermeleri sonucunda yer kazanmak ve

deneysel veri yoğunluğunu bir nebze azaltabilmek adına tez kapsamında bu örnekler için elde edilen sonuçlara yer verilmemiştir.

## 5.2 Beyaz Fotokopi Kâğıdı, Termal Kâğıt ve Saman Kâğıdı ile İlgili Bulgular

Bu bölümde incelenen termal kâğıt örneklerinde sıcaklık etkisi ile renklenmeyi tetiklemesi için kullanılan Bisphenol A kimyasalının saf formu ışınlanarak oda sıcaklığında ESR spektrumları kaydedilmiş ve ışınlanmamış ve 8,5 kGy gama radyasyon dozu ile ışınlanmış BPA örneklerinin spektrumları Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Spektrumlardan görüldüğü gibi ışınlama işlemi BPA maddesinde serbest radikal kaynaklı herhangi bir ESR sinyali oluşturmamıştır. Diğer bir deyişle bu örneklere ait ESR spektrumlarında katkı maddesi kaynaklı bir sinyalin olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.10 Işınlanmamış (kontrol) ve 8,5 kGy gama dozu ile ışınlanmış saf Bisphenol A (BPA) örneğine ait oda sıcaklığı ESR spektrumları

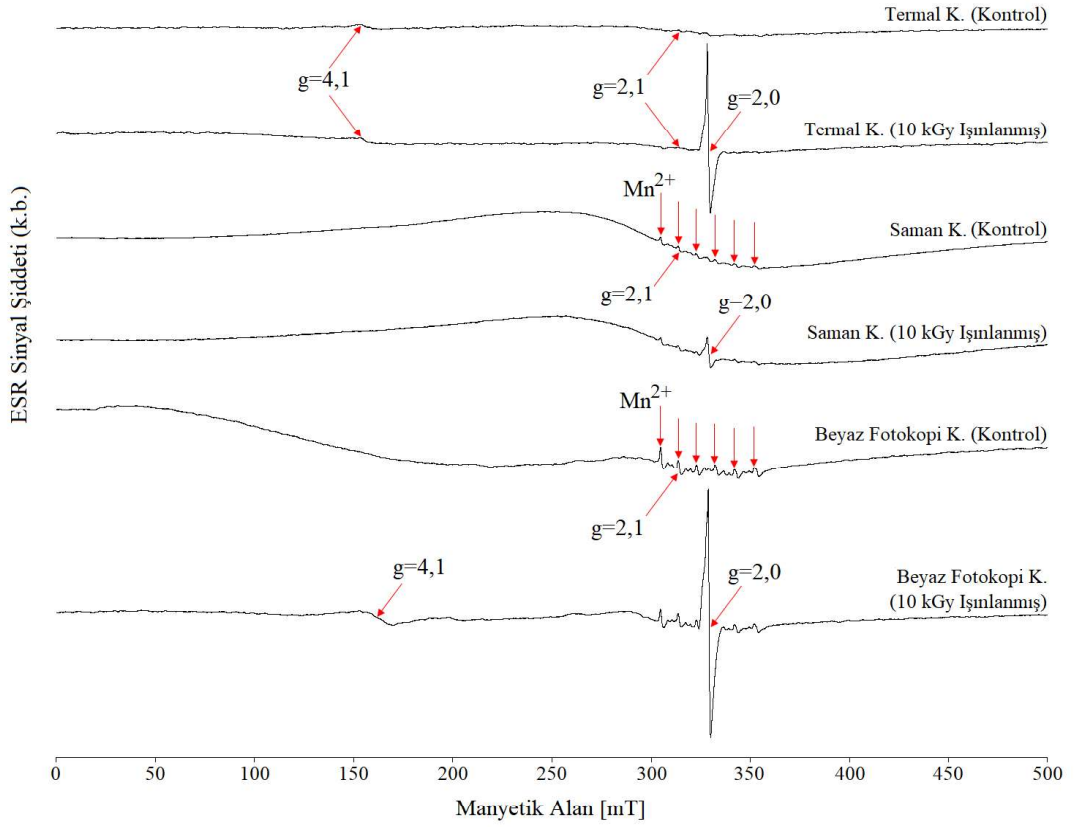
### 5.2.1 Işınlanmış ve Kontrol (Işınlanmamış) Örneklerin Spektrumları

Bu bölümde kontrol (ışınlanmamış) ve ışınlanmış beyaz fotokopi kâğıdı, termal kâğıt (kasa fişi) ve saman kâğıdı gibi günlük hayat içerisinde sıklıkla kullanılan kâğıt örneklerinde gama ışınlaması ile oluşan serbest radikallerin türleri ile bunların doza, sıcaklığa ve zamana bağlı davranışları ESR tekniği ile incelenmeye çalışılmıştır.



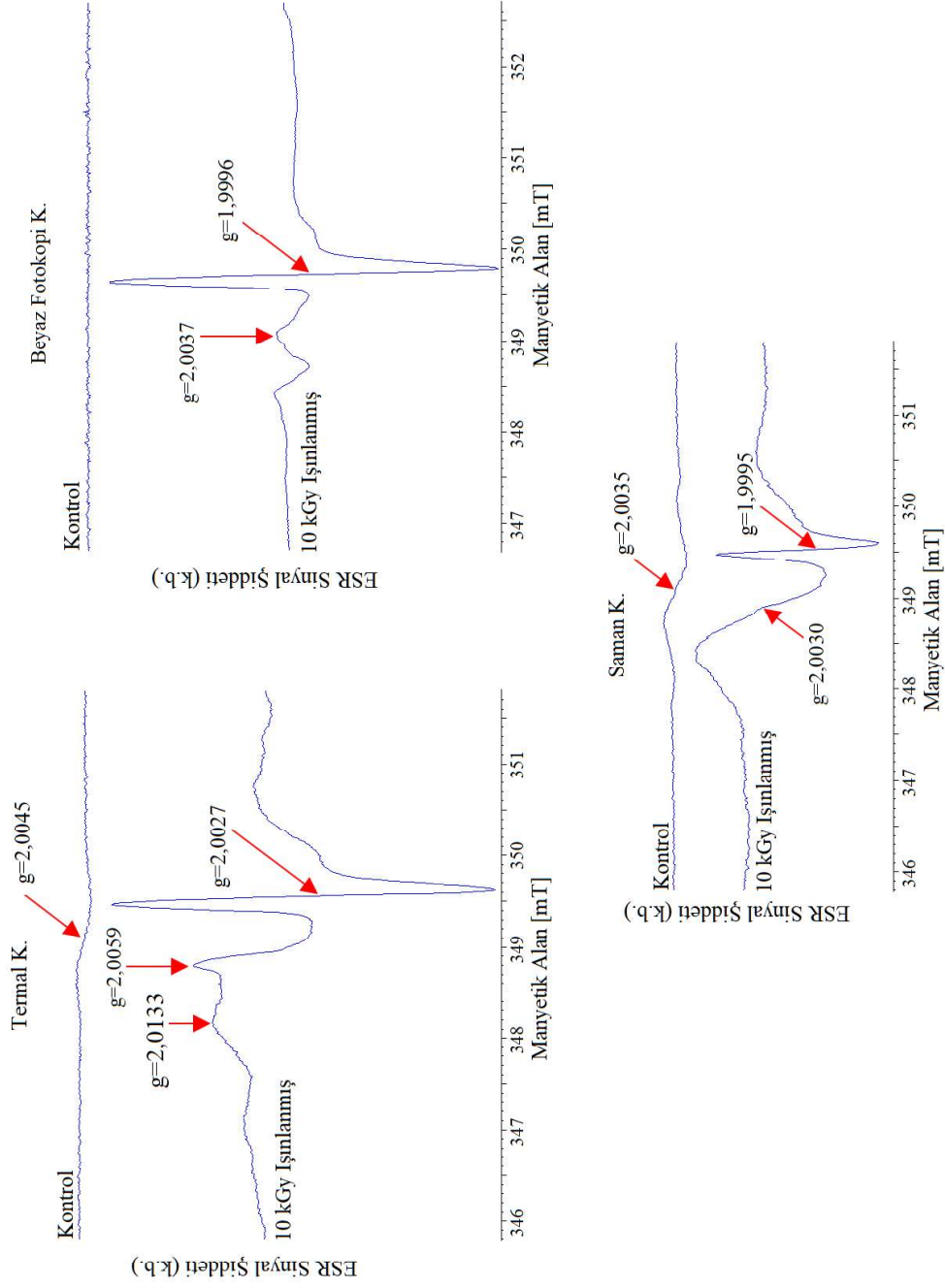
Şekil 5.11’de manyetik alan tarama aralığının 500 mT olduğu durumda ışınlanmamış (kontrol) beyaz fotokopi kâğıdı, termal kâğıt ve saman kâğıdı örneklerine ait oda sıcaklığı ESR spektrumları verilmiştir. Spektrumlardan görüldüğü gibi, her bir kâğıt örneğinde bağlayıcı olarak eser miktarda bulunabilen hematit minerallerindeki  $Fe^{3+}$  iyonlarından kaynaklandığı düşünülen ve spektroskopik yarıлма çarpanı değeri  $g=2,1$  olan sinyaller gözlenmiştir. Termal kâğıt ve beyaz fotokopi kâğıtlarında ayrıca düşük alan taraflarında yine  $Fe^{3+}$  iyonlarından kaynaklandığı düşünülen ilave sinyaller gözlenmiştir (Şekil 5.11). Bunlara ilave olarak saman kâğıdı ve fotokopi kâğıtlarının spektrumlarında  $Mn^{2+}$  iyonlarına ait altı çizgili spektrumlar da ortaya çıkmıştır.

Kâğıt örneklerinin 10 kGy gama dozu ile ışınlanmaları sonucunda  $g=2,0$  bölgesinde tekli yapıdaki ESR sinyalleri ortaya çıkmıştır. Bu sinyallere ait şiddet değerlerinin termal kâğıt ve fotokopi kâğıtlarında oldukça yüksek, saman kâğıdında çok daha düşük değerde olduğu görülmektedir. Işınlama ile  $g=2,0$  bölgesinde oluşan serbest radikal sinyallerini daha ayrıntılı analiz edebilmek için termal kâğıt (kasa fişi), beyaz fotokopi kâğıdı ve saman kâğıdı örnekleri için manyetik alan tarama aralığı 6 mT yapılarak oda sıcaklığı ESR spektrumları alınmıştır. Bu şartlarda elde edilen ESR spektrumları Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi ışınlanmamış(kontrol) beyaz fotokopi kâğıdında dikkate değer bir rezonans sinyali gözlenmezken, termal kâğıt ve saman kâğıdı örneklerinde spektroskopik yarıлма çarpanları sırasıyla  $g= 2,0045$  ( $\Delta H_{pp}=0,8$  mT) ve  $g=2,0035$  ( $\Delta H_{pp}=0,8$  mT) olan zayıf şiddetli tekli sinyaller gözlenmiştir. Yine şekil 5.12’den görülebileceği gibi 10 kGy ışınlanmış örneklerde ışınlanma sonucunda oluşan ESR spektrumlarının yapısı bir önceki kesimde incelenen ve selüloz tabanlı ESR sinyalleri ihtiva eden spektrumlardan oldukça farklı bir yapı sergilemektedir. Diğer bir deyişle spektrumların hiçbirisi kâğıdın temel bileşeni olan selülozik yapıda bir ESR sinyali göstermemiştir. Işınlama ile termal kâğıt (tk), fotokopi kâğıdı (fk) ve saman kâğıdı (sk) örneklerinin herbirinde spektroskopik yarıлма çarpanı değeri sırasıyla  $g_{tk1}=2,0133$   $g_{(tk)2}=2,0059$ ,  $g_{tk3}= 2,0027$ ,  $g_{fk1}=2,0037$   $g_{fk2}= 1,9996$  ve  $g_{sk1}=2,0030$   $g_{sk2}=1,9995$  olan sinyaller gözlenmiştir (Şekil 5.12). İncelenen kâğıt örneklerinin



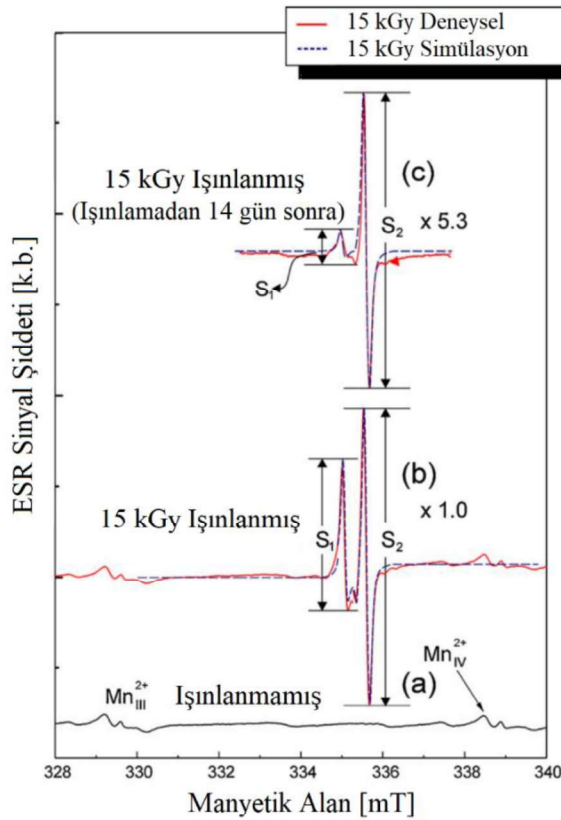
Şekil 5.11 Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin manyetik alan tarama aralığı 500 mT olacak biçimde oda sıcaklığında ESR spektrumları

spektrum sinyal şiddetleri hariç olmak üzere, spektrum şekilleri, sinyal genişlikleri ve ölçülen spektroskopik yarıлма çarpanı değerleri literatürde çeşitli resim tablolarında kullanılan karbonat tabanlı dolgu malzemelerinin (pigmentlerin) ESR spektrumlarıyla oldukça benzeşmektedir. Literatürde bazı resim tablolarında kullanılan ışınlanmamış ve 15 kGy'lik gama dozunda ışınlanmış karbonat tabanlı pigmentler kullanılarak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlar desenleri Şekil 5.13'te gösterilmektedir (Negut, Bercu ve Dului, 2012). Şekil 5.13'te  $S_1$  sinyalleri için spektroskopik yarıлма çarpanı  $g_{s1}=1,99779-1,99575$  aralığında verilirken  $S_2$  sinyali için  $g_{s2}=1,99468-1,99375$  aralığında verilmektedir (Negut, Bercu ve Dului, 2012). Işınlanmış kalsit örneklerinde ışınlama sonucunda elde edilen ESR sinyallerine ait spektroskopik yarıлма çarpanı değerlerinin yaklaşık olarak 2,0057-1,9973 aralığına düştükleri gözönüne alınırsa incelenen kâğıt örneklerinde ışınlama



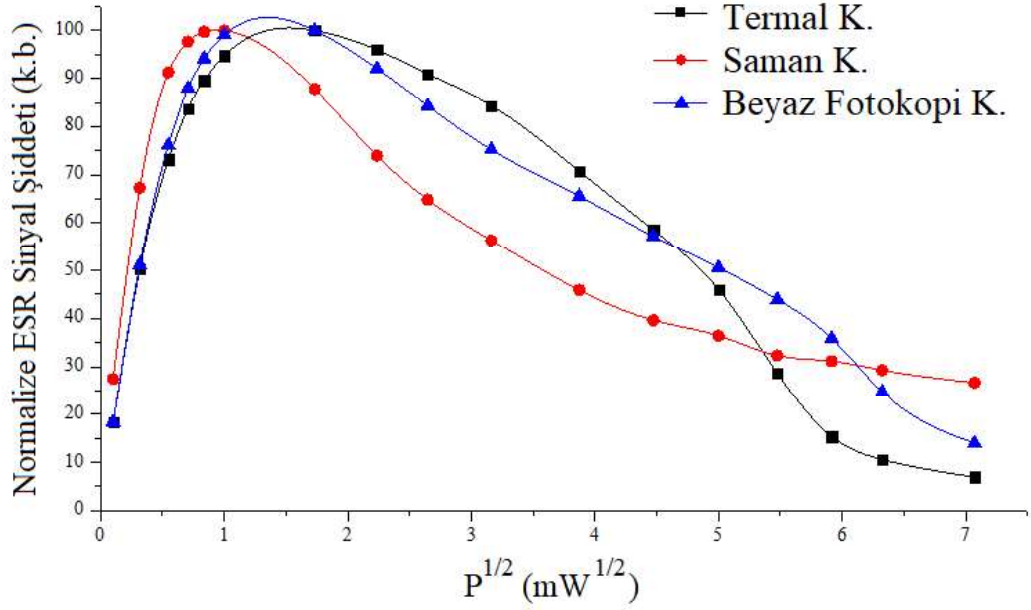
Şekil 5.12 Işınlanmamış (kontrol) ve 10 kGy'lik gama dozu ile ışınlanmış termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin 6 mT manyetik alan tarama aralığında elde edilen oda sıcaklığı ESR spektrumları

sonucunda oluşan serbest radikallerin de kâğıt örneklerinde kâğıdın beyazlığını, opaklığını, düzgünlüğünü ve ağırlığını artırmak amacıyla kullanılan kalsit tabanlı pigmentlerden kaynaklanan  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  ve  $\text{SO}_3^-$  türünde serbest radikallerden oluşabileceği biçiminde yorumlanmıştır (Schellmann ve Radtke, 1999; Engin, Aydaş, Özkul, Zeyrek, Büyüm ve Gül, 2010). Kâğıt örneklerinde kalsitik minerallerde sıklıkla gözlenebilen  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarına ait altı çizgili spektrumların varlığı da bu yorumu destekler bir durumdur (Gunasekaran ve Anbalagan, 2008; Engin ve diğer., 2010). Işınlama sonucunda kâğıt örneklerindeki dolgu malzemelerinde (pigmentlerde) oluşabilecek serbest radikaller, diğer bir deyişle atomik veya moleküler yapıda tuzaklanmış olan elektronlar aynı zamanda birer renk merkezi olarak da değerlendirilebilirler. Sterilizasyon amacıyla gama ışınlarıyla ışınlanan kâğıt tabanlı dökümanlarda zaman zaman gözlenebilen (Negut, Bercu ve Dului, 2012) ve kütüphaneci veya arşivciler tarafından arzu edilmeyen renklemelerin nedenlerinden birisi de kalsit gibi pigment minerallerinde oluşan bu paramanyetik merkezlerdir.



Şekil 5.13 15 kGy gama dozu ile ışınlanmış karbonat tabanlı pigmentler için oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumları (Negut, Bercu ve Dului, 2012)

Çalışmaların bundan sonraki kısımlarında ışınlamayla oluşan serbest radikal sinyallerinin mikrodalga gücüne, ışınlama dozuna, zamana ve sıcaklığa bağlı değişimlerinin takibinde spektroskopik yarımla çarpanı değerleri termal kâğıt için  $g= 2,0027$ , saman kâğıdı için  $g=1,9995$  ve beyaz fotokopi kâğıdı için ise  $g=1,9996$  olan sinyaller kullanılmıştır (Şekil 5.12).



Şekil 5.14 Gama ışınlarıyla 10 kGy doz alacak biçimde ışınlanmış termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ölçülen ESR sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga güçlerine bağlı değişimleri

### 5.2.2 ESR Sinyallerinin Mikrodalga Gücüne Bağlı Davranışları

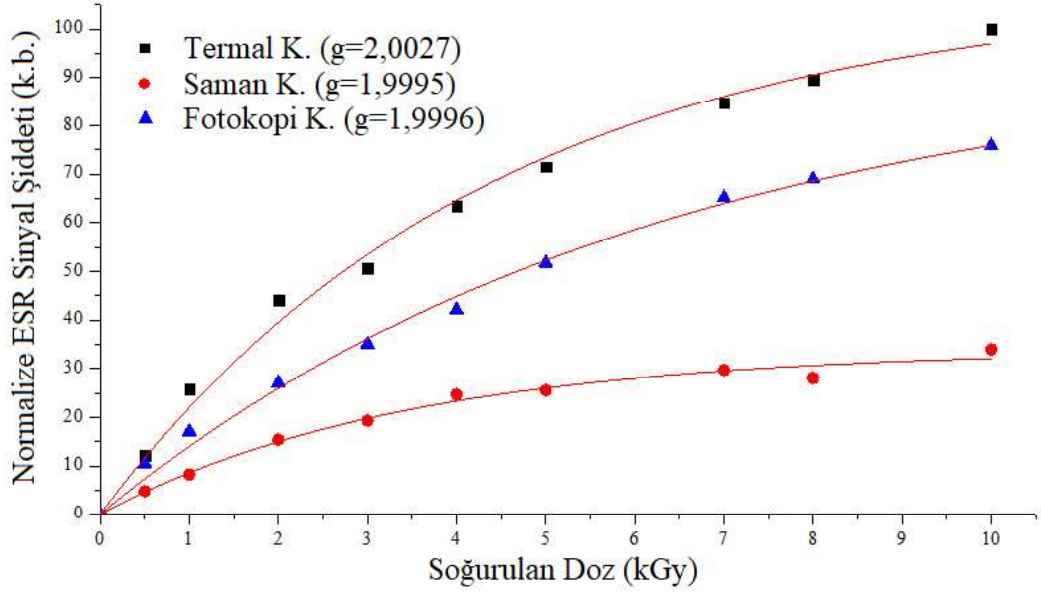
Termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıtlarında ışınlama sonucunda oluşan serbest radikal sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücüne bağlı davranışlarını incelemek için örnekler gama ışınlarıyla 10 kGy doz alacak şekilde ışınlanmıştır. Herbir kâğıt örneğinde sinyal şiddetlerinin 0,01-50 mW aralığında mikrodalga gücüne bağlılıkları oda sıcaklığında incelenmiş ve elde edilen bulgular şekil 5.14'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sinyal şiddetlerinin 1 mW'lık güç değerine kadar yaklaşık doğrusal bir biçimde arttıkları ve 1mW civarında doyuma erişip ardından

azalma eğilimine girdikleri görülmektedir. Herbir kâğıt örneğindeki sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücüne bağlı davranışlarının benzer biçimde olması ışınlama sonucunda bu bölümde incelenen kâğıt örneklerinde benzer türlerde serbest radikaller oluştuğunu göstermektedir. Mikrodalga doyum değerinden uzak kalabilmek adına örnekler üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda mikrodalga güç değeri 0,5 mW olarak seçilmiştir. Örneklerde en düşük ışınlama dozlarında bile gürültü sinyallerinden net olarak ayırdedilebilen daha şiddetli ESR sinyalleri elde edebilmek için çalışma boyunca beyaz fotokopi kâğıdı ve termal kâğıt için 0,2 mT, saman kâğıdı için 0,1 mT'luk modülasyon alanı genlikleri seçilmiştir.

### 5.2.3 Doz-Cevap Eğrisi

Termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıtlarının dozimetrik malzeme olarak kullanılıp kullanılmayacaklarını belirleyebilmek amacıyla her bir kâğıttan türü için hazırlanan örnekler 0,5-10 kGy gama doz aralığında oda sıcaklığında ışınlanıp ardından oda sıcaklığında ESR spektrumları alınmıştır. Bunun amaçla termal kâğıt (tk), beyaz fotokopi kâğıdı (fk) ve saman kâğıdı (sk) örnekleri için spektroskopik yarımla çarpanı değerleri  $g_{tk}=2,0027$ ,  $g_{fk}=1,9996$  ve  $g_{sk}=1,9995$  olan sinyallere ait şiddet değerlerinin radyasyon dozuna bağlı değişimleri ölçülmüştür. Her bir kâğıt örneği için elde edilen doz-cevap eğrileri Şekil 5.15'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi bu bölümde incelenen kâğıt örneklerinin tümünde çalışılan gama dozu aralığında ESR sinyal şiddetleri artan doz ile aynı biçimde ve eğrisel olarak artmıştır. Her bir kâğıt örneği için bu şiddet artışlarını en iyi şekilde tanımlayabilecek matematiksel fonksiyonun  $I= I_0*(1-exp(-c*D))$  biçiminde olduğu belirlenmiştir. Bu fonksiyonda  $I$  herhangi bir  $D$  dozu değerindeki sinyal şiddetini,  $I_0$  dozun çok büyük olduğu durumdaki (sonsuz doz) sinyal şiddetini (doyum değeri),  $c$  ise birim gama dozu başına radikal oluşturma olasılığını (radyasyon verimini) göstermektedir. Bu bağlamda yapılan hesaplamalar sonucunda her bir örnek için matematiksel fit fonksiyonuna ait olan ve Tablo 5.5'te sunulan parametre değerleri elde edilmiştir. Gerek doz-cevap eğrilerinden, gerekse Tablo 5.5'teki  $c$  ve  $I$  değerlerinden görüldüğü gibi termal kâğıdın radyasyon duyarlılığı en fazla olurken

saman kağıdının ki en düşük olmuştur. Burada vurgulanması gereken önemli bir nokta da çalışılan doz aralığında örnek spektrumlarının şekli, spektroskopik yarımla çarpanları ( $g$ ) ve iki tepe arası sinyal genişlik değerleri ( $\Delta H_{pp}$ ) gibi spektral parametrelerinde dikkate değer değişimler gözlenmediğidir.



Şekil 5.15 Termal kâğıt ( $g=2,0027$ ), saman kâğıdı ( $g=1,9995$ ) ve beyaz fotokopi kâğıdı ( $g=1,9996$ ) örneklerine ait ESR sinyallerinin gama ışınlama dozuna bağlı değişimleri

Tablo 5.5 0,5-10 kGy gama dozu aralığında ışınlanan termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ışınlama ile oluşan ESR sinyal şiddetlerinin ışınlama dozuna bağlı değişimlerini karakterize eden matematiksel fonksiyona ait parametrelerinin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

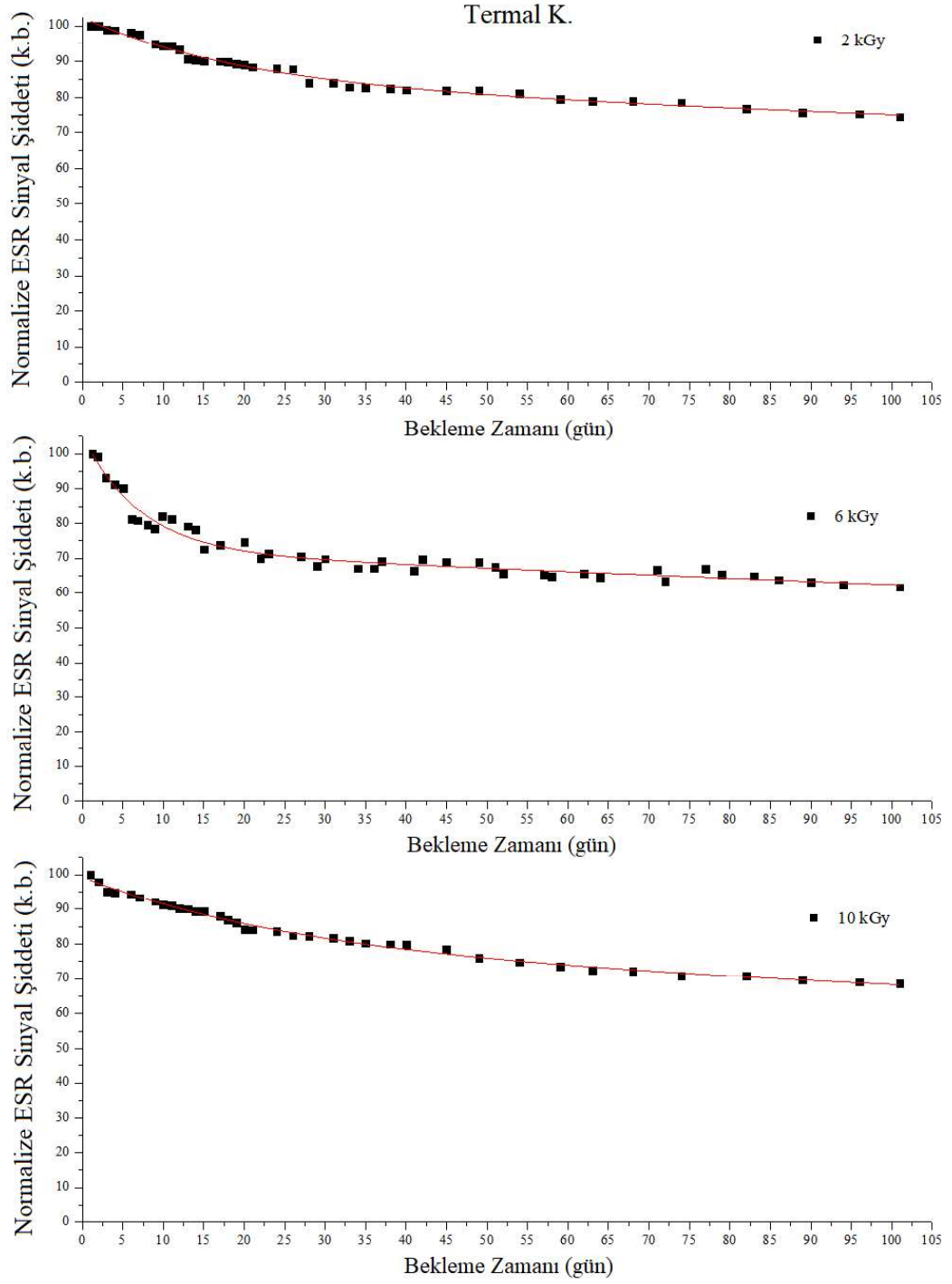
Örnek	$I_s$	$c$ ( $kGy^{-1}$ )	Korelasyon katsayısı ( $r^2$ )
Termal K.	108,08	0,2274	0,9933
Saman K.	33,91	0,2904	0,9878
Beyaz Fotokopi K.	95,33	0,1587	0,9941

#### 5.2.4 Sinyal Şiddetinin Oda Sıcaklığında Uzun Dönem Sönüm Davranışı

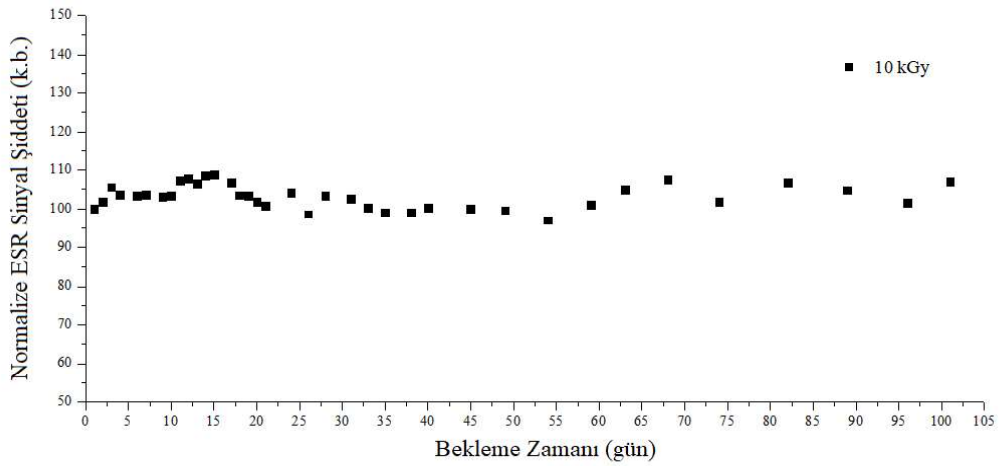
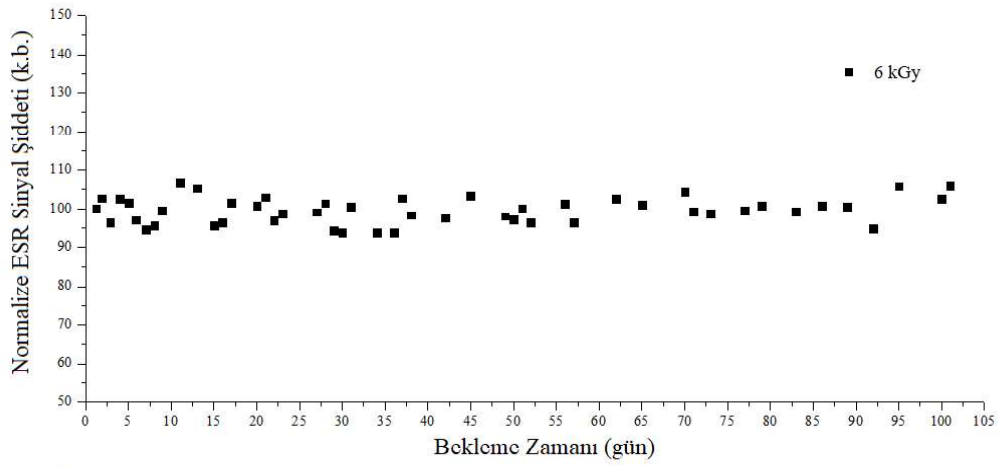
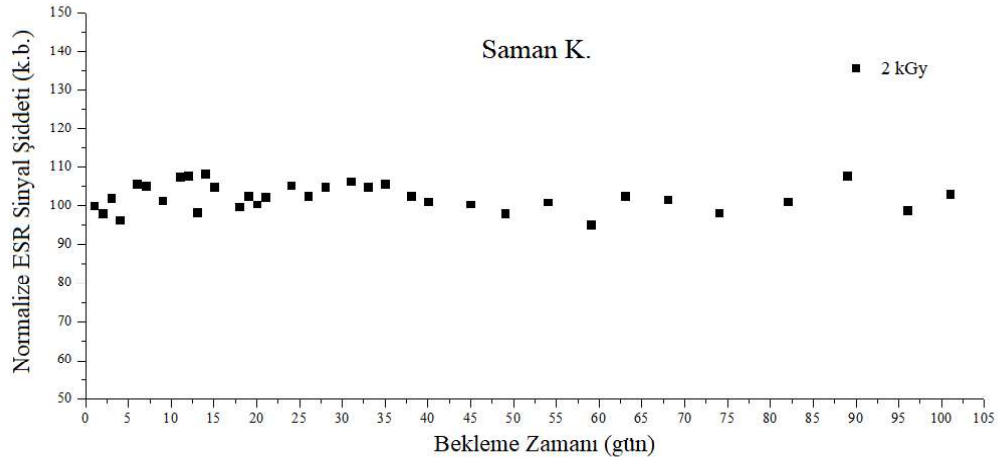
Dozimetri malzemesi olabilecek bir materyalin sağlaması gereken en önemli özelliklerden birisi de ışınlama ile materyelde oluşabilecek serbest radikal veya radikallerin normal ortam koşullarında kararlı olabilmeleridir. Bu durum dozimetrik malzeme olmaya aday materyalin doz saklama kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Diğer bir deyişle ışınlama sonucunda oluşan ESR sinyali şiddetinin zaman içerisinde sönümlenmemesi veya çok az sönümlenmesidir. Termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin bu özelliği taşıyıp taşımadıklarını test edebilmek amacıyla, 2, 6 ve 10 kGy gama dozları ile ışınlanan örneklerin belirli zaman aralıklarında ve aynı spektrometre şartlarında oda sıcaklığında ESR spektrumları kaydedilmiştir. Çizdirilen ESR spektrumlarından, spektroskopik yarıma çarpanı termal kâğıtlar (tk) için  $g_{tk}=2,0027$ , saman kâğıtları (sk) için  $g_{sk}=1,9995$  ve beyaz fotokopi kâğıtları (fk) için de  $g_{fk}=1,9996$  olan sinyallerin tepeden-tepeye şiddetlerinin normal ortam koşullarında zamanla nasıl değişim gösterdikleri araştırılmıştır.

Her kâğıt örneği için farklı dozlardaki ESR sinyali şiddetlerinin 100 günlük süre zarfında zamana bağlı değişimleri Şekil 5.16, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de verilmiştir. Şekil 5.16’den görüldüğü gibi, ışınlamadan sonraki ilk 15 gün içerisinde 2 kGy dozla ışınlanmış termal kâğıdı örneklerinde sinyali şiddetindeki azalma yaklaşık %10 civarındayken, 6 kGy ışınlanmış olanlarında yaklaşık %25 ve 10 kGy ışınlanmışlarında da yaklaşık %15 civarındadır. İlk 15 günden sonraki zamanlarda sinyali şiddetindeki değişim hızları azalmış ve şiddetler herbir doz değeri için neredeyse sabit kalmıştır. Beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde de herbir ışınlama doz değerinde ilk 15 gün içerisinde sinyali şiddetlerinde yaklaşık %25 oranlarında azalmalar olmuş, daha sonraki zamanlarda değişim hızları yavaşlayarak neredeyse sabit kalmıştır (Şekil 5.18). Gerek termal kâğıt ve gerekse beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ilk 15 günlük süre zarfında sinyali sönüm hızlarında artan doza bağlı olarak dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 5.16 ve Şekil 5.18 dikkatlice incelendiğinde termal kâğıt ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerine ait grafiklerde farklı

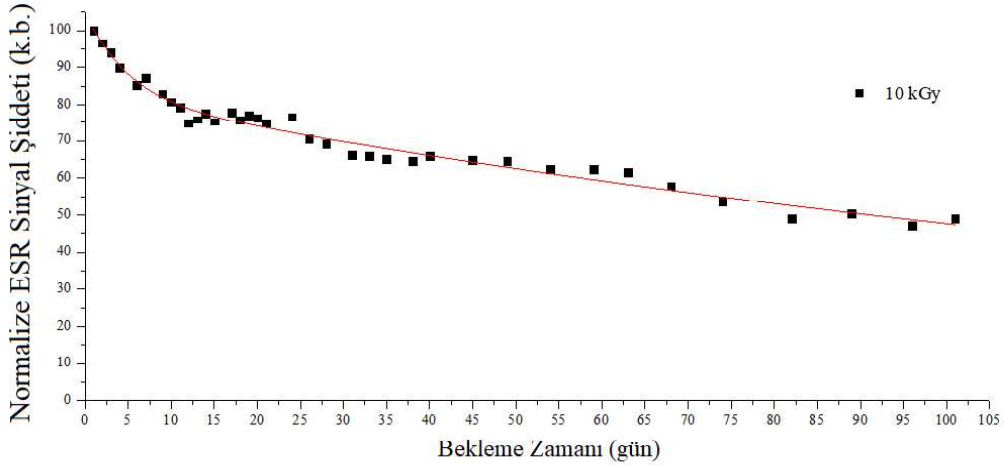
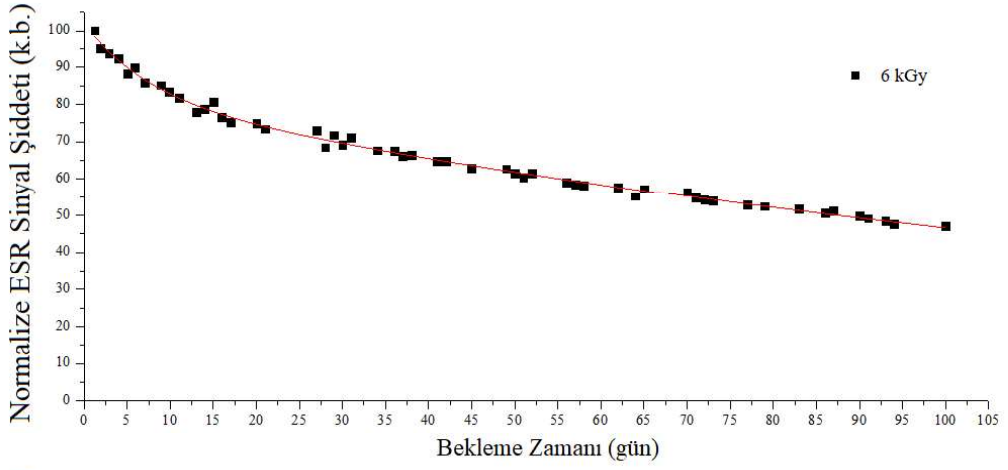
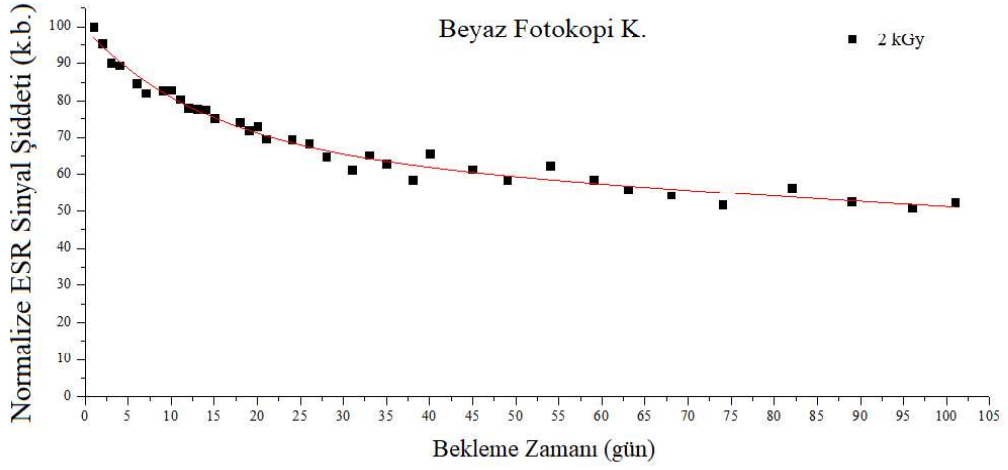




Şekil 5.16 2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış termal kâğıt örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan ESR sinyali ( $g=2,0027$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi



Şekil 5.17 2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış saman kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan ESR sinyal ( $g=1,9995$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi



Şekil 5.18 2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında ışınlama etkisi ile oluşan ESR sinyal ( $g=1,9996$ ) şiddetinin normal laboratuvar koşullarında zamana bağlı değişimi

azalma hızlarına sahip iki bölgenin varlığı, spektrumlara katkı getiren iki serbest radikalin var olduğu ve bunlardan birisinin diğerine göre daha az kararlı olduğu biçiminde değerlendirilmiştir. Işınlamadan sonraki 100. günün sonunda termal kâğıt örnekleri için ilk gün ki sinyal şiddetinin yaklaşık %70'i duruyorken, beyaz fotokopi kağıdının ise yaklaşık %50'si kalmıştır. Bu sonuçlar her iki kâğıt örneğinin doz saklama kabiliyetinin iyi olduğunu göstermektedir. Daha önceki bölümlerde olduğu gibi sinyal şiddetlerinin zamana bağlı değişimlerinin en iyi biçimde iki tane birinci dereceden sönüm kinetiği ile uyuşan üstel fonksiyonların toplamı biçimindeki bir matematiksel fonksiyonla uyduştuğu belirlenmiştir ( $I=I_{01}exp(-k_1t)+I_{02}exp(-k_2t)$ ). Termal kâğıt ve beyaz fotokopi kâğıdı örnekleri için üç doz değerinde de yukarıda söz edilen matematiksel fonksiyon için hesaplanan parametre değerleri Tablo 5.6'da verilmiştir.

Bu bölümde incelenen diğer bir örnek olan saman kâğıdı örneklerine ait ESR sinyal şiddetlerinin ise herbir ışınlama doz değerinde zamanla dikkate değer biçimde değişmedikleri neredeyse sabit kaldıkları görülmüştür. Diğer bir deyişle spektroskopik yarımla çarpanı  $g_{sk}=1,9995$  olan sinyalin oda sıcaklığında oldukça kararlı olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.17). Bu durum dozimetre olabilecek malzemenin sağlaması gereken en önemli pozitif şartlardan birisidir.

### **5.2.5 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama**

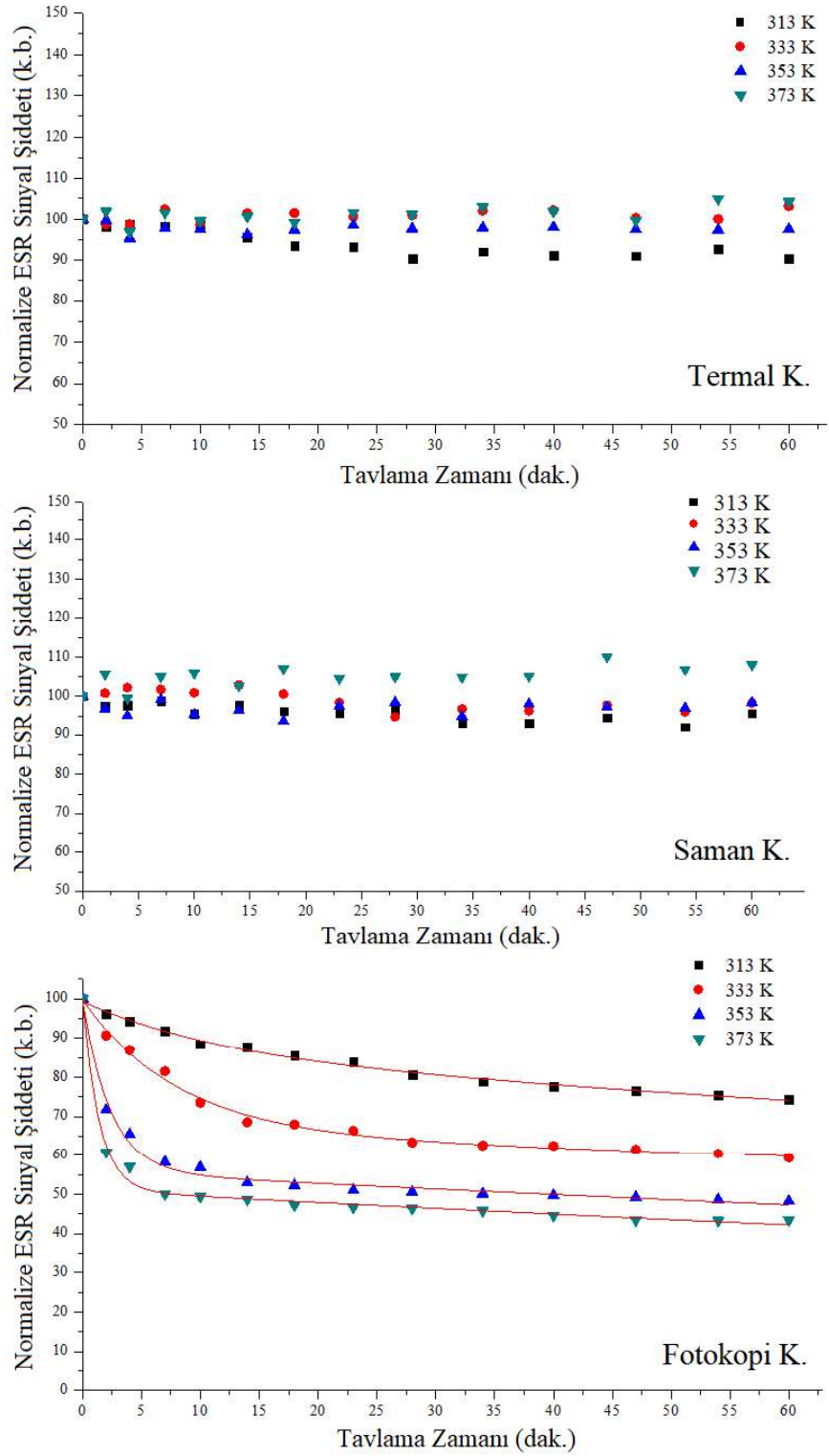
Yüksek sıcaklıklarda spektruma katkı getiren serbest radikallerin reaksiyon hız sabitleri ile sönüm kinetiklerinin belirlenebilmesi amacıyla 10 kGy gama dozu ile ışınlanan termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örnekleri 313, 333, 353 ve 373 K sıcaklık değerlerindeki su banyolarında belirli sürelerde tavlansmıştır. Tavlama işlemlerinden sonra oda sıcaklığına soğutulan örneklerin ESR spektrumları ortam sıcaklığında kaydedilmiştir. Spektroskopik yarımla çarpanları termal kâğıt (tk) için  $g_{tk}=2,0027$ , saman kâğıdı (sk) için  $g_{sk}=1,9995$  ve beyaz fotokopi kâğıdı (fk) için  $g_{fk}=1,9996$  olan sinyal şiddetlerinin sabit tavlama sıcaklıklarında tavlama zamanına

bağlı değişimleri Şekil 5.19’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi termal kâğıt ve saman kâğıdı örneklerinde sabit tavlama sıcaklıklarında tavlama zamanına bağlı şiddet değişimleri gözlenmezken, beyaz fotokopi kağıdındaki ESR sinyal şiddetinin sabit sıcaklıkta zamanla eğrisel biçimde azalma gösterdiği ve bu azalma hızlarının artan tavlama sıcaklığı ile moleküler titreşim genliklerinin dolayısıyla radikallerin titreşim genliklerinin artmasına bağlı olarak radikal sönmünün artmasıyla birlikte artış gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.6 2, 6 ve 10 kGy gama dozlarıyla ışınlanmış termal kâğıt ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ışınlama ile oluşan ESR sinyal şiddetlerinin normal laboratuvar koşullarında uzun dönem sönmü davranışlarını karakterize eden matematiksel fonksiyonlara ait parametrelerin sayısal değerleri ve korelasyon (uyum) katsayıları

Örnek	Doz (kGy)	I <sub>01</sub>	I <sub>02</sub>	k <sub>1</sub> (gün <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (gün <sup>-1</sup> )	Korelasyon Katsayısı r <sup>2</sup>
Termal Kâğıt	2	83,78	18,55	0,0011	0,051	0,9859
	6	72,22	33,18	0,0014	0,15	0,9642
	10	77,54	21,68	0,0013	0,037	0,9919
Beyaz Fotokopi Kâğıdı	2	32,48	66,77	0,071	0,0027	0,9757
	6	19,86	81,96	0,13	0,0057	0,9946
	10	22,83	82,10	0,20	0,0055	0,9744

Beyaz fotokopi kâğıdı için, sabit sıcaklıkta sinyal şiddetlerinde ( $g_{Rk}=1,9996$ ) zamana bağlı olarak oluşan azalmaların burada da en iyi biçimde iki tane birinci dereceden üstel azalan fonksiyonun toplamı ile verilebileceği belirlenmiştir. Bu fonksiyon yardımıyla her bir tavlama sıcaklığı değerinde ESR sinyaline katkı yapan serbest radikallerin reaksiyon hız sabitleri ile matematiksel fonksiyona ait diğer parametre değerleri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.7’de verilmiştir. Bulunan reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde artan sıcaklıkla hız sabitlerinin (özellikle  $k_1$ ) arttığı ve bunun sonucunda sönmülenme hızının da arttığı görülmektedir. Beyaz fotokopi kağıtlarında, deneylerin yapıldığı tüm tavlama sıcaklıklarında oda sıcaklığındaki durumda olduğu gibi, reaksiyon hız sabiti  $k_1$  olarak adlandırılan serbest radikallerin hız sabitlerinin diğer radikallerin hız sabitlerinden

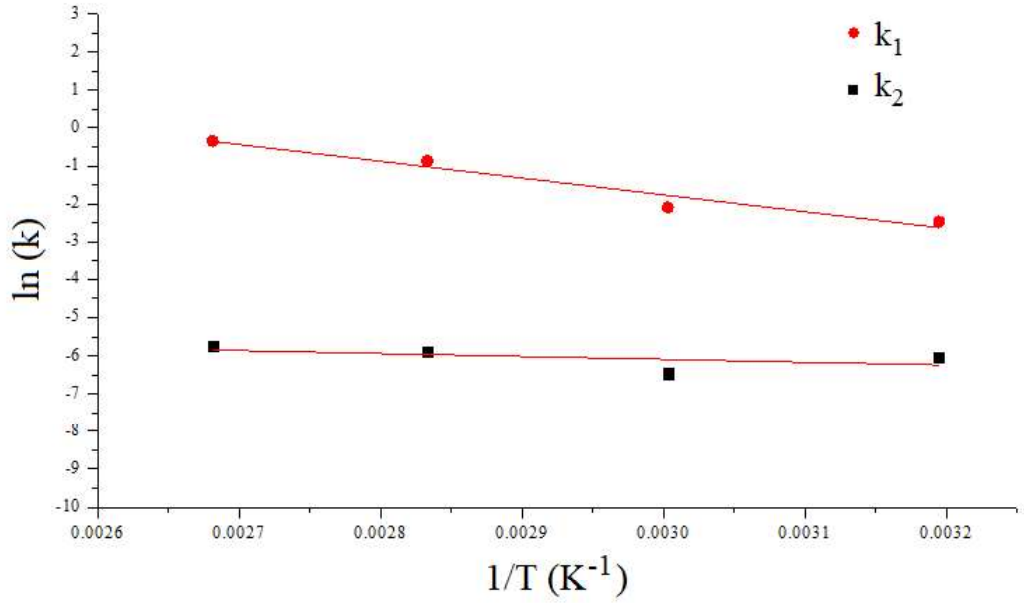


Şekil 5.19 10 kGy ışılanmış termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin ESR sinyal şiddetlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında tavlama zamanına bağlı değişimleri (Burada semboller deneysel verileri ve sürekli çizgiler de deneysel verilerle uyuşan teorik eğrileri göstermektedir.)

( $k_2$ ) daha büyük olduğu ve dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda da aynı oda sıcaklığında olduğu gibi daha hızlı sönüme uğradıkları anlaşılmaktadır.

Tablo 5.7 Işınlama etkisi ile beyaz fotokopi kâğıdı peçete örneklerinde oluşan ESR sinyallerinin tavlama deneylerinden elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Örnek	Sıcaklık (K)	$k_1$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_2$ (dak <sup>-1</sup> )	Korelasyon Katsayısı $r^2$
Beyaz Fotokopi Kâğıdı	313	0,08441	0,00241	0,9923
	333	0,12283	0,00156	0,9915
	353	0,41716	0,00273	0,9880
	373	0,70776	0,00317	0,9904



Şekil 5.20 10 kGy gama dozu ile ışınlanmış beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ESR sinyaline katkı yapan serbest radikaller için  $\ln(k)$ - $1/T$  (Arrhenius) grafikleri

Diğer bölümlerde yapıldığı gibi beyaz fotokopi kâğıdı örnekleri için de Arrhenius eşitliği yardımıyla  $\ln(k)$ - $1/T$  grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen bulgular Şekil 5.20'de verilmiştir. Şekildeki doğruların eğimlerinden ESR sinyaline katkı yapan

serbest radikallere karşılık gelen aktivasyon enerji değerleri  $E_1 = 36,7 \pm 5,9 \text{ kJ/mol}$  ve  $E_2 = 6,7 \pm 1,1 \text{ kJ/mol}$  olarak bulunmuştur. Burada, gerek oda sıcaklığındaki ilk 15 dakikada, gerekse yüksek sıcaklıklardaki tavlama deneylerinde ilk 10 dakika içerisinde hızlı sönmölenen radikallerin ağırlıklı olarak düşük aktivasyon enerjisine sahip radikaller oldukları söylenebilir.

Bu kesimde, mavi ve turuncu fotokopi kâğıtları da incelenmiş ve bunlar için beyaz fotokopi kâğıdı, saman kâğıdı ve termal kâğıt örnekleri için elde edilen spektrumlarla benzer yapıda ESR spektrumları elde edilmiştir. Bu örneklerde de ışınlama ile oluşturulan serbest radikallerin mikrodalga gücü, doz, sıcaklık ve zaman ile benzer oluşum ve sönmö davranışları sergilemeleri nedeniyle veri yükünü azaltabilmek adına ilgili sonuçlara tez kapsamında yer verilmemiştir.



## BÖLÜM ALTI

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 6.1 Gıda Örnekleri

Gıda örneklerinin gama ışınları ile sterilizasyonu işlemi uzun yıllardan beri dünya çapında uygulanan bir yöntemdir. Işınlanmış gıda örneklerinin tespiti ve ışınlama sırasında bunların almış oldukları radyasyon doz değerlerinin belirlenmesi ve bu doz değerlerinin uluslararası kurumların izin verdiği doz aralıklarında olup olmadıklarının belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Tezin bu kısmında, ESR tekniği ile bugüne kadar literatürde çalışılmayan bazı gıda örnekleriyle ilgili elde edilen deneysel sonuçların genel bir değerlendirmesi yapılacaktır.

##### 6.1.1 İğde Örnekleri

Işınlanmış iğde meyvesinin kabuk kısımları kullanılarak yapılan ölçümlerde, ESR spektrumlarının, spektroskopik yarıлма çarpanları  $g=4,2$  ve  $g=2,1$  olan  $Fe^{3+}$  iyonları kaynaklı sinyaller ile  $g=2,0$  bölgesindeki serbest radikal kaynaklı sinyallerden oluştuğu görülmüştür. Işınlama ile  $g=2,0$ 'da yer alan sinyalin şiddetinin arttığı ve sinyalin her iki tarafında aralarında yaklaşık 6 mT mesafe bulunan ve uydu sinyaller olarak bilinen iki rezonans sinyalinin ( $g=2,0205$  ve  $g=1,9861$ ) daha oluştuğu gözlenmiştir. Bitki ve benzeri selüloz molekülleri içeren yapılarda ışınlama ile oluşan bu sinyaller, EN 1787 (2000) Avrupa standardına göre, incelenen örneğin ışınlandığının kesin kanıtı olarak değerlendirilmektedir. Işınlama ile oluşan bu üçlü selülozik sinyal şiddetlerinin mikrodalga gücü, ışınlama dozu, sıcaklık ve zaman ile değişimini incelemek için  $g=2,0205$ 'te yer alan sol uydu ESR sinyali kullanılmıştır. 1-10 kGy doz aralığında, soğurulan doz miktarının artması ile  $g=2,0205$  sol uydu sinyal şiddetinin doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Ortam sıcaklığında selülozik serbest radikal sayısı ile orantılı sol uydu sinyal şiddetinde ışınlamanın ardından ilk üç hafta içerisinde ~%20 oranında bir azalma olmakta ve bundan sonra azalma hızı yavaşlamakta ve 100. günün sonunda sinyal şiddeti ilk gün ki değerinin %50'si

mertebesine düşmektedir. Sinyal şiddetindeki azalma hızlarının ışınlama dozundan bağımsız oldukları gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık tavlama çalışmalarında ise ışınlama ile oluşan serbest radikallerin artan sıcaklık ile artan molekül sel çalkantıya bağlı olarak daha hızlı bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Farklı tavlama sıcaklıklarında zamana bağlı gerçekleştirilen çalışmalarda iğde örneklerinin kabuk kısımlarında ışınlama ile oluşan selülozik sol uydu ESR sinyalinin farklı kararlılıktaki iki serbest radikalden oluşabileceği sonucunu ortaya koymuştur. Farklı termal kararlılığa sahip bu iki serbest radikale ait hesaplanan aktivasyon enerji değerleri sırasıyla  $41,8 \pm 2,7$  ve  $21,1 \pm 7,0$  kJ/mol olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler literatürde benzer yapıdaki radikaller için bulunan değerle uyumludur (Çam ve Engin, 2010; Paksu ve diğer., 2013; Çam ve diğer., 2012). Bu sonuçlara göre, örneklerin ışınlanma tarihi tam olarak biliniyorsa, ışınlama tarihinden ESR ölçümlerinin yapıldığı güne kadar ki geçen sürede sinyal şiddetindeki azalma miktarı bir düzeltme terimi ile hesaba katılarak oluşturulacak bir doz-cevap eğrisi yardımıyla iğde örneklerinin orijinal ışınlama doz değerleri belirlenebilecektir.

### **6.1.2 Dut Örnekleri**

İki farklı dut örneği (dut-1 ve dut-2) kullanılarak yapılan ölçümlerde, ışınlanmamış (kontrol) örneklerinin ESR spektrumunda herhangi bir ESR sinyaline rastlanmamıştır. Işınlanmış örneklerin ESR spektrumunda ise her iki örnek için de daha önce sofr şeker ve şeker içeren ışınlanmış meyvelerin ESR spektrumlarında da gözlenen (Tuner ve Polat, 2017; Yamaoki, Kimura ve Ohta, 2015; Yordanov, Gancheva ve Georgieva, 2002) ve merkezi sinyalinin spektroskopik yarımla çarpanı  $g=2,0040$  olan çok çizgili ESR sinyalleri görülmüştür. Bu spektrum yapısı şeker içeren ışınlanmış gıda örneklerini karakterize eden bir spektrumdur. Dut örneklerinde, ışınlama sonrasında şeker kaynaklı ESR sinyallerinin varlığı, ışınlanmış her iki dut örneğinin de EN 13708 (2001) kodlu Avrupa standardı temelinde ESR tekniği ile teşhis edilebileceğini göstermiştir. Şekil 4.12’de ışınlanmış dut örneklerinde oluşan serbest radikallerin sayısı ile orantılı olan I sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne, ışınlama dozuna, sıcaklığa ve zamana bağlı değişimleri

incelenmiştir. Her iki örnek grubu için de 0,5-10 kGy doz aralığında, soğurulan doz miktarının artmasıyla sinyalinin şiddeti doğrusal bir şekilde artmıştır. Fakat, birim doz başına Dut-2 örneklerindeki sinyal şiddeti artışının Dut-1 örneklerine kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. Her iki örnek grubu için de ortam sıcaklığında zamana bağlı gerçekleştirilen çalışmalarda, sinyal şiddetinin ışınlamanın ardından zayıf ve sürekli bir azalma eğiliminde olduğu ve bu davranışın da ışınlama dozundan bağımsız olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber ortam koşullarında 100. günün sonundaki sinyal şiddetinin ilk gündeki değerinin yaklaşık %74 mertebesinde olduğu görüldü. Bu durum ışınlanmış dut örneklerinin ışınlamadan sonraki birkaç ay içinde ESR tekniği ile kolaylıkla teşhis edilebileceğini göstermiştir. Diğer taraftan, ışınlanmamış örneklerin herhangi bir rezonans sinyal bileşeni içermemesi, ışınlama ile oluşan sinyalin oda sıcaklığında gösterdiği kararlılık durumu ve çalışılan doz aralığında ESR sinyal şiddetinin soğurulan doz ile doğrusal olarak artması her ki dut örneğinin de dozimetrik materyal olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Yüksek tavlama sıcaklıklarında zamana bağlı gerçekleştirilen çalışmalarda, sinyallerin sergilediği azalma davranışı, her iki dut meyvesinde de ışınlama ile oluşan ESR spektrumuna farklı sönüm hızlarına sahip iki serbest radikalın katkı getirdiği biçiminde yorumlandı. Dut-1 örnekleri kullanılarak, bu iki serbest radikale ait aktivasyon enerji değerleri ise sırasıyla  $81,5 \pm 8,8$  ve  $15,0 \pm 1,5$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler şeker içeren ışınlanmış gıda örneklerindeki serbest radikaller için bulunan değerlerle uyumludur (Saric, Jokic, Rakvin, Kveder ve Maltar-Strmeki, 2014).

### **6.1.3 Kuru Maya Örnekleri**

Kuru maya örnekleri kullanılarak yapılan ESR ölçümlerinde, ışınlanmamış (kontrol) örneklerin spektumu sadece spektroskopik yarıma çarpanı  $g=2,1$  olan tek çizgili geniş ( $\Delta H_{pp}=55$  mT) bir sinyal içerirken, ışınlanmış örneklerin ESR spektrumunun da radyasyon spesifik, spektroskopik yarıma çarpanı  $g=2,0055$  olan şiddetli merkezi sinyal ile bunun düşük alan tarafında iki adet zayıf şiddetli ( $g=2,0220$  ve  $g=2,0140$ ) sinyal bileşenlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu sonuç, ESR

teknikinin ışınlanmış kuru maya örneklerinin teşhisinde rahatlıkla kullanılabilceğini göstermiştir. Işınlama ile oluşan  $g=2,0220$  ve  $g=2,0140$  sinyallerinin birbirlerine çok yakın ve şiddetleri açısından merkezi  $g=2,0055$  sinyaline göre daha zayıf olmaları nedeniyle, dış etkenlere (mikrodalga gücü, doz, sıcaklık, zaman) bağlı değişimler,  $g=2,0055$ 'te yer alan ve ışınlamanın tespitine imkân veren ESR sinyali kullanılarak incelenmiştir. Bu örneklerde, 0,5-8 kGy gama doz aralığında, soğurulan doz miktarının artması ile radyasyona duyarlı merkezi sinyalinin şiddeti üstel olarak artmıştır. Zamana bağlı gerçekleştirilen çalışmalarda ise  $g=2,0055$  sinyalinin oluşumundan sorumlu radikallerin popülasyonunda görülen azalmanın düşük doz (0,5 kGy) ve yüksek dozlarda (5 kGy ve 7 kGy) farklılık gösterdiği görülmüştür. Düşük dozda (0,5 kGy) ışınlanmış örneklerde oluşan radikaller birinci dereceden bir kinetiğe sahip tek bir reaksiyon adımı ile sönmelenirken, yüksek dozlarda (5 kGy ve 7 kGy) ışınlanmış örneklerin birinci dereceden bir kinetiğe sahip iki reaksiyon adımı ile sönmelendiği belirlenmiştir. Ayrıca 0,5 kGy ışınlanmış kuru maya örneklerinin sinyal şiddetleri ortam sıcaklığında 100. günün sonunda yaklaşık olarak %20 azalırken, 5 kGy ve 7 kGy ışınlanmış örneklerin sinyal şiddetlerinin aynı koşullarda aynı süre sonunda yaklaşık olarak %50 azaldığı görülmüştür. Bu sonuç, yüksek dozlarda gözlenen ESR sinyallerini oluşturan serbest radikallerden birinin belirli bir eşik doz değerine kadar yeterli miktarlarda oluşamadığı şeklinde yorumlanmıştır. Yüksek tavlama sıcaklıklarında zamana bağlı yürütülen çalışmalardan spektruma katkı yapan serbest radikaller için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla  $48 \pm 3,1$  ve  $13,7 \pm 3$  kJ/mol olarak belirlenmiştir. Kuru maya örneklerinin ESR tekniği ile herhangi bir Avrupa standardı temelinde (EN 1786, 1996; EN 1787, 2000; EN 13708, 2001) teşhislerinin mümkün olmadığını fakat yine de ışınlanmış örnek ESR spektrumlarının, ışınlamayı karakterize eden ve radyasyona duyarlı sinyal bileşenleri içermeleri ve bunların 100. günün sonunda bile dedekte edilebiliyor olmaları kuru maya örneklerinin ESR tekniği ile teşhislerine imkân verebildiğini göstermektedir.

#### 6.1.4 Haşhaş Tohumu Örnekleri

Yapılan ölçümlerde haşhaş tohumu örneklerinin ESR spektrumunun,  $g=2,1$  bölgesinde yer alan geniş bir tekli sinyal ile onun üzerine (yaklaşık 50 mT'lık bir bölgeye) yayılmış altı çizgili  $Mn^{2+}$  sinyalleri ve bu altılı sinyalin üçüncü ve dördüncü çizgileri arasında, spektroskopik yarılma çarpanı  $g=2,0044$  olan dar tekli bir sinyal bileşeninden oluştuğu ve bu sinyallerden sadece  $g=2,0044$ 'te yer alan dar sinyalin radyasyona duyarlı olduğu görülmüştür. Bu nedende radyasyona duyarlı olan bu sinyale ait şiddet değerlerinin dış parametrelere (mikrodalga gücü, doz, sıcaklık, zaman) bağlı değişimleri araştırılmıştır. Işınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örnek gruplarının her ikisinde de birbirine benzer bu dar ( $\Delta H_{pp}=0,6$  mT) ve tekli sinyallerin ( $g=2,0044$ ) varlığı sadece spektrum şekline bakılarak ışınlamanın tespitini imkansızlaştırmıştır. Ayrıca, haşhaş tohumu örneklerinde ışınlamaya duyarlı bu sinyalin, ışınlanmış gıdaların ESR tekniği ile teşhisinde kullanılan Avrupa standartlarının (EN 1786, 1997; EN 1787, 2000; EN13708, 2001) hiçbirine uymadığı da görülmüştür. Bu Avrupa standartları temelinde teşhis edilemeyen örneklerde, alternatif olarak önerilen “oda sıcaklığında gerçekleştirilen mikrodalga doyum deneyi” (Yordanov, Aleksieva ve Mansour, 2015; Aydaş ve Çam, 2017) ile ışınlama tespiti yapılmaya çalışılmışsa da her iki örneğin ESR sinyalinin de oda sıcaklığında neredeyse aynı mikrodalga doyum davranışını sergilediği görülmüştür. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda (133 K) ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örnekler için tekrarlanan mikrodalga doyum deneyi ile de benzer sonuçlar elde edilmiş ve ışınlama teşhisi yapılamamıştır. Bu örneklerde, 0,5-10 kGy doz aralığında, soğurulan doz miktarının artması ile  $g=2,0044$  sinyalinin yeri ( $g$ -değeri) ve tepeden tepeye çizgi genişliğinde herhangi bir değişiklik olmadan sinyalin şiddeti doğrusal olarak artmıştır. Ortam sıcaklığında zamana bağlı gerçekleştirilen çalışmalarda,  $g=2,0044$  sinyalinin şiddetinde ışınlamanın ardından ilk 10 gün içerisinde keskin bir azalma ( $\sim\%30$ ) olduğu ve sonrasında dikkate değer bir değişme olmadığı ve bu davranışın da ışınlama dozundan bağımsız olduğu görülmüştür. Sıcaklık çevrim çalışmalarında ise ışınlanmamış (kontrol) ve ışınlanmış örneklerin ESR sinyallerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinin tamamen aynı biçimde olduğu görülmüştür. Böylece bu çalışmanın sonuçları da ışınlanmış örneklerin ışınlanmamış (kontrol) örneklerden

ayırddedilebilmesine imkân vermemiştir. Bu sonuçlara göre, ışınlanmış haşhaş tohumu örneklerinin teşhisinin sadece ilk 10 günlük sürede ortam sıcaklığında sinyal şiddetinin takibi ile mümkün olabileceği fakat bu sürenin de çok kısa olması nedeniyle pratikte uygulanabilirliğinin kısıtlı olduğu sonucuna varılmıştır.

## 6.2 Kâğıt Örnekleri

Gama radyasyonu ile sterilizasyon işlemi gıda örneklerinin yanısıra son yıllarda arşivlenmiş kâğıt tabanlı kültürel eserlerin sterilizasyonu işlemlerinde de kullanılmaktadır. İyonlaştırıcı ışınımla sterilizasyon işleminde ışınlanan, ışınlanacak eserin optik özellikleri ile mekanik özelliklerinde dikkate değer değişiklikler oluşturmaması istenir. Sterilizasyon amacıyla 0,5-10 kGy'lik gama dozu aralığında ışınlanan kâğıt tabanlı kütüphane dökümanlarının bozulmaya neden olan mikroorganizmalardan (mantar, küf, maya, böcek) büyük ölçüde arınmış oldukları ve ışınlama ile bunların renklerinde, görünümünde ve mekanik özelliklerinde de dikkate değer değişimlerin olmadığı belirtilmektedir (Moise, Stanculescu ve Meltzer, 2014; Adamo, Magauda ve Tata, 2004; Area, Calvo, Fellisia, Docters ve Miranda, 2014). Sterilizasyon amacıyla 0,5-10 kGy gama ışınlarıyla ışınlanan kâğıt örneklerinde ışınlama sonucunda oluşan serbest radikallerin türleri, bunların ışınlama dozuna, sıcaklığa ve zamana bağlı davranışları ile bu kâğıt örneklerinin dozimetrik potansiyelleri ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir.

### 6.2.1 Fotoğraf Kâğıdı, Sigara Kâğıdı ve Kâğıt Peçete Örnekleri

Işınlanmış fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumları 1:2:1 şiddet oranlarına sahip selüloz kaynaklı serbest radikallerin oluşturduğu sinyaller ile karbonhidrat (glikoz) kökenli beş adet sinyalin birleşiminden ibaret olduğu görülmüştür. Her kâğıt örneği için selüloz radikallerinden kaynaklanan üçlü sinyalin düşük manyetik alan tarafındaki

sol uydu sinyalinin dış parametrelere (mikrodalga gücü, doz, sıcaklık, zaman) bağlı davranışları izlenmiştir. Her örnek için bu sinyale ait şiddet değerlerinin mikrodalga gücüyle benzer biçimde bir değişim gösterdiği bu nedenle sol uydu sinyaline katkı yapan serbest radikallerin aynı türde oldukları sonucuna varılmıştır. Örneklere ait sol uydu sinyal şiddetlerinin gama dozuna karşı duyarlı oldukları ve artan doz ile artış gösterdikleri görülmüştür. Bununla beraber incelenen gama dozu aralığında (0,5-10 kGy) sigara kâğıdı örneklerinin radyasyon duyarlılığının diğer iki örnekten daha fazla olduğu görülmüştür.

Örneklerin selülozik sol uydu sinyal şiddetlerinin ortam sıcaklığında ışınlamadan sonraki ilk 30 günde %50-55 oranlarına varan azalmalar gösterip daha sonraki günlerde çok daha düşük hızlarda azalmaya devam ettiği 100. günün sonuna sonuna sinyal şiddetlerinin ilk günkü değerinin yaklaşık %30 mertesinde olduğu gözlenmiştir. Her örnekte oda sıcaklığındaki sönüm hızlarının ışınlama dozundan etkilenmediği de varılan bir başka sonuçtur. Buna göre azalan sinyal şiddetleri örneklerin dozimetrik malzeme olabileme potansiyelleri açısından negatif bir durum sergilese de sterilizasyon amacıyla kâğıt paketlere sarılı olarak ışınlanan gıda örneklerinde ışınlamanın teşhisi bu veya bunlara benzer selülozik ESR sinyalleri içeren kâğıt örnekleri kullanılarak ışınlamadan yaklaşık 100 gün sonrasına kadar rahatlıkla yapılabilecektir. Bu durum ışınlanmış gıda örneklerinin tespitinde gıda örneğinin kendisinin yanısıra ambalajlama amacıyla kullanılmış kâğıt örneklerinin de alternatif bir teşhis materyali olarak rahatlıkla kullanılabileceğini göstermiştir. Oda sıcaklığında sinyal şiddetlerindeki azalmaya rağmen ışınlama tarihi biliniyorsa, bu tarih ile ESR ölçümlerinin yapıldığı tarihler arasındaki şiddet kayıpları bir düzeltme faktörü olarak gözönüne alındığında bu tür kâğıt örnekleri yardımıyla doz ölçümü yapılabilmesi olasılığı da vardır. Her bir kâğıt örneğinin sol uydu sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda zamana bağlı değişimleri sinyallere katkı yapan iki tür serbest radikalin olabileceğini ortaya koymuştur. Tablo 5.4'te bu radikallere ait hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinin literatürde selüloz içeren ışınlanmış gıda örneklerinde elde edilen değerlerle oldukça uyumludur (Paksu ve diğer., 2013; Çam ve Engin, 2010).

### 6.2.2 Termal Kâğıt, Saman Kâğıdı ve Beyaz Fotokopi Kâğıdı Örnekleri

Oda sıcaklığında kaydedilen termal kâğıt, saman kâğıdı ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerine ait ESR spektrumlarında, büyük olasılıkla kâğıt örneklerinin kalitesini arttırmak amacıyla kullanılan hematit ( $Fe_2O_3$ ) minerallerinden kaynaklandığı düşünülen,  $Fe^{3+}$  iyonları kaynaklı ESR sinyallerinin ( $g \sim 2,1$  ve  $g \sim 4,1$ ) olduğu görülmüştür. Bu sinyallere ek olarak beyaz fotokopi kâğıdı ve saman kâğıdı örneklerinin ESR spektrumlarında  $Mn^{2+}$  iyonlarından kaynaklanan altı çizgili ESR sinyalleri de gözlenmiştir. Işınlama ile her üç örneğin ESR spektrumunda da bu sinyallere ek olarak spektroskopik yarıma çarpanı  $g \sim 2,0$  civarında olan tek çizgili sinyaller elde edilmiştir. Gama ışınlaması ile oluşan bu ESR spektrumlarının yapısı bir önceki bölümde tartışılan diğer kâğıt örneklerinde oluşan selülozik kökenli sinyallere benzememektedir. Bu nedenle, termal kâğıt (tk), saman kâğıdı (sk) ve beyaz fotokopi kâğıdı (fk) örneklerinde oluşan serbest radikallerin dış parametreler (mikrodalga gücü, doz, sıcaklık, zaman) ile nasıl değiştiği araştırılırken, spektroskopik yarıma çarpanı değerleri,  $g_{tk}=2,0027$   $g_{sk}=1,9996$  ve  $g_{fk}=1,9995$  olan sinyaller kullanılmıştır. Bu sinyal şiddetlerinin herbir kâğıt örneği için artan mikrodalga gücüne bağlı olarak benzer biçimde değişmesi, sinyalleri oluşturan serbest radikallerin benzer türde olduklarını göstermiştir. Her üç örnek için de ışınlama ile oluşan serbest radikallerin sayısı ile orantılı olan sinyal şiddetleri 0,5-10 kGy gama dozu aralığında üstel olarak artış göstermiş olup aynı doz değerlerinde bu artışın diğer tür kâğıt örneklerine göre termal kâğıt örneklerinde daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Oda sıcaklığında termal kâğıt ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinde ışınlamadan sonraki ilk 15 gün içerisinde, radyasyona duyarlı sinyal şiddetlerinin başlangıç değerlerine göre %10-25 mertebelerinde azaldığı ve 15. gündenden sonraki günlerde bu azalmaların yavaşlayarak 100. günün sonunda ilk gün ki sinyal şiddetlerinin %70-50'si seviyelerine eriştiği görülmüştür. Bu kâğıt örneklerinde de ışınlama tarihi kesin olarak biliniyor ise, bekleme süresine bağlı olarak sinyal şiddetindeki zamanla gerçekleşen kayıp göz önüne alınarak, örneklerin kabaca doz tahmininde



kullanılabileceği düşünölmektedir. Bunun yanında, saman kâğıdı örneklerinin sinyal şiddetinin oda sıcaklığında takip edilen 100 gün boyunca belirgin bir değişim göstermediği görölmüşür. Buna göre termal kâğıt ve beyaz fotokopi kâğıdı örneklerinin radyasyon verimlerinin saman kâğıdı örneklerinden daha iyi olmasına rağmen, saman kâğıdı örneklerinin ışınlama kaynaklı ESR sinyalinin ortam sıcaklığında zamanla oldukça kararlı oluşu, onun diğer iki kâğıt örneğine kıyasla daha iyi bir dozimetrik malzeme olabilme olasılığını arttırmaktadır.

Diğer yandan, örneklerde ışınlama sonucunda oluşın serbest radikal ESR sinyallerinin ortam sıcaklığındaki sönüm hızlarının farklı ışınlama dozlarından belirgin bir biçimde etkilenmediği görölmüşür. Buna göre, diğer bölümde incelenen kâğıt örneklerinde (fotoğraf kâğıdı, sigara kâğıdı ve kâğıt peçete) olduğu gibi, burada incelenen veya benzer ESR sinyalleri içeren kâğıt örneklerinin de gıda ışınlama tespitinde kullanılabilecek alternatif birer teşhis materyali olabileceği söylenebilir.

## KAYNAKLAR

- Abdel-Monem, A.A., Abdel-Razek, Y.A., Hassan, G.M. Eissa, H.M., Rasheed, N.M. ve Morsy, M. (2010). ESR dosimetric properties of talc and zircon. *Radiation Measurements*, 45, 71-77.
- Adamo, M., Magaudda, G. ve Tata, A. (2004). Radiation technology for cultural heritage restoration. *Restaurator*, 25 (3), 159-170.
- Ahmed, M.E., Abbas, T.E., Abdlhag, M.A. ve Mukhtar, D.E. (2015). Effect of dietary yeast (*Saccharomyces Cerevisiae*) supplementation on performance, carcass characteristics and some metabolic responses of boilers. *Animal and Veterinary Science*, 3 (5-1), 5-10.
- Allsopp, D., Seal, K.J. ve Gaylarde, C.C. (2004). *Introducing to biodeterioration* (2. Baskı). Cambridge: Cambridge University Press.
- Apaydın, F. (1996). *Magnetik rezonans*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- Area, C.M., Calvo, A.M. Fellisia, F.E. Docters, A. ve Miranda, M.V. (2014). Influence of dose and dose rate the physical properties of commercial papers commonly used in libraries and archves. *Radiation Physics and Chemistry*, 96, 217-222.
- Ayaz, F.A. ve Bertoft, E. (2001). Sugar and phenolic acid composition of stored commercial oleaster fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14, 505-511.
- Aydaş, C. ve Çam, S.T. (2017). Identification of irradiated foodstuffs using ESR microwave saturation. *Applied Radiation and Isotopes*, 122, 14-20.
- Aydın, T. (2015). Detection and original dose assessment of egg powders subjected to gamma irradiation by using ESR technique. *Radiation Physics and Chemistry*, 114, 43-49.
- Belyakova, L.A. (1961). Gamma-radiation as a disinfecting agent for books infected with mould spores. *Microbiology*, 29, 548-550.

- Borgognoni, F., Vadrucci, M., Bazzano, G., Ferrari, P., Massa, S., Moretti, R., Calvitti, M., Ronsivalle, C., Moriani, A. ve Picardi, L. (2017). X-ray sterilization of insects and microorganisms for cultural heritage applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 406, 309-313.
- Bouchard, J., Méthot, M. ve Jordan, B. (2006). The effects of ionizing radiation on the cellulose of woodfree paper. *Cellulose*, 13, 601-610.
- Bratu, E., Moise, L.V., Cutrubinis, M., Negut, D.C. ve Virgolici, M. (2009). Archives decontamination by gamma irradiation. *Nukleonika*, 54, 77-84.
- Çam, S.T. ve Engin, B. (2010). Identification of irradiated sage tea (*Salvia officinalis L.*) by ESR spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 540-544.
- Çam, S.T., Aydaş, C., Engin, B., Yüce, Ü.R., Aydın, T. Ve Polat, M. (2012). ESR and TL studies of irradiated Anatolian laurel leaf (*Laurus Nobilis L.*). *Radiation Effects and Defects in Solids*, 167 (6), 410-420.
- Chmielewska-Śmietanko, D., Gryczka, U., Migdał, W. ve Kopeć, K. (2018). Electron beam for preservation of biodeteriorated cultural heritage paper-based objects. *Radiation Physics and Chemistry*, 143, 89-93.
- Choi, J., Chung, Y.J., Kang, D.I., Lee, K.S., ve Lee, J.W. (2012). Effect of radiation on disinfection and mechanical properties of Korean traditional paper, *Hanji*. *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 1051-1054.
- Davis, P.H. (1982). *Flora of Turkey and the east Aegean islands* (7. Baskı). Edinburgh: University Press.
- Duarte, C.L., Villavicencio, A.L.C.H., Del Mastro N.L. ve Wiendl, F.M. (1995). Detection of irradiated chicken by ESR spectroscopy of bone. *Radiation Physics and Chemistry*, 46, 689-692.
- Engin, B., Aydaş, C. ve Polat, M. (2011). Detection of gamma irradiated fig seeds by analysing electron spin resonance. *Food Chemistry*, 126 (4), 1877-1882.
- Engin, B., Aydaş, C., Özkul, M., Zeyrek, T.C. Büyüm, M. ve Gül, A. (2010). ESR dating of stalagmite from keloğlan cave in the southwestern part of Turkey.

*Radiation Effects & Defects in Solids: Incorporating Plasma Science & Plasma Technology*, 165, 944-957.

Engin, B., Güven, O. ve Köksal, F. (1999). Electron Spin Resonance age determination of a travertine sample from the Southwestern part of Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 51 (6), 689-699.

Escudero, R., Segura, J., Velasco, R., Valhondo, M., de Avila, M.D.R., Belen, Garcia-Garcia, A.B. ve Cambero, M.I. (2019). Electron spin resonance (ESR) spectroscopy study of cheese treadet with accerated electrons. *Food Chemistry*, 276, 315-321.

Ercişli, S. ve Orhan, E. (2007). Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. *Food Chemistry*, 103 (4), 1380-1384.

Erkan, Z.E. ve Malayoğlu, U. (2001). Kâğıt-Karton sanayiinde kullanılan endüstriyel hammaddeler ve özellikleri. 4. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 101-109

Ersoy, N., Kalyoncu, İ.H., Elidemir, A.Y., ve Tolay, İ. (2013). Some physico-chemical and nutritional properties of russion olive (*Elaeagnus angustifolia L.*) fruit grown in Turkey. *International Journal of Agricultural and Biosystems Engineering*, 7 (6), 427-429.

European Standard EN 1786. (1997). *Detection of irradiated food containing bone: analysis by electron paramagnetic resonance*. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.

European Standard EN 1787. (2000). *Foodstuff-detection of irradiated food containing cellulose: analysis by EPR*. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.

European Standard EN 13708. (2001). *Detection of irradiated food containing crystalline sugar: analysis by EPR*. European Committee for Standardization. Brussels, Belgium.

Flores, C.J., Cabrera, E.B., Calderón, T., Muñoz, E.P., Adem, E., Hernández, J.A., Boldú, J.L., Ovalle, P.M. ve Murrieta, H.S. (2000). ESR and optical absorption

- studies of gamma- and electron-irradiated sugar crystals. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 1229-1234.
- Food and Agriculture Organization Statistics*. (b.t.) 17 Ağustos 2019, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- Georgieva, E., Pardi, L., Jeschke, G., Gatteschki, D., Sorace, L. ve Yordanov, N.D. (2006). High-field/high-frequency EPR study on stable free radicals formed in sucrose under gamma-irradiation. *Free Radical Research*, 40, 553–563.
- Gıda İşinlama Yönetmeliği. (1999). 06 Kasım 1999 *Tarihli Resmî Gazete Yazısı*. <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.5065&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=>
- Gräslund, A. ve Löfroth, G. (1975). Free radicals in  $\gamma$ -irradiated single crystals of trehalose dihydrate and sucrose studied by electron paramagnetic resonance. *Acta Chemica Scandinavica B*, 29, 475-482.
- Gunasekaran, S. ve Anbalagan, G. (2008). Spectroscopic study of phase transitions in natural calcite mineral. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69 (4), 1246-1251.
- Harrell, C.R., Djonov, V., Fellabaum, C. ve Volarevic, V. (2018). Risks of using sterilization by gamma radiation: the other side of the coin. *International Journal of Medical Science*, 15 (3), 274-279.
- Saric, I., Jokic, M., Rakvin, B., Kveder, M. ve Maltar-Strmeki, N. (2014). The effect of thermal treatment of radiation-induced EPR signals of different polymorphic forms of trehalose. *Applied Radiation and Isotopes*, 83, 41-46.
- Kameya, H., Nakamura, H., Ukai, M. ve Shimoyama, Y. (2011). Electron Spin Resonance spectroscopy of gamma-irradiated glucose polymers. *Applied Magnetic Resonance*, 49 (3), 395-404.
- Kameya, H., Kikuchi, M., Hara, H., Furuta, M., Todoriki, S., Kobayashi, Y., Ukai, M. ve Shimoyama, Y. (2012). Relaxation behaviors of free radicals from  $\gamma$ -irradiated black pepper using pulsed EPR spectroscopy. *Applied Magnetic Resonance*, 42, 153-159.

- Kameya, H., Ukai M. ve Shimoyama, Y. (2013). An ESR study of radiation induced radicals in glucose polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 84, 232-234.
- Kiraz, M.N.K. (2015). Arşiv ve kütüphanelerde böceklerden korunma yöntemleri. *Art -Sanat*, 3, 197-206.
- Kiseleva, T.I. ve Chindyaeva, L.N. (2011). Biology of oleaster (*Elaeagnus angustifolia L.*) at the northeastern limits of its range. *Contemporary Problems of Ecology*, 4 (2), 218-222.
- Kodama, Y., Rodrigues Jr., O., Garcia, R.H.L., Santos, P.D. ve Vasquez, P.A.S. (2016). Study of free radicals in gamma irradiated cellulose of cultural heritage materials using Electron Paramagnetic Resonance. *Radiation Physics and Chemistry*, 124, 169-173.
- Lamb, J., Hentz, K., Schmitt, D., Tran, N., Jonker, D. ve Junker, K. (2010). A one-year oral toxicity study of sodium stearoyl lactylate (SSL) in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 48 (10), 2663-2669.
- Levitt, M.H. (2008). Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. (2. Baskı). Chichester: Wiley.
- Maghraby, A. (2007). Identification of irradiated crab using EPR. *Radiation Measurements*, 42, 220-224.
- Mahboubi, M. (2019). *Morus alba* (mulberry), natural potent compound in management of obesity. *Pharmacological Research*, 146, 1-7.
- Mahr, S. (29.04.2016). *California poppy, Eschscholzia californica*. University of Wisconsin. 17 Ağustos 2019, [https://wimastergardener.org/files/2016/04/Eschscholzia\\_californica.pdf](https://wimastergardener.org/files/2016/04/Eschscholzia_californica.pdf)
- Mann, J., Wildfur, W., Langguth, H. Ve Teichert, E. (1992). Gammastrahlen zur schimmelbekämpfung bei büchern. *Restaurio*, 2, 114-119.
- Moise, I.V., Stanculescu, I. ve Meltzer, V. (2014). Thermogravimetric and calorimetric study of cellulose paper at low dose of gamma irradiation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimerty*, 115, 1417-1425.

- Moyad, M.A. (2008). Brewer's/Baker's yeast (*Saccharomyces Cerevisiae*) and preventive medicine: Part II. *Complementary and Preventive Medicine*, 28 (1), 73-75.
- Müller, V. (2001). Bacterial Fermentation. *Encyclopedia of Life Science*, 1-7
- Nakagawa, K., Kobukai, K. ve Sato, Y. (2014). ESR investigation of sucrose radicals produced by 0.25-4.5 Gy doses of X-ray irradiation. *Journal of Radiation Reaserch*, 55, 726-729.
- Negut, C.D., Bercu, V. Ve Dului, O.G. (2012). Defects induced by gamma irradiation in historical pigments. *Journal of Cultural Heritage*, 13, 397-403.
- Paksu, U., Aydaş, C., Yüce, Ü. R., Aydın, T., Polat, M., ve Engin, B. (2013). ESR and TL investigations on gamma irradiated linden (*Tilia Vulgaris*). *Radiation Environmental Biophysics*, 52, 255-267.
- Paksu, U. (2013). *Gama ışınları ile ışınlanmış ihlamur örneklerinin Elektron Spin Rezonans (ESR) ve termoluminesans (TL) teknikleri ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Patt, R. ve Kordsachia, O. (2000). Paper and pulp. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7. Baskı). Weinheim: Wiley-VCH
- Pembegül, Ş. (1996). *γ – ışınlarıyla ışınlanmış saç ve tırnağın elektron spin rezonans ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Polovka, M., Brezova, V., Stasko, A., Mazur, M., Suhaj, M. ve Simko, P. (2006). EPR investigations of gamm-irradiated ground black pepper. *Radiation Physics and Chemistry*, 75 (2), 309-321.
- Poole, C.P. Jr. (1967). *Electron spin resonance, a comprehensive treatise on experimental techniques* (2. Baskı). New York: Wiley-Interscience.
- Raffi, J. ve Agnel, J.L. (1989). Electron spin resonance identification of irradiated fruits. *Radiation Physics and Chemistry*, 34, 891-894.
- Rånby, B., ve Rabek, J.F. (1977). *ESR spectroscopy in polymer research*. Berlin: Springer.

- Schellmann, G. ve Radtke, U. (1999). Problem encountered in the determination of dose and dose rate in ESR dating of mollusc shells. *Quaternary Science Reviews*, 18, 1515-1527.
- Shimoyama, Y., Ukai, M. Ve Nakamura, H. (2006). ESR detection of wheat flour before and after irradiation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63, 888-890.
- Shukla, A.K. (Ed.). (2017). *Electron spin resonance in food science* (1). London: Academic Press.
- Sinco, P. (2000). The use of gamma rays in book conservation. *Nuclear News*, 43, 38-40.
- Smith, J.S. ve Pillai, S. (2004). Irradiation and food safety. *Food Technology*, 58, 48-55
- Stachowicz, W., Burlínska, G., Michalik, J., Dziejcz-Gocławska, A ve Ostrowski, K. (1995). The EPR detection of foods preserved with the use of ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 46, 771-777.
- Tuner, H. ve Polat, M. (2017). ESR detection of irradiated carop pods (*Ceratonia siliqua L*) and its dosimetric feature. *Radiation Physics and Chemistry*, 141, 196-199.
- Ukai, M. ve Shimoyama, Y. (2003). An electron spin resonance study of radical decay in  $\gamma$ -ray irradiated pepper by thermal treatments. *Applied Magnetic Resonance*, 24, 1-11.
- Ukai, M. ve Shimoyama, Y. (2004). Decay of organic free radicals in  $\gamma$ -ray irradiated pepper during thermal treatment as detected by electron spin resonance spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry*, 71 (1-2), 177-180.
- Valentin, N. (1986). Bio deterioration of library materials disinfection methods and new alternatives. *The Paper Conservator*, 10 (1), 40-45.



- Vanhaelewyn, G., Sadlo, J., Callens, F., Mondelaers, W., De Frenne, D. ve Matthys, P. (2000). A decomposition study of the EPR spectrum of irradiated sucrose. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 1221-1227.
- Weil, J.A. ve Bolton, J.R. (2006). *Electron paramagnetic resonance, elementary theory and practical applications* (2. Baskı). New Jersey: Wiley-Interscience.
- WHO. (1981). Wholesomeness of irradiated food. Technical Report Series No. 659. WHO, Geneva.
- Wang, D., Li, H., Li, B., Ma, R., Zhang, N., Zhang, X., Jiao, L. ve Wu, W. (2018). Systematic fractionation and immunoenhancement of water-soluble polysaccharides isolated from fruit of *Morus alba L.* *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 1056-1063.
- Yamaoki, R., Kimura, S. ve Ohta, M. (2008). Free radical kinetics on irradiated fennel. *Radiation Physics and Chemistry*, 77, 1057-1061.
- Yamaoki, R., Kimura, S. ve Ohta, M. (2015). Evaluation of absorbed dose in irradiated sugar-containing plant material (peony roots) by an ESR method. *Radiation Physics and Chemistry*, 117, 41-47.
- Yershov, B.G. ve Klimentov, A.S. (1977). Nature of the radicals and mechanism of the low temperature radiolysis of cellulose. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, 19 (4), 808-812.
- Yoon, M., Kim, D.W., Choi, J., Chung, Y.J., Kang, D.I., Kim, G.H., Son, K.T., Park, H.J. ve Lee, J.W. (2015). Effect of gamma irradiation on Korean Traditional multicolored paintwork. *Radiation Physics and Chemistry*, 115, 112-118.
- Yordanov, N.D., Gancheva, V. ve Georgieva, E. (2002). EPR and UV spectroscopic study of table sugar as a high-dose dosimeter. *Radiation Physics and Chemistry*, 65 (3), 269-276.
- Yordanov, N.D. ve Gancheva, V. (2000). A new approach for extension of the identification period of irradiated cellulose-containing foodstuffs by EPR spectroscopy. *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 195-198.

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

Yordanov, N.D., Aleksieva, K. ve Mansour, I. (2005). Improvement of the EPR detection of irradiated dry plants using microwave saturation and thermal treatment. *Radiation Physics and Chemistry*, 73 (1), 55-60.

