

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**KORUYUCU OLARAK KULLANILAN BAZI GIDA KATKI  
MADDELERİNİN RADYASYON DUYARLIKLARININ  
ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (ESR)  
İLE BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MEHMET ALİ KAYIKÇI**

**BALIKESİR, AĞUSTOS - 2013**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**KORUYUCU OLARAK KULLANILAN BAZI GIDA KATKI  
MADDELERİNİN RADYASYON DUYARLIKLARININ  
ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (ESR)  
İLE BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MEHMET ALİ KAYIKÇI**

**BALIKESİR, AĞUSTOS - 2013**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Mehmet Ali KAYIKÇI** tarafından hazırlanan “**KORUYUCU OLARAK KULLANILAN BAZI GIDA KATKI MADDELERİNİN RADYASYON DUYARLIKLARININ ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (ESR) İLE BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 06.08.2013 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Yrd. Doç. Dr. Hasan TUNER



Üye  
Prof. Dr. Rifat ÇAPAN



Üye  
Prof. Dr. Birol ENGİN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

**Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 110T825 nolu proje ve Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından YL2011/23 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**KORUYUCU OLARAK KULLANILAN BAZI GIDA KATKI  
MADDELERİNİN RADYASON DUYARLIKLARININ ELEKTRON SPİN  
REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (ESR) İLE BELİRLENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MEHMET ALİ KAYIKÇI  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. HASAN TUNER  
BALIKESİR, AĞUSTOS – 2013**

Son yıllarda paketlenmiş gıda, kozmetik, tıbbi ve benzeri ürünler yoğun bir şekilde tüketilmektedir. Bu ürünlerin raf ömürlerini uzatmak veya bu ürünlerde oluşabilecek zararlı mikroorganizmalara karşı önlem almak için sterilize edilmesi ve/veya bazı katkı maddelerinin kullanılması gerekmektedir. Yüksek enerjili radyasyonla sterilizasyon, gıdaların mikroorganizmalardan arındırılması için kullanılan diğer sterilizasyon işlemlerine göre daha yaygın kullanım alanına sahiptir. Radyosterilizasyon işleminin çok sayıda avantajının yanında, kimyasal bağları kırması sonucu bazı radyolitik ara ürünlerin oluşmasına sebep olabilir. Bu ara ürünlerin yapısının, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında gıdalara koruyucu olarak eklenen benzoat grubu bileşiklerinden Benzoik Asit (BA), Potasyum Benzoat (KB), ve Sodyum Benzoat (NaB) numunelerinin radyasyon sonrası yapılarında oluşabilecek radyolitik ara ürünlerin yapısı ve bu örneklerin dozimetrik özellikleri, ESR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Radyolitik ara ürünlerin özellikleri, oda sıcaklığındaki kararlılıkları, mikrodalga doyum davranışları, dozimetrik özellikleri ve tavlama bulguları kullanılarak incelenmiştir. Radyasyona maruz kalmayan ürünlerde herhangi bir ESR sinyalinin gözlenmemesi ve radyasyon sonrası ürünlerde ise ESR sinyallerinin gözlenmesi ışınlamanın ürünlerin yapısında bozulmaya sebep olduğunu göstermektedir. Önerilen ara ürünlerin spektroskopik özellikleri ile yapıları spektrum simülasyonu yapılarak belirlenmiştir. Bu amaçla literatürde kullanılan programlar yardımıyla spektrum simülasyonu yapılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELEER:** ESR, gama radyasyonu, gıda katkı maddeleri, Benzoatlar, sterilizasyon, kökçe

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF RADIATION SENSITIVITY OF SOME FOOD ADDITIVE USED AS A PRESERVATIVE USING ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTROSCOPY (ESR)**

**MS'C THESIS**

**MEHMET ALİ KAYIKÇI**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF PHYSICS**

**(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. HASAN TUNER)**

**BALIKESİR, AUGUST – 2013**

Packaged food, cosmetics, medical, and similar products are consumed intensively. To extend the shelf life of these products or to take precaution against harmful micro-organisms sterilization of these products and/or adding some additives should be used. Sterilization at high-energy radiation is widely used comparing to other sterilization methods to remove the micro-organisms from foods. Besides the advantages of the radiosterilization, it could be produced some radiolytic intermediates by break the chemical bonds. Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy is extensively used to analyse the structural, physical and chemical features of the radiolytic intermediates.

In this thesis the dosimetric features and structure of the radiation induced intermediates produced in the benzoate compounds, Benzoic Acid (BA), Potassium Benzoate (KB), and Sodium Benzoate (NaB), which are used as preservative in foods were investigated using ESR spectroscopy in this thesis. The features of the radiolytic intermediates were investigated using the results obtain from room temperature stability, microwave saturation behavior, dosimetric feature, and annealing findings. The absence of ESR signal in unirradiated sample, and existence of an ESR signal in radiation exposed samples, is resultant of irradiation damage in the structure of the sample. The structure and spectroscopic features of the proposed intermediates were determined by using spectrum simulations. For this purpose, to simulation of ESR spectrum are made using Winsim and simulation program written in our laboratory.

**KEYWORDS:** ESR, gamma irradiation, food additive, Benzoate, sterilization, radical

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

|                                                                          |            |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ÖZET</b> .....                                                        | <b>i</b>   |
| <b>ABSTRACT</b> .....                                                    | <b>ii</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....                                                 | <b>iii</b> |
| <b>TABLO LİSTESİ</b> .....                                               | <b>vii</b> |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....                                                    | <b>1</b>   |
| 1.1 Sterilizasyon .....                                                  | 3          |
| 1.2 Radyosterilizasyonun Avantajları .....                               | 3          |
| 1.3 Radyosterilizasyonun Dezavantajları .....                            | 5          |
| 1.4 Radyasyon - Madde Etkileşmesi .....                                  | 5          |
| 1.5 Radyosterilizasyonda Kullanılan Kaynaklar .....                      | 7          |
| 1.6 Radyolitik Ara Ürünler .....                                         | 8          |
| 1.7 Işınlama Uygulamaları ve Uygulamaya Etki Eden Faktörler .....        | 8          |
| 1.8 Işınlanmış Gıdaların Teşhisinde Elektron Spin Rezonans Yöntemi ..... | 10         |
| <b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....                                           | <b>11</b>  |
| 2.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi.....                     | 11         |
| 2.2 Manyetik Rezonansta Temel Kavramlar .....                            | 12         |
| 2.3 Spektroskopik Yarılma Çarpanı .....                                  | 16         |
| 2.4 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi .....                                    | 18         |
| 2.5 Kullanılan ESR Spektrometresi ve Özellikleri.....                    | 20         |
| <b>3. DENEYSEL YÖNTEM</b> .....                                          | <b>22</b>  |
| 3.1 Kontrol (Işınlanmamış) ve Işınlanmış Örnek Spektrumları .....        | 22         |
| 3.2 Mikrodalga (MD) Doyum Deneyleri .....                                | 23         |
| 3.3 Uzun Erimli Oda Sıcaklığı Sönüm Bulguları .....                      | 23         |
| 3.4 Doz-Cevap Eğrisi .....                                               | 23         |
| 3.5 Örnek Spektrumunun Sıcaklıkla Değişimi .....                         | 24         |
| 3.6 Tavlama Çalışmaları.....                                             | 24         |
| 3.7 Spektrum Simülasyon Çalışmaları .....                                | 25         |
| <b>4. BULGULAR</b> .....                                                 | <b>26</b>  |
| 4.1 Benzoik Asit .....                                                   | 26         |
| 4.1.1 Molekül Yapısı Spektrum Şekli ve Genel Bilgiler .....              | 26         |
| 4.1.2 Oda Sıcaklığında ve Düşük Sıcaklıkta MD Doyum Davranışı.....       | 27         |
| 4.1.3 BA'nın Dozimetrik Özellikleri .....                                | 30         |
| 4.1.4 Spektrum Simülasyonu .....                                         | 31         |
| 4.1.5 Sıcaklık İncelemesi .....                                          | 33         |
| 4.1.6 Sinyal Şiddetinin Yüksek Sıcaklıklardaki Sönümü .....              | 35         |
| 4.1.7 Uzun Erimli Oda Sıcaklığı Sönüm Bulguları .....                    | 36         |
| 4.2 Potasyum Benzoat .....                                               | 37         |
| 4.2.1 Molekül Yapısı Spektrum Şekli ve Genel Bilgiler .....              | 37         |
| 4.2.2 Oda Sıcaklığında ve Düşük Sıcaklıkta MD Doyum Davranışı.....       | 39         |
| 4.2.3 Potasyum Benzoat'ın Dozimetrik Özellikleri.....                    | 41         |
| 4.2.4 Spektrum Simülasyonu .....                                         | 42         |
| 4.2.5 Işınlanmış Örnek Spektrumunun Sıcaklıkla Değişimi.....             | 44         |
| 4.2.6 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama Çalışmaları.....                         | 45         |
| 4.2.7 Uzun Erimli Oda Sıcaklığı Sönüm Bulguları .....                    | 45         |
| 4.3 Sodyum Benzoat.....                                                  | 47         |

|           |                                                              |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.1     | Molekül Yapısı Spektrum Şekli ve Genel Bilgiler .....        | 47        |
| 4.3.2     | Oda Sıcaklığında ve Düşük Sıcaklıkta MD Doyum Davranışı..... | 49        |
| 4.3.3     | NaB'nin Dozimetrik Özellikleri .....                         | 50        |
| 4.3.4     | Işınlanmış Örnek Spektrumunun Sıcaklıkla Değişimi.....       | 51        |
| 4.3.5     | Sinyal Şiddetinin Yüksek Sıcaklıklardaki Sönümü .....        | 52        |
| 4.3.6     | Uzun Erimli Oda Sıcaklığı Sönüm Bulguları .....              | 54        |
| <b>5.</b> | <b>SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....</b>                       | <b>56</b> |
| 5.1       | Benzoik Asit .....                                           | 57        |
| 5.2       | Potasyum Benzoate .....                                      | 58        |
| 5.3       | Sodyum Benzoate .....                                        | 59        |
| <b>6.</b> | <b>KAYNAKLAR .....</b>                                       | <b>60</b> |



# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1: Işınlanmış gıda paketlerinde yer alan Radura figürü.....                                                                           | 3  |
| Şekil 1.2: Elektromanyetik spektrum .....                                                                                                     | 6  |
| Şekil 2.1: Spin kuantum sayısı $S=1/2$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alandaki yönelimine karşı gelen enerji düzeyleri.....             | 15 |
| Şekil 2.2: Tek çizgili bir ESR spektrumunun soğurma ve birinci türev eğrisi.....                                                              | 16 |
| Şekil 2.3: xyz düzleminde herhangi bir yönde uygulanmış dış manyetik alan .....                                                               | 18 |
| Şekil 2.4: Spini $1/2$ olan çiftlenimsiz bir elektronun bir protonla etkileşmesi ve bunlara karşı gelen ESR spektrumları.....                 | 19 |
| Şekil 2.5: Kullanılan X-band ESR spektrometresinin blok diyagramı.....                                                                        | 21 |
| Şekil 4.1: Benzoik Asidin molekül formülü .....                                                                                               | 26 |
| Şekil 4.2: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış Benzoik Asidin ESR spektrumu.....                                                                  | 27 |
| Şekil 4.3: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış BA'nın 130 K sıcaklıkta uygulanan mikrodalga gücünün sinyal şiddeti ile değişimi.....              | 28 |
| Şekil 4.4: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış BA'nın oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga gücünün sinyal şiddeti ile değişimi.....              | 30 |
| Şekil 4.5: Uygulanan modülasyon genliği ile BA ESR spektrumunun sinyal şiddetinin değişimi .....                                              | 29 |
| Şekil 4.6: 1–20 kGy doz aralığında izlenen piklerle ilgili sinyal şiddetlerinin ve spektrum alanının uygulanan doza bağlı değişimleri.....    | 30 |
| Şekil 4.7: Işınlanmış BA için önerilen radikallerin deneysel ve kuramsal spektrumları.....                                                    | 32 |
| Şekil 4.8: 15 kGy değerinde ışınlanmış BA için tepeden tepeye sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimi .....                                     | 34 |
| Şekil 4.9: BA örneği için $I_2$ tepeden tepeye sinyal şiddetinin dört farklı tavlama sıcaklığında tavlama zamanına bağlı olarak değişimi..... | 35 |
| Şekil 4.10: BA için $I_2$ tepeden tepeye sinyal şiddeti için Arrhenius eğrisi.....                                                            | 37 |
| Şekil 4.11: Işınlanmış BA ESR spektrumundaki $I_2$ ve $I_3$ pikleri ve spektrum alanıyla ilgili uzun erimli sönüm davranışları.....           | 37 |
| Şekil 4.12: Potasyum Benzoatın molekül yapısı .....                                                                                           | 38 |
| Şekil 4.13: 20 kGy doz değerinde ışınlanmış KB'nin ESR spektrumu.....                                                                         | 38 |
| Şekil 4.14: 20 kGy değerinde ışınlanmış KB'nin 130 K sıcaklığında uygulanan MD gücünün sinyal şiddeti ile değişimi.....                       | 39 |
| Şekil 4.15: 20 kGy doz değerinde ışınlanmış KB'nin oda sıcaklığında uygulanan MD gücünün sinyal şiddeti ile değişimi.....                     | 39 |
| Şekil 4.16: 1–20 kGy doz aralığında izlenen piklerle ilgili normalize sinyal şiddetlerinin ve spektrum alanının doza bağlı değişimleri.....   | 41 |
| Şekil 4.17: KB için önerilen radikallerin deneysel ve kuramsal spektrumları.....                                                              | 43 |
| Şekil 4.18: KB için tepeden tepeye sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimi .....                                                                | 44 |
| Şekil 4.19: KB örneği için $I_2$ tepeden tepeye sinyal şiddetinin yüksek sıcaklık tavlama bulguları.....                                      | 45 |
| Şekil 4.20: Oda sıcaklığında bekletilen KB örneğinin sönüm davranışı.....                                                                     | 46 |
| Şekil 4.21: Sodyum Benzoatın molekül formülü .....                                                                                            | 47 |
| Şekil 4.22: 20 kGy dozda ışınlanmış NaB örneğinin ESR spektrumu .....                                                                         | 48 |
| Şekil 4.23: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış NaB örneğinin değişik manyetik alan değerlerinde elde edilmiş spektrumları .....                  | 48 |

|                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.24:</b> 15 kGy doz değerinde ışınlanmış NaB' nin oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga gücünün sinyal şiddeti ile değişimi .....                 | 49 |
| <b>Şekil 4.25:</b> NaB'nin takip edilen sinyalleri ile soğurma spektrumu altında kalan alan için elde edilen deneysel ve kuramsal doz-cevap bulguları. .... | 50 |
| <b>Şekil 4.26:</b> Işınlanmış NaB için sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimi.....                                                                           | 52 |
| <b>Şekil 4.27:</b> NaB örneği için I <sub>2</sub> tepeden tepeye sinyal şiddetinin dört farklı tavlama sıcaklığında zamana bağlı olarak değişimi.....       | 53 |
| <b>Şekil 4.28:</b> NaB için I <sub>2</sub> tepeden tepeye sinyal şiddetinin Arrhenius eğrisi. ....                                                          | 53 |
| <b>Şekil 4.29:</b> Işınlanmış NaB ESR spektrumundaki I <sub>1</sub> ve I <sub>2</sub> pikleri ile ilgili uzun erimli sönüm davranışları.....                | 56 |

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 1.1:</b> Gıda gruplarında belirli teknolojik amaçlara göre uygulanmasına izin verilen ışınlama dozları .....                                                                                                                                                                                | 9  |
| <b>Tablo 2.1:</b> Çiftlenimsiz elektronun spini 1/2 olan özdeş protonlarla etkileşmesi sonucunda oluşacak çizgilerin şiddet oranları ve sayıları. ....                                                                                                                                               | 20 |
| <b>Tablo 4.1:</b> BA soğurma spektrumu altında kalan alan (dI) ile I <sub>3</sub> nolu pik için ölçülen tepeden tepeye deneysel sinyal şiddeti değerleri kullanılarak denenen dört değişik matematiksel fonksiyon için hesaplanan parametre değerleri ve uyum katsayıları. ....                      | 31 |
| <b>Tablo 4.2:</b> BA için simülasyon sonucunda hesaplanan spektroskopik parametreler .....                                                                                                                                                                                                           | 34 |
| <b>Tablo 4.3:</b> BA için dört farklı sıcaklıkta hesaplanan sönüm sabiti ve aktivasyon enerjileri .....                                                                                                                                                                                              | 37 |
| <b>Tablo 4.4:</b> KB spektrumunda I <sub>2</sub> ve I <sub>3</sub> pikleri için ölçülen tepeden tepeye deneysel sinyal şiddeti değerleri kullanılarak beş değişik matematiksel fonksiyon için hesaplanan parametre değerleri ve uyum katsayıları .....                                               | 42 |
| <b>Tablo 4.5:</b> KB için önerilen radikal türlerine katkı getiren spektroskopik parametreler.....                                                                                                                                                                                                   | 43 |
| <b>Tablo 4.6:</b> NaB soğurma spektrumu altında kalan alan (dI) ile I <sub>1</sub> ve I <sub>2</sub> nolu pikler için ölçülen tepeden tepeye deneysel sinyal şiddeti değerleri kullanılarak denenen beş değişik matematiksel fonksiyon için hesaplanan parametre değerleri ve uyum katsayıları. .... | 51 |
| <b>Tablo 4.7:</b> NaB için dört farklı sıcaklıkta hesaplanan sönüm sabiti ve aktivasyon enerjileri .....                                                                                                                                                                                             | 53 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                                    |   |                                                      |
|------------------------------------|---|------------------------------------------------------|
| <b>ESR</b>                         | : | Elektron Spin Rezonans                               |
| <b>EPR</b>                         | : | Elektron Paramanyetik Rezonans                       |
| <b>NMR</b>                         | : | Nükleer Manyetik Rezonans                            |
| <b>TL</b>                          | : | Termolüminesans                                      |
| <b>DNA</b>                         | : | Deoksiribonükleik asit                               |
| <b>MD</b>                          | : | Mikrodalga                                           |
| $\beta$                            | : | Bohr manyetonu ( $9.27 \times 10^{-24}$ J/T)         |
| <b>h</b>                           | : | Planck sabiti ( $6.62 \times 10^{-34}$ J.s)          |
| $\nu$                              | : | Frekans                                              |
| <b>D</b>                           | : | Radyasyon dozu                                       |
| <b>k</b>                           | : | Sönüm sabiti                                         |
| <b>k<sub>b</sub></b>               | : | Boltzmann sabiti ( $1.38 \times 10^{-23}$ J/K)       |
| <b>g</b>                           | : | Spektroskopik yarıma çarpanı                         |
| <b>A</b>                           | : | Aşırı ince yapı sabiti                               |
| <b>dI</b>                          | : | Spektrum alanı                                       |
| <b>H<sub>pp</sub></b>              | : | Tepeden tepeye çizgi genişliği                       |
| <b><math>\Delta H_{1/2}</math></b> | : | ESR spektrumunun yarı yüksekliğindeki yarı genişliği |
| <b>S</b>                           | : | Spin açısal momentumu                                |
| $\bar{\mu}$                        | : | Manyetik moment                                      |
| $\mathcal{H}$                      | : | Enerji hamiltoniyeni                                 |
| <b>FSD</b>                         | : | Faz duyarlı dedektör                                 |
| <b>k.b.</b>                        | : | Keyfi birim                                          |
| <b>BA</b>                          | : | Benzoik Asit                                         |
| <b>KB</b>                          | : | Potasyum Benzoat                                     |
| <b>NaB</b>                         | : | Sodyum Benzoat                                       |
| <b>FAO</b>                         | : | Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü             |
| <b>IAEA</b>                        | : | Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu                    |
| <b>WHO</b>                         | : | Dünya Sağlık Örgütü                                  |
| <b>JEC</b>                         | : | Birleşmiş Milletler Ortak Uzmanlar Komitesi          |

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde, çok değerli bilgi ve tecrübeleri, hoşgörü ve sabrı ile bana yol gösterici ve destek olan değerli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hasan TUNER'e, teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında bana üstün sabır gösteren desteğini hiç esirgemeyen çalışma arkadaşım Mehmet Oktay BAL'a ilgileri, destekleri ve çalışma ortamlarını bizimle paylaşmalarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Manyetik Rezonans Laboratuvarı araştırmacılarına da teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde önemli rol oynayan ve tez çalışmasına maddi finans sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) ve Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP) desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Sabır, şefkat, maddi ve manevi destekleri için başta annem ve babam olmak üzere tüm aile fertlerime ve sonsuz ilgi, teşvik ve fedakarlıklarından dolayı biricik eşim Gizem'e yürekten teşekkür ediyorum.

## 1. GİRİŞ

Gıda katkı maddeleri, Türk Gıda Kodeksinin de kabul ettiği şu şekilde tanımlanabilir. “Besleyici değeri olsun veya olmasın, tek başına gıda olarak tüketilmeyen ve gıdanın karakteristik bileşeni olarak kullanılmayan, teknolojik bir amaç doğrultusunda üretim, muamele, işleme, hazırlama, ambalajlama, taşıma veya depolama aşamalarında gıdaya ilave edilmesi sonucu kendisinin ya da yan ürünlerinin, doğrudan ya da dolaylı olarak o gıdanın bileşeni olması beklenen maddelere gıda katkı maddeleri denir” (Anonim, 2013).

Gıdalarla insanlara geçen hastalıkların önlenmesi ve gıdalarda mikrobiyolojik bozulmaların geciktirilmesi veya tamamen engellenmesi için çeşitli muhafaza yöntemleri kullanılmaktadır. Gıdalar muhafaza edilirken, mikroorganizmaların kontrol altına alınması, mikroorganizmaların uzaklaştırılması, mikrobiyal gelişmenin engellenmesi ve/veya mikroorganizmaların öldürülmesi amaçlanır. Bu amaçla ısı işlemler, ışınlama, yüksek basınç uygulamaları ve sterilizasyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır (Ünlütürk, 1999). Dondurma, tütsüleme ve ısı işlemler gibi koruma yöntemleri gıdalarda kalite kayıplarına neden olabilmektedir. Gıda üretiminde kayıpları azaltacak, raf ömrünü artıracak ve güvenilirliği sağlayacak yeni yöntemlerin kullanımı ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Bu konuyla ilgili olarak ışınlama uygulamalarının beklentilere cevap vermesi nedeniyle uygulama sıklığı artmıştır (Tuner, 2007). Yüksek enerjili radyasyonla ışınlama ile gıda maddelerinin muhafaza edilmesi konusunda ilk kez 1930 yılında Fransa’da patent çıkartılmış ve 1958’de Gıda, İlaç ve Kozmetik Yasasına göre ABD’de ışınlama kaynakları sınıflandırılmıştır (Olson, 1998). 1980 yılında FAO-IAEA-WHO Ortak Uzmanlar Komitesi tarafından yapılan açıklamaya göre 10 kGy’ lik doz değerine kadar yapılan ışınlamaların gıda maddesinde toksikolojik, biyolojik ve kimyasal bir tehlike yaratmayacağı saptanmıştır (Lacroix ve Quattara, 2000; JEC, 1980).

Gıda maddelerinin uluslararası ticarete yaygınlaşması sonucu diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemiz piyasasına da ışınlanmış gıda girişi başlamıştır. Bugün dünyada yaklaşık 50 ülke en az bir ışınlanmış gıdanın tüketimini şartlı veya şartsız

onaylamıştır. IAEA verilerine göre dünyada 44 ülkede 107 adet gıda ışınlama tesisi vardır (FITF, 2013). Ülkemizde iki adet ışınlama tesisi bulunmaktadır. Bunlardan Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM) Ankara’da ve Tekirdağ’da bulunan Gamma-Pak Sterilizasyon San. ve Tic. A.Ş.’dir. Işınlanmış gıdaların ticareti yaygınlaştıkça, bu gıdaların denetlenmesinde kullanılacak yöntemlerin geliştirilmesi hayati önem taşımaya başlamıştır.

Gıdaların ışınlanma sonrası özelliklerindeki değişimleri incelemek için potansiyel teknikler mevcuttur. Elektriksel empedans, viskozite, termal çalışmalar, yakın kızılötesi analizi, ESR ve termolüminesans analizleri gibi (WHO, 1994). Termolüminesans bir kristalin ışınlandıktan sonra ısıtılması sonucu yaptığı ışımaların sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmesi olayıdır. Bu yöntemle analiz edebilmek için maddenin kendisinin değil üzerine yapışmış inorganik tuz örnekleri (kuvars, kalsit ve diğer mineraller) incelenir. Termolüminesans (TL) ile sebze ve meyve gibi tarla bitkileri ve tahılları incelemek mümkündür (WHO, 1994). ESR ise maddelerin ışınlama sonucu yapılarında oluşabilecek çiftlenimsiz elektrona sahip radyolitik ara ürünlerin incelenmesi esasına dayanır. ESR ile ilgili ayrıntılı bilgiye Bölüm 2’de yer verilmiştir.

Bu tez çalışmasında gıdalara katılarak bozulmasını engelleyen ve/veya mikroorganizmaların gelişmelerine karşı koyarak bu şekilde gıdaların raf ömürlerinin artırılmasına katkı sağlayan benzoat grubu koruyucu katkı maddelerinden Benzoik Asit (BA), Potasyum Benzoate (KB) ve Sodyum Benzoate’ın (NaB) ışınlanması sonucu yapılarında oluşan değişiklikler ve radyasyon duyarlılıkları ESR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. İncelenen koruyucu maddelerin dozimetrik malzeme olarak kullanılıp kullanılmayacağı, yüksek sıcaklıklarda radikal sönüm bilgileri, farklı MD güç değerlerinde doyum bilgileri, oda sıcaklığında uzun süreli bekletme ile radikalik ara ürünlerin sönümü araştırıldı. Ayrıca spektrum simülasyonu (benzetişimi) yapılarak radyasyon sonucunda oluşan araürünlerin spektroskopik ve yapısal özellikleri belirlenmiştir

## 1.1 Sterilizasyon

Sterilizasyon, fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak dirençli bakteri sporları da dahil olmak üzere mikroorganizmaların, tüm canlı formlarının ortadan kaldırılması işlemi olarak tanımlanır. Steril olmuş üründe yaşayan mikroorganizma bulunma olasılığı milyonda birden daha azdır. Bu sonuç mikrobiyoloji konuşma dilinde “sterilite” olarak adlandırılır (Gopal, 1978). Sterilizasyon işleminde esas olan, ürünün kalitesini değiştirmeden mikrobiyal yükün sterilite düzeyine düşürülmesidir. Bu yüzden bir ürün için uygun olan yöntem diğer ürün için uygun olmayabilir. Sterilizasyon işleminin tekrarlanması, zarar verici etkilerin artması nedeniyle önerilmez. Farklı sterilizasyon yöntemleriyle üst üste sterilize etmek de istenmeyen sonuçlara neden olabilir (Gopal, 1978). Sterilizasyon yönteminin seçiminde, ürünün hangi hazırlık aşamasında olduğuna, ambalajı ile olan uygunluğuna, gereken sterilite değerinin sağlanabilmesine ve ürünün toplam kalitesinin değişmemesine dikkat edilmelidir. Işınlanmış bir gıda maddesinin paketinde 1980 yılından itibaren Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) Ortak Uzmanlar Komitesi (JEC) kararına göre Şekil 1.1’deki Radura figürünün gösterilmesi zorunludur (WHO, 1994).



Şekil 1.1: Işınlanmış gıda paketlerinde yer alan Radura figürü

## 1.2 Radyosterilizasyonun Avantajları

Radyasyonla sterilizasyon pahalı yatırım gerektirmesine karşın tam ve güvenilir bir sterilizasyon yöntemi olması nedeniyle hem gıdaların korunmasında hem hastanelerde hem de ilaç ve kozmetik endüstrisinde kullanım açısından diğer sterilizasyon yöntemlerine göre üstün olan çağdaş bir yöntemdir. Gama radyasyonu ile sterilizasyonun üstünlükleri şöyle sıralanabilir;



***i. Kolay ve güvenilir bir yöntemdir***

Radyasyonla sterilizasyon işlemi, kontrolü kolay ve oldukça güvenilirdir. Bu işlemde ışınlanma süresi tek kontrol edilmesi gereken parametredir. Ürün içerisinde düşük oranda kimyasal reaksiyona neden olur (Basly et al., 1997). Ürüne radyoaktiflik kazandırmaz (Basly et al., 1998a), dolayısıyla ışınlanmış ürün ile temas eden insanlar için tehlikesi yoktur. Çevreye ve ürüne zararlı kimyasal artık bırakmaz.

***ii. Yüksek giricilik özelliğine sahiptir***

Gama radyasyonu yüksek giricilik gücüyle tüm boşluklara ve kapalı ambalajlara nüfuz edebildiğinden paketleme malzemesine bir kısıtlama getirmez ve ürünü kapatma ve ambalajlama sonrası sterilizasyona imkanı verir

***iii. Örnek sıcaklığının çok az artmasına neden olur***

Radyasyonla sterilizasyon işlemi ürün üzerinde çok düşük düzeyde sıcaklık artışına neden olduğundan “soğuk teknik” olarak adlandırılır ve sıcaklığa duyarlı etkin ve yardımcı maddeler ile ambalaj malzemelerinin sterilizasyonunda güvenle kullanılabilir (Controulis et al., 1954; Gibella et al., 2000).

***iv. Validasyon işlemi kolaydır***

Işınlama işleminin doza bağlı validasyonu (doğrulama), işlem için öngörülmüş olan dozun, ışınlama işlemi sonunda ürüne verildiğinin kanıtlanmasıdır. Tek değişkenin zaman olduğu bu işlemin validasyonu oldukça kolaydır (Olguner ve Özer, 2000; Naki ve Özer, 2002). Bu amaca yönelik olarak, gerekli doz miktarı saptandıktan ve ışınlama işlemi başlatıldıktan sonra taşıyıcının kaynak çevresi boyunca hareketinde her konumda kalması gereken süreyi kontrol etmek üzere zaman ayarlı saatler kullanılır (Özer, 2003).

***v. Garantili bir işlemdir***

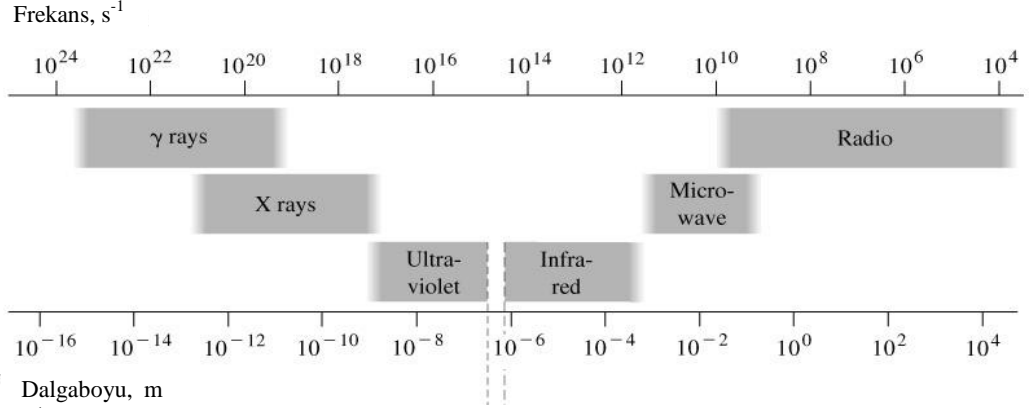
İşlem süresince ve işlem sonrasında sonuçların uygunluğunu belirlemek için duyarlı dozimetre sistemleri kullanılır. Bu sistemle ürünün maruz kaldığı doz kesin olarak belirlenebildiği için ayrı bir sterilite testine gerek yoktur ve dolayısı ile ürün sterilizasyon sonrası ayrıca başka bir işleme uğratılmadan tüketiciye ulaştırılabilir. Başka deyimle karantina süresi gerekmez.

### 1.3 Radyosterilizasyonun Dezavantajları

Tüm bu avantajlarına karşın radyasyonla sterilizasyonun temel sorunlardan birisi yüksek enerjili radyasyon kullanarak gerçekleştirilen ışınlama işlemi sırasında yeni radyolitik ara ürünlerin oluşmasıdır (Barbarin et al., 2001). Oysa bir sterilizasyon işleminde ürünün fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve toksikolojik özelliklerinin değişmemesi istenir (Varsheney and Patel, 1994). Bu yüzden, yüksek enerjili radyasyonun üründe neden olduğu kimyasal ve fiziksel değişiklikler belirlenip oluşan ara ürünlerin karakterizasyonlarının yapılması, başka deyimle bu ara ürünlerin türleri, yapıları, miktarları, kararlılıkları ve sönüm mekanizmalarının ayrıntılı bir şekilde belirlenmesi gerekir (Mathews and Sangster, 1965; Dziegielewski, 1975; Gopal, 1978; Tsuji et al., 1979; Hayes et al., 1980; Bussey et al., 1982; Cruq et al., 1995; Onori et al., 1996; Gibella et al., 2000).

### 1.4 Radyasyon - Madde Etkileşmesi

Radyasyon, dalga veya parçacık formu altındaki enerjinin bir yerden başka bir yere taşınmasıdır. Atom ve çekirdeklerin kararlı enerji durumları bozulduğu zaman çevrelerinde bulunan diğer birimlerle enerji alışverişine girerler. Bu enerji alışverişi gama ( $\gamma$ ) ve X-ışını radyasyonlarında olduğu gibi elektromanyetik dalga paketi şeklinde veya  $\alpha$  ve  $\beta$  radyasyonlarında olduğu gibi kütleli ve yüklü parçacık yayınlanması veya soğurulması şeklinde olabilir. Sonuç olarak radyasyon terimi hem elektromanyetik dalgalar hem de yüksek enerjili parçacık demetleri için kullanılmaktadır. Şekil 1.2’de gösterilen elektromanyetik spektrumda  $\gamma$ -ışınları, x-ışınları gibi yüksek enerjili radyasyonlara “iyonlaştırıcı”; radyo dalgaları, mikrodalga gibi düşük enerjili olanlara ise “iyonlaştırıcı olmayan” radyasyon denir. Gıda sterilizasyonunda  $\gamma$ -ışınları, X-ışınları ve hızlandırılmış elektronlar kullanılmaktadır (Olson, 1998). Bunlardan endüstride en yaygın olarak kullanılanı  $\gamma$ -ışınlarıdır (WHO, 1994). Su ve yoğunluğu suya yakın malzemeler için gama ışınlarının giriciliği 30 cm civarında iken, elektron demetlerinin aynı malzemelerdeki giriciliği 2.5-5 cm arasındadır. (Russell et al., 1982).



Şekil 1.2: Elektromanyetik spektrum

Monokromatik bir X-ışını demeti bir maddeden geçirildiğinde çıkan ışın demetinin şiddetinde bir azalma olur.  $I_0$  şiddetinde bir X-ışını demeti,  $t$  kalınlığındaki bir maddeyi geçtikten sonra şiddetindeki azalma,

$$I(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu \cdot t} \quad (1.1)$$

olarak ifade edilir. Buna Lambert Kanunu denir. Burada  $\mu$  lineer soğurma katsayısıdır. Lineer soğurma katsayısı birim kalınlık başına düşen soğurulma olarak tanımlanır.

Gama radyasyonu, enerjisine ve etkileştiği malzemenin atom numarasına bağlı olarak maddeye fotoelektrik olay, Compton saçılması ve çift oluşum yolları ile enerji aktarır. Biyolojik sistemler ağırlıklı olarak C, H, N, O, Cl, P ve S gibi hafif elementler içerdiklerinden bu tür ortamlara gama ışınlarının gönderilmesi durumunda genelde Compton saçılması gözlenir. **Compton olayı**, yüksek enerjili bir fotonun bir atomun elektronuna çarparak onu bir doğrultuda fırlatırken kendisinin de başka bir doğrultuda saçılması olayıdır.

Çift oluşum olayı ise; gelen gama ışını çekirdeğin yakınında enerjisini kaybederek elektron-pozitron çifti üretecek şekilde yok olmasıdır. Bir elektron ya da pozitronun durgun kütlesi 0.51 MeV'dir. Dolayısıyla çift oluşumunun gerçekleşebilmesi için en az 1.02 MeV enerjili ( $2m_0c^2$ ) bir foton gerekir.

Gama radyasyonunun etkileştiği maddeye enerji aktarmasının başka bir mekanizması da fotoelektrik olaydır. Fotoelektrik olay; düşük enerjili bir fotonun soğurucu ortamdaki bağlı elektron tarafından soğurularak  $K_e$  kinetik enerjisine sahip bir elektronun yayınlanmasıdır. Atomun iç tabakalarından elektron yayınlanırsa, dış tabakalardaki elektronlardan biri bu daha düşük boş seviyeyi doldurur ve bunun sonucunda elektronla birlikte X-ışını da yayınlanır. Bu etkileşme mekanizması yüksek atom numaralı atomlar için oldukça önemlidir.

Ayrıca; gama ışınlarının enerjileri, bağ enerjisinden çok daha büyük olduğundan, gama ışınları bu tür ortamlarda büyük oranda bağ kırılmalarına yol açarak ara ürünlerin oluşmasına neden olurlar (Gopal, 1978).

### 1.5 Radyosterilizasyonda Kullanılan Kaynaklar

Genellikle  $^{60}\text{Co}$  ve  $^{137}\text{Cs}$  kaynaklarından yayınlanan gama ışınları kullanılır. Bunlardan  $^{60}\text{Co}$  kaynağı en sık kullanılan kaynaktır.  $^{59}\text{Co}$ ' un nötron bombardımanına tutulmasıyla elde edilir.  $^{60}\text{Co}$ 'ın yarılanma ömrü yaklaşık 5.3 yıldır ve gericiliği oldukça yüksektir. Bu nedenle, tek seferde fazla miktarlarda taze veya dondurulmuş gıdaların ışınlanabilmesine olanak sağlar.  $^{137}\text{Cs}$  ise daha çok endüstriyel işlemler için uygun bir radyasyon kaynağıdır. Tükenmiş ve kullanılmış nükleer yakıt elementlerinin yeniden işlenmesiyle elde edilir ve yarılanma ömrü yaklaşık 30 yıldır (Lagunas-Solar, 1995; Monk *et al.*, 1995).

X-ışını üreten kaynaklar 5 MeV ve daha düşük enerjidedir. Elektron hızlandırıcıları, elektronları ışık hızına yakın bir hıza ulaştırma kapasitesindeki cihazlarda üretilirler. Bu ışın demeti jeneratörlerinde enerji kaynağı olarak şehir şebekesindeki enerjiyi kullanılır. Gıda ışınlamasında kullanılan elektron hızlandırıcıları, 10 MeV' den daha düşük enerjideki cihazlardır. Malzemeye gericiliği düşüktür. Bu nedenle küçük boyutlu ve yoğunluğu düşük olan gıda ürünlerinin ışınlanmasında kullanılır. Doz hızı yüksek olduğu için ışınlama süresi kısadır. Çeşitli yoğunluktaki ürünler tek ve birbirinden bağımsız olarak ışınlanabilir.

## 1.6 Radyolitik Ara Ürünler

Radyasyon sonucunda dış orbitalinde bir veya daha fazla çiftlenmemiş elektron içeren atom, atom grubu ya da moleküller radyolitik ara ürün olarak tanımlanabilir (Ranby and Rabek, 1977). İyonlayıcı radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucu Compton saçılmasından doğan elektronlar, radyasyon enerjisini ortama taşırlar. Bu elektronların birçoğu moleküllerin iyonlaşma ve uyarılma potansiyellerinden daha fazla enerjiye sahip olduğundan, yolları üzerindeki moleküllerin iyonlaşma ve uyarılmalarına neden olurlar (Gopal, 1978). Uyarılmış moleküller kararsızlıklarından kurtulmak için parçalanarak enerjilerini kaybederler. Bu yolla ortaya çıkan molekül parçalarına ara ürün denir. Bunlar genellikle tepkimeye girme eğilimi yüksek olan birimlerdir ve bazıları çiftlenmemiş elektrona sahiptir. Çiftlenmemiş elektrona sahip bu yapılara kökçe ya da radikal denir.

Radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucu oluşan ilk ara basamak ürünler ve kısa ömürlü ürünler diyebileceğimiz türler, uyarılmış ve iyonlanmış moleküllerdir. Uyarılmış ve iyonlanmış moleküller çok kısa bir süre içinde serbest kökçelere dönüşme eğilimine sahiptirler. Bu nedenle radyasyonun etkisi ile oluşan ara basamak ürünler, uyarılmış moleküller, iyonlar ve serbest kökçelerdir. Bu ara basamak ürünlerinin hepsi kararsızdırlar ve sonuçta çevrelerinde bulunan uygun birimlerle tepkimelere girerek kararlı ürünlerine dönüşürler. Bu olay, ara ürünlerin ya da kökçelerin sönümü olarak bilinir. Katılarda kökçe sönümü çok yavaştır, sıvılarda gözlenen birçok kökçe-molekül tepkimeleri katılarda gözlenmez. Buna karşın katının sıvılaşma sıcaklığı civarında kökçe sönüm hızı, moleküler hareketlilikleri nedeniyle çok hızlıdır (Lawrence and Sauken, 1967; Bögl, 1985; Jacobs,1985; Dusaucy and Tilquin, 1991; Miyazaki et al., 1994; Gibella et al., 2000).

## 1.7 Işınlama Uygulamaları ve Uygulamaya Etki Eden Faktörler

Radyasyon dozu, gıda tarafından soğurulan radyasyon enerjisi miktarıdır. Her gıda türü için uygun miktarda dozun verilmesi çok önemlidir. Gıdaya verilmesi gereken uygun doz aralığının çok daha üzerinde doz verilmesi, ürüne zarar vererek, ürün kalitesini bozabilir. Soğurulan doz birimi için kullanılan birim Gray (Gy)' dir. 1

Gy, kilogram başına soğurulan 1 Joule' lük enerjidir. Şu anda gıda ışınlamasında uygulanmak üzere FAO/WHO Codex Alimentarius Komisyonu (FAO, 1983), tarafından tavsiye edilen ortalama radyasyon dozu olan 10 kGy'yi geçemez. Gıda ışınlamada doz grupları; düşük (0-1 kGy), orta (1-10 kGy) ve yüksek (>10 kGy) olarak sınıflandırılmaktadır. Gıda ışınlama yönetmeliğine göre bazı ürün grupları için ışınlama dozları ve ışınlamadaki amaçlar Tablo 1.1' de özetlenmiştir (Anonim, 1999).

**Tablo 1.1:** Gıda gruplarında belirli teknolojik amaçlara göre uygulanmasına izin verilen ışınlama dozları (Anonim, 1999)

| GIDA GRUBU                                                                                                                     | AMAÇ                                                               | DOZ, (kGy) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| Soğanlar, kökler ve yumrular                                                                                                   | Depolama sırasında filizlenme, çimlenme ve tomurcuklanmayı önlemek | 0,2        |
| Taze meyve ve sebzeler                                                                                                         | a) Olgunlaşmayı geciktirmek                                        | 1,0        |
|                                                                                                                                | b) Böceklenmeyi önlemek                                            | 1,0        |
|                                                                                                                                | c) Raf ömrünü uzatmak                                              | 2,5        |
|                                                                                                                                | d) Karantina kontrolü                                              | 1,0        |
| Hububat, öğütülmüş hububat ürünleri, kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, baklagiller, kurutulmuş sebzeler ve kurutulmuş meyveler | a) Böceklenmeyi önlemek                                            | 1,0        |
|                                                                                                                                | b) Mikroorganizmaları azaltmak                                     | 5,0        |
|                                                                                                                                | c) Raf ömrünü uzatmak                                              | 5,0        |
| Çiğ balık, kabuklu deniz hayvanları ve bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş), dondurulmuş kurbağa bacağı                   | a) Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak                      | 5,0        |
|                                                                                                                                | b) Raf ömrünü uzatmak                                              | 3,0        |
|                                                                                                                                | c) Paraziter enfeksiyonların kontrolü                              | 2,0        |
| Kanatlı, kırmızı et ile bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş)                                                              | a) Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak                      | 7,0        |
|                                                                                                                                | b) Raf ömrünü uzatmak                                              | 3,0        |
|                                                                                                                                | c) Paraziter enfeksiyonların kontrolü                              | 3,0        |
| Kuru sebzeler, baharatlar, kuru otlar, çeşniler ve bitkisel çaylar                                                             | a) Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak                      | 10,0       |
|                                                                                                                                | b) Böceklenmeyi önlemek                                            | 1,0        |
| Hayvansal orijinli kurutulmuş gıdalar                                                                                          | a) Böceklenmeyi önlemek                                            | 1,0        |
|                                                                                                                                | b) Küflerin kontrolü                                               | 3,0        |

Gıdaya uygulanan ışınlama doğrudan veya dolaylı olarak mevcut mikroorganizmaların sayılarını azaltmayı veya tamamen yok etmeyi hedeflemektedir. Doğrudan etkide ışınlama, direk hücre bileşenleriyle reaksiyona girmekte, hücrenin yaşamını sürdürmesi için gerekli olan bazı bileşenlerde hasar

yaratmakta, DNA gibi moleküllere enerjisini aktararak iyonize olmalarına neden olmakta ve hücre çoğalmasını önlemektedir. Dolaylı etkide ise, hücrenin yaklaşık %70-90'lık kısmını oluşturan suyun parçalanması sonucu  $H^+$  ve  $OH^-$  kökçeleri oluşmakta ve bu kökçeler hücrede yükseltgenme ve indirgenme etkisi yapmaktadır (Ahn et al., 1998; Buchalla e. al. 1993; Çopur ve Tamer, 1998; Topal, 1988)

### **1.8 Işınlanmış Gıdaların Teşhisinde Elektron Spin Rezonans Yöntemi**

Işınlanan ürünün soğurduğu doz miktarı ve ışınlama sonucunda oluşan çiftlenmemiş elektrona sahip kökçelerin miktarları, yapıları ve kararlılıkları Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi yardımı ile belirlenebilir (Dood et al., 1985; Basly et al., 1998b; Polat et al., 1997; Korkmaz and Polat, 2000); Onari et al., 1996; Desrosiers and Simie, 1998; Raffi, 1992; Bögl 1989). ESR ölçümleriyle, ışınlanmış ve ışınlanmamış ürünlerin ayrımını yapmak ve ışınlanmış ise hangi doz değerinde ışınlandığının belirlenmesi mümkündür (Miyazaki et al., 1994). Kökçe miktarı, kaydedilen ESR spektrumunun soğurma eğrisi altında kalan alan ile orantılıdır. Bazı örnek türlerinde, 1 Gy'den daha düşük doz değerlerini bile ölçmek ESR yöntemi ile mümkündür. ESR spektrometrelerinin duyarlılıklarının ve çözünürlüklerinin yüksek olması ve ölçümlerin tekrar edilebilirliği gibi nedenler, bu tekniğin radyosterilizasyon alanında kullanılmasını diğer yöntemlere göre üstün kılmaktadır (Onori et al., 1996; Basly et al., 1997). Oluşturulan doz-cevap eğrileri kullanılarak ışınlama dozu belirlenebilmektedir. Işınlama dozunun belirlenebilmesi için ışınlama tarihinin de bilinmesi gerekir. ESR ölçümlerinde çok az miktarda örneğe (50 mg'dan daha az) gereksinim duyulur (Basly et al., 1998a). Çalışma sıcaklığı düşürüldükçe ESR sinyal şiddetinin artması ile sinyallerin daha kolay algılanabiliyor olması da başka bir yöntemde olmayan bir ayrıcalıktır. Bu avantajlarıyla ESR yöntemi radyasyonla sterilizasyon uygulamaları yanında ışınlanmış yiyeceklerin kontrolü, arkeolojik ve antropolojik tarihleme, radyasyonun etkileri ve zararlarını belirleme ve görüntüleme yaygın olarak kullanılmaktadır. (Scharmann, 1996).

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi

Spektroskopik yöntemlerin çıkış noktası madde ile elektromanyetik dalganın etkileşmesine dayanır. Spektroskopik yöntemlerden biri olan Manyetik Rezonans Spektroskopisi, manyetik alan içine konulmuş, manyetik momenti sıfır olmayan atom, iyon, molekül veya molekül parçalarının uygun şartlarda elektromanyetik dalgadan enerji soğurması prensibinden yararlanılarak maddenin özelliklerini incelememize yardımcı olan bir spektroskopi dalıdır. Atom veya moleküllerin manyetik özellikleri elektronlardan kaynaklanabileceği gibi çekirdekten de kaynaklanabilir. Manyetizmanın kaynağındaki bu fark nedeniyle, Manyetik Rezonans Spektroskopisi iki ana başlık altında incelenir. Bunlar eğer elektron kaynaklıysa Elektron Spin Rezonans (ESR) ve çekirdek kaynaklıysa Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) olarak adlandırılır. ESR elektronun manyetik momentini, NMR ise çekirdeğin manyetik momentini çıkış noktası olarak alır.

ESR, 1944 yılında Kazan Üniversitesi'nde Evgeny K. Zavoisky tarafından paramanyetik bakır metal tuzların ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) elektromanyetik dalga ile olan etkileşmelerini incelerken keşfedilmiştir. Maddenin manyetik özelliklerinin belirlenmesinde ESR spektroskopisinin önemli bir yeri vardır. ESR spektroskopisi ile bir örneği inceleyebilmek için örneği oluşturan birimlerin manyetik momente sahip olması gerekir. Dolayısıyla her türlü sistem ESR ile incelenebilecek durumda değildir. ESR spektroskopisi ile incelenebilecek bazı sistemler şunlardır:

- Organik ve inorganik kökçeler,
- Yarı-iletkenler,
- İletkenlik elektronları,
- Bazı geçiş elementi iyonları ve nadir toprak elementleri.

İncelenen maddenin yapısında herhangi bir bozulmaya neden olmaması, duyarlılığının yüksek olması, az miktarda örneğin analiz için yeterli olması, algılama



zamanının kısa olması ve sinyal şiddetinin örnek içerisinde mevcut olan manyetik birimlerin sayısı ile doğru orantılı olması gibi üstünlükleri nedeniyle ESR spektroskopisi, ilk kez gözleendiği 1944 yılından bu yana değişik konularda geniş uygulama alanları bulmuştur. ESR spektroskopisi radikal tespitinde kullanılan tek yöntemdir. Neredeyse tüm doğa bilimlerinde, uygulamalı bilimlerde, tıpta ve biyoteknolojide kullanılmaktadır. ESR spektroskopisi tekniği fizik, kimya biyoloji, malzeme araştırmaları, tıp, arkeoloji, jeoloji ve ziraat alanlarında kullanılır.

## 2.2 Manyetik Rezonansta Temel Kavramlar

Manyetik momenti  $\vec{\mu}$  olan bir sistem üzerine  $\vec{H}$  manyetik alanı uygulanırsa manyetik moment vektörü manyetik alana göre belirli yönelmeler kazanır. Örneğin spin kuantum sayısı  $\frac{1}{2}$  olan bir sistem düşünülürse manyetik momentler aralarında  $\Delta E$  kadar bir enerji farkı olacak şekilde iki ayrı yönelme kazanırlar. Eğer sistem üzerine  $\Delta E$  enerji farkına eşit olacak şekilde bir radyo dalga ya da mikrodalga enerjisi uygulanırsa, sistem dış etkenden net bir enerji soğurur. Net enerji soğurmasını yaratan ve

$$h\nu = \Delta E \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilen koşula manyetik rezonansta rezonans koşulu denir.

Bir maddedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan kaynaklanırlar. Bu akımların, elektronların çekirdek ve kendi eksenleri etrafında ve protonların da kendi eksenleri etrafında dolanımlarından kaynaklandığı söylenebilir. Elektronlardan kaynaklanan manyetik momentler, daha net bir ifadeyle elektronun net manyetik momenti elektronun yörüngesel hareketiyle, spin denen iç özelliğinin birleşiminden meydana gelir

Maddenin manyetik özellikleri, maddeyi oluşturan atomik birimlerin manyetizmasına ve bu atomik birimlerin kendi aralarındaki etkileşmelerine bağlıdır. Bir maddenin manyetik özelliklerini bilmek için, o maddenin atomlarındaki veya

moleküllerindeki elektron düzenine bakılır. Atomdaki bir elektron çok küçük bir mıknatıslık özelliği taşır. Aynı yörüngede bütün kuantum sayıları aynı olan iki elektron bulunamayacağından, bu yörüngedeki iki elektronun manyetik momentleri zıt yönde olmak zorundadır. Bu durumda ilgili yörüngeden kaynaklanan net manyetik moment sıfır olur. Ancak, bir atomda eşleşmemiş bir veya daha çok elektron bulunuyorsa, bu atom sıfırdan farklı net bir manyetik momente sahiptir. Manyetik momenti sıfırdan farklı ve aralarındaki etkileşmenin zayıf olduğu bu birimlere sahip maddelere paramanyetik maddeler denir.

Yapıtaşlarının manyetik momentleri sıfırdan farklı olan ve aralarındaki manyetik etkileşmelerin zayıf olduğu örnekler paramanyetik özellik gösterirler. Diamanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf, mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alanla zıt yönlüdür. Ferromanyetik maddeler ise, zayıf bir manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipollere sahiptirler. Dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadığı sürece, paramanyetik bir örnekte manyetik momentler gelişigüzel yönelim gösterirler ve aynı enerjiye sahiptirler. Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında ise manyetik momentlerin büyük bir çoğunluğu manyetik alanla aynı yönde olacak şekilde yönelirler. Çok az bir kısmı ise manyetik alanla zıt yönde olacak şekilde yönelirler. Bu iki farklı durum farklı enerji düzeylerine karşılık gelir.

Spin açısal momentum vektörü  $S$  olan bir serbest elektronun manyetik momenti,

$$\vec{\mu} = \frac{-g\beta\vec{S}}{\hbar} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $g$ 'ye “spektroskopik yarıлма çarpanı” adı verilir ve serbest bir elektron için 2,0023 değerini alır. Manyetik çevreleri farklı olan çiftlenimsiz elektronlar farklı  $g$  değerlerine sahiptir. Bu yüzden bir ESR sinyalinin  $g$  değeri çok önemli bir parametredir.  $g$  değeri, incelenen örneğin manyetik ve yapısal özellikleri hakkında bilgi verir.

Bir elektronun  $1 \hbar$  'lık bir açisal momentumla dönmesi 1 Bohr manyetonluk bir manyetik moment oluşturur. Elektronun manyetik momenti çoğu zaman manyetik momentinin temel birimi sayılan Bohr manyetonu cinsinden ifade edilir. Atomun yörünge elektronlarına göre oluşan manyetik momentin bu birimi;

$$\beta = \frac{eh}{4\pi m_e c} = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9.27 \times 10^{-24} J.T^{-1} \quad (2.3)$$

olarak verilir.  $\vec{H}_0$  durgun manyetik alanına konmuş  $\vec{\mu}$  manyetik momentine sahip bir dipolün enerjisi,

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad (2.4)$$

şeklinde bir hamiltoniyen ile ifade edilir. Serbest elektron, büyüklüğü  $H_0$  olan durgun manyetik alan içinde iken (2.4) ifadesi ile verilen hamiltoniyen, z kuantumlanma doğrultusu olarak alınır,

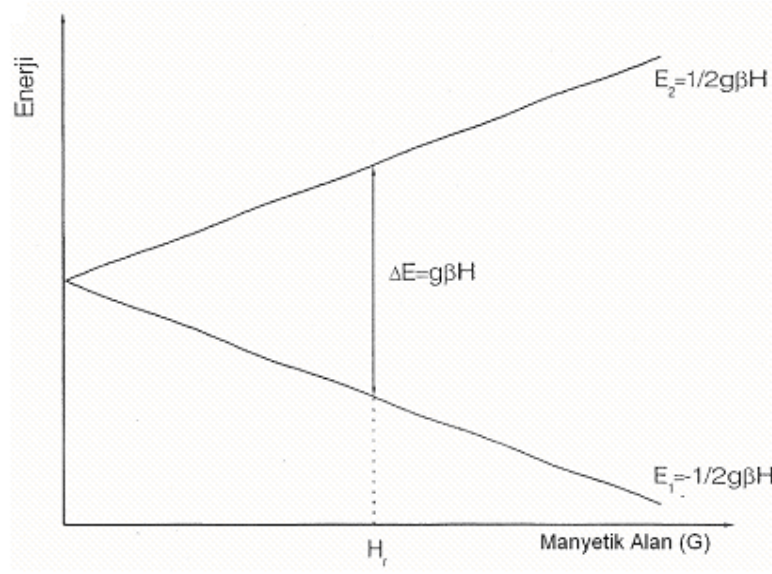
$$\mathcal{H} = g\beta H_0 \hat{S}_z \quad (2.5)$$

şekline dönüşür.  $\hat{S}_z = \pm 1/2$  değerlerini alır ve öz vektörleri de  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  'dır. "gβH<sub>0</sub>" skaler bir nicelik olduğundan  $\hat{S}_z$  'nin vektörleri  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  aynı zamanda  $\mathcal{H}$  hamiltoniyenin de öz vektörleri olurlar. Böylece serbest elektron için öz enerji değerleri,

$$E_\alpha = +\frac{1}{2} g\beta H_0 \quad (2.6a)$$

$$E_\beta = -\frac{1}{2} g\beta H_0 \quad (2.6b)$$

olarak bulunur. Yani, spini 1/2 olan bir elektronun üzerine uygulanan manyetik alan Şekil 2.1'deki gibi aralarında  $\Delta E$  kadar enerji farkı olan enerji düzeyleri yaratır.



**Şekil 2.1:** Spin kuantum sayısı  $S=1/2$  olan bir sistemde spinlerin manyetik alandaki yönelimine karşı gelen enerji düzeyleri.

Eğer elektrona  $\Delta E$  enerji farkına eşit olacak şekilde bir mikrodalga (MD) enerjisi verilirse, elektron bu enerjiyi soğurur. Soğurulan MD enerjisi ile  $\Delta E$  arasında (2.1) eşitliği ile verilen bağıntıya rezonans koşulu denir. Burada  $h$  Planck değişmezi ve  $\nu$  mikrodalganın frekansıdır. Manyetik alan sabit bir  $H_0$  değerinde iken düzeyler arasındaki enerji farkı,

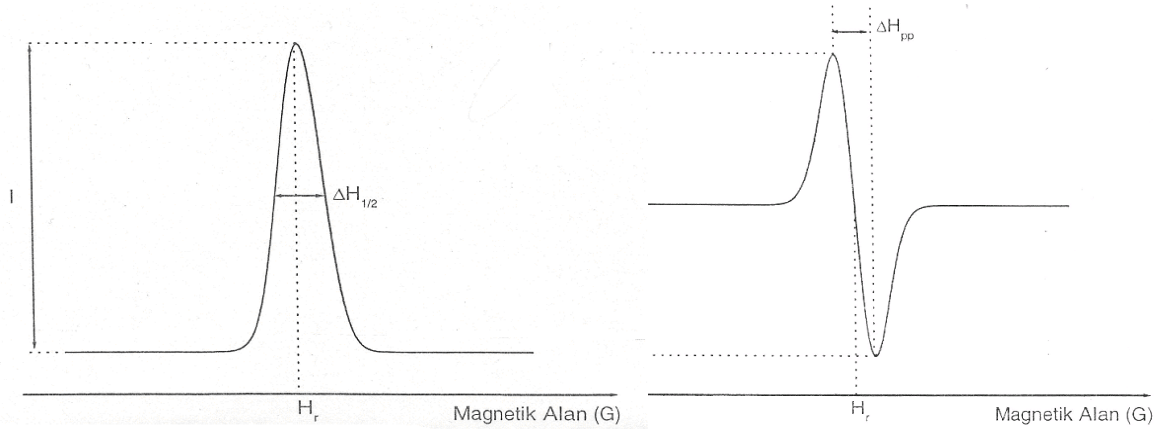
$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = g\beta H_0 \quad (2.7)$$

olur ve (2.7) eşitliği ile verilen rezonans koşulu ise ,

$$h\nu_0 = \Delta E = g\beta H_0 \quad (2.8)$$

haline dönüşür. Bu bağıntıdaki  $H_0$  rezonans alanı ve  $\nu_0$  ise rezonans frekansıdır. Bu bağıntıya uyacak şekilde spin sisteminin soğurduğu enerjinin gözlenmesi ESR spektrumu olarak nitelenir. Rezonans koşulu, manyetik alan ile MD frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeniyle, pratikte ya manyetik alan değişmez alınarak, frekans rezonans şartını sağlayacak şekilde değiştirilir ya da frekans değişmez alınarak manyetik alan değiştirilir.

Aralarındaki etkileşmeleri zayıf olan manyetik momentleri sıfırdan farklı birimlerden oluşmuş bir örneğe dış manyetik alan uygulanırsa tüm manyetik momentler aynı manyetik alanda rezonansa girmezler. Rezonansa giren manyetik momentlerin sayısı belirli bir dağılım gösterir. Rezonansa giren birimlerin sayısının manyetik alanla değişimi örneğin ESR soğurma spektrumunu verir. Böyle bir spektrum Şekil 2.2’de verilmiştir. Bu şekilde çizdirilen soğurma ve birinci türev eğrilerinin karakteristik özellikleri Şekil 2.2’de verilmiştir. Şekilde görülen  $H_r$  incelenen örneğin rezonans alan değerini,  $\Delta H_{1/2}$  yarı yükseklikteki yarı genişlik  $\Delta H_{pp}$  tepeden–tepeye çizgi genişliğini,  $I_{pp}$  ise ESR sinyal şiddetini göstermektedir. Soğurma eğrisinin altında kalan alan veya çizgi genişliğinin sabit olması durumunda, birinci türev eğrisinin tepeden–tepeye yüksekliği, örneğin sahip olduğu manyetik birimlerin sayısı ile orantılıdır (Poole, 1967).  $H_0$  rezonans alan değerinden yararlanılarak spektroskopik yarıлма çarpanı  $g$ ,  $\Delta H_{pp}$  ve  $I_{pp}$  değerlerinden ise soğurma eğrilerinin altında kalan alan hesaplanır.



**Şekil 2.2:** Tek çizgili bir ESR spektrumu. a) Soğurma eğrisi; b) Birinci türev eğrisi

### 2.3 Spektroskopik Yarıлма Çarpanı

Eğer bir manyetik sistemde bütün çiftlenimsiz elektronlar aynı manyetik momente sahip ve bunlar homojen bir alan içerisinde ise, alan taramalı bir spektrometrede gözlenecek rezonanslarının tümünün

$$H_r = h\nu/g\beta \quad (2.9)$$

bağıntısı ile verilen rezonans alanında ortaya çıkması beklenir. Ancak paramanyetik iyon ve/veya serbest kökçe içeren birçok örnek için kaydedilen deneysel ESR spektrumlarının bunu sağlamadığı görülmüştür. ESR spektrumlarının rezonans alanlarının, bir örnekten diğerine değişiklik göstermesi, paramanyetik iyonların veya serbest kökçelerin manyetik momentlerinin serbest elektron manyetik momentine eşit olmamasına bağlanabilir. Gerçekte, manyetik iyonlarda ve serbest kökçelerde, manyetik momente yörüngesel hareketlerden bir katkı gelir. Örneğin, serbest bir atomda, yani atomun içinde bulunduğu moleküler ya da kristal yapı tarafından oluşturulan dış alanlardan etkilenmediği durumda, spin açısal momentumu ile yörünge açısal momentumu toplam açısal momentumu oluşturmak üzere bağlaşım gösterirler. Buna göre atomun toplam açısal momentumu,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.10)$$

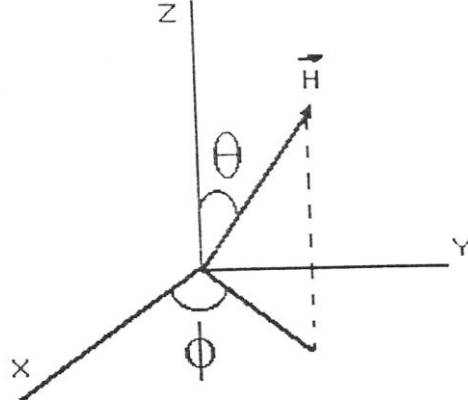
olur. Bu durumda serbest uzaydaki bir atomun  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  vektörleri yerine, onların toplamı olan  $\vec{J}$  vektörü z-ekseni etrafında bir dönü hareketi yapar. Bu durumda spektroskopik yarıлма çarpanı,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir (Apaydın, 1996). Kristal örneklerde spektroskopik yarıлма çarpanı bir tensörle ifade edilir. Ortorombik simetri durumunda g tensörü  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  ve  $g_{zz}$  bileşenleri ile belirlenir. xyz eksen takımına sahip bir kristal üzerine herhangi bir doğrultuda uygulanan manyetik alan durumunda g faktörü,

$$g(\theta, \varphi) = \left[ g_{zz}^2 \cos^2 \theta + g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

ifadesi ile verilir. Bu bağıntıda  $\theta$ , manyetik alan ile z eksenindeki açı ve  $\varphi$  ise manyetik alanın xy düzlemindeki izdüşümü ile x eksenindeki açıdır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: xyz düzleminde herhangi bir yönde yönelmiş dış manyetik alan

Eksenel simetri durumunda ise  $g_{||} = g_{zz}$  ve  $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$  olmak üzere  $g$  ifadesi,

$$g = [g_{||}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta]^{1/2} \quad (2.13)$$

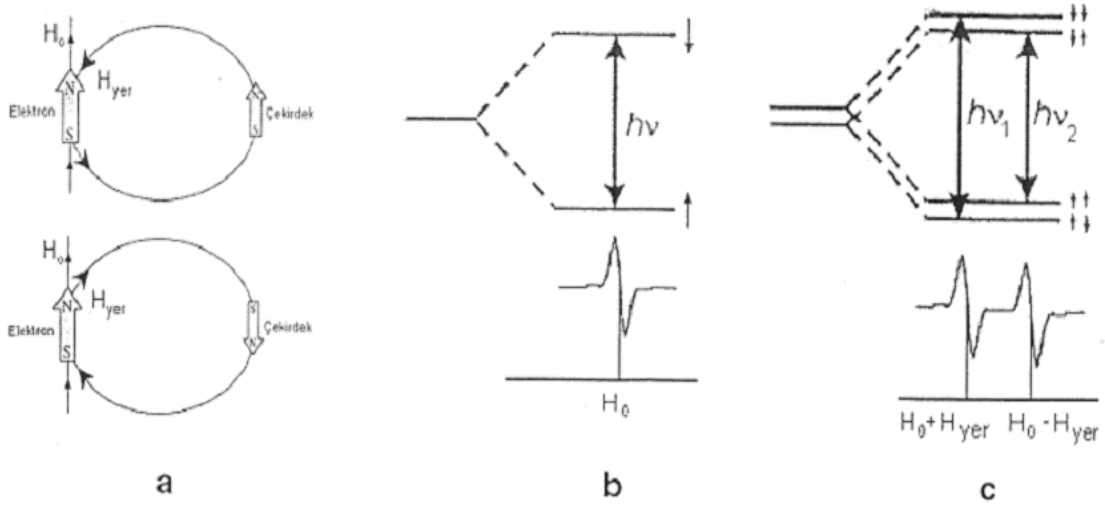
bağıntısına sahip olur. Bu bağıntılardan da görüldüğü gibi, rezonansın gözlendiği manyetik alan değeri, örnek üzerine uygulanan manyetik alan ile kristal eksenleri arasındaki açılara bağlıdır. Örneğin eksenel simetri durumunda rezonansın alanı (2.13) ifadesi yardımı ile bulunabilir.

#### 2.4 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Aşırı ince yapı etkileşmesi; ESR çizgilerinin birden çok çizgiye yarılmasına neden olur. Bu olay çiftlenimsiz elektronun manyetik momenti ile bağlı bulunduğu çekirdek ve/veya komşu çekirdeklerle olan etkileşmeleri sonucu ortaya çıkar (Şekil 2.4). Çiftlenimsiz elektronun bağlı bulunduğu çekirdek veya komşu çekirdeklerin spin kuantum sayılarının sıfırdan farklı olması durumunda, elektronun manyetik momenti dış manyetik alanın yanı sıra çekirdek ve komşu çekirdeklerin oluşturduğu manyetik alanın etkisi altında kalır. Bu etkileşmeler sonucu enerji düzeylerindeki yarılmalara, aşırı ince yapı yarılmaları denir.

Çekirdeğin manyetik momenti nedeniyle çiftlenimsiz elektronun gördüğü toplam manyetik alan  $H_t = H_0 \pm H_{yer}$  olacaktır. Bu ifadedeki  $H_{yer}$  çekirdek manyetik momentinin elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu alan,  $H_0$  da örneğe

dışarıdan uygulanan manyetik alandır. Şekil 2.4c' den görüldüğü gibi çiftlenimsiz elektronun spini 1/2 olan tek bir çekirdekle etkileşmeye girmesi sonucunda, rezonans çizgilerinden biri  $H_0 + H_{yer}$  diğeri de  $H_0 - H_{yer}$  manyetik alan değerlerinde ortaya çıkan iki rezonans çizgisine yarılr.



**Şekil 2.4:** Spini 1/2 olan çiftlenimsiz bir elektronun bir protonla etkileşmesi. a) Elektronik ve çekirdek manyetik momentlerinin yönelim durumları; b) Etkileşme olmadığı; c) Etkileşme olduğu durumlarda ortaya çıkan enerji düzeyleri ve bunlara karşı gelen ESR spektrumları.

Çekirdeğin  $m_I$  manyetik kuantum sayısı  $-I$ 'dan  $+I$ 'ya kadar  $(2I + 1)$  tane değer aldığı için elektronun gördüğü yerel manyetik alan da  $(2I + 1)$  tane değişik değere sahip olur. Böylece rezonans koşuluna dış manyetik alanın bir tek  $H_0$  değeri için elde edilen rezonans, bu kez dış manyetik alanın  $(2I + 1)$  tane değerinde elde edilir. Bunun sonucu olarak ESR spektrumu  $(2I + 1)$  tane çizgiye yarılr. Bu çizgilerin her birine aşırı ince yapı çizgisi adı verilir. Çiftlenimsiz elektronun, spini  $I = 1/2$  olan  $n$  tane özdeş protonla etkileşmesi durumunda  $(2nI + 1)$  tane aşırı ince yapı çizgisi gözlenir. Bu çizgilerin şiddet oranları ve sayıları paskal üçgeni katsayıları ile tanımlanır.



**Tablo 2.1:** Çiftlenimsiz elektronun spini 1/2 olan özdeş protonlarla etkileşmesi sonucunda oluşacak çizgilerin şiddet oranları ve sayıları.

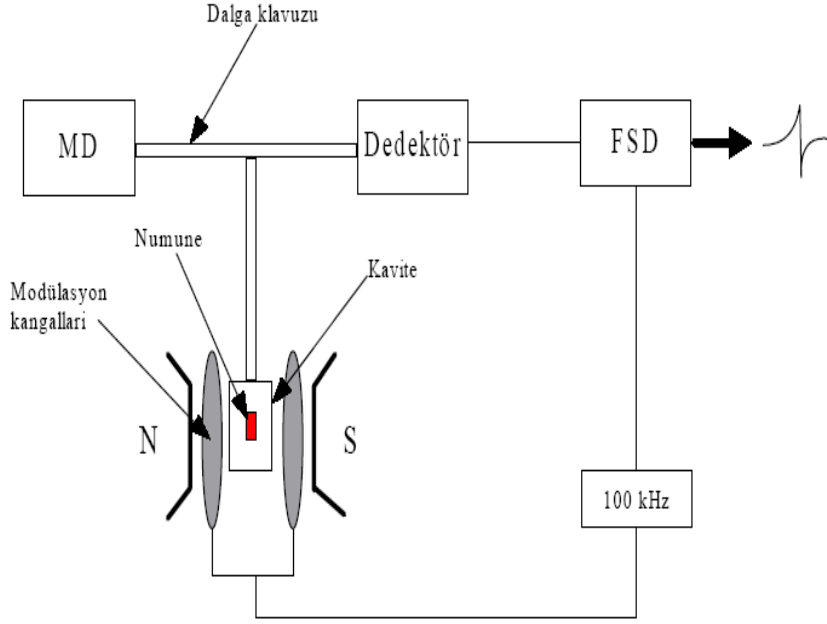
| Yarılmaya sebep olan eşdeğer protonların sayısı | Pik sayısı | Alan oranları (Paskal Üçgeni) |
|-------------------------------------------------|------------|-------------------------------|
| 0                                               | 1          | 1                             |
| 1                                               | 2          | 1 1                           |
| 2                                               | 3          | 1 2 1                         |
| 3                                               | 4          | 1 3 3 1                       |
| 4                                               | 5          | 1 4 6 4 1                     |
| 5                                               | 6          | 1 5 10 10 5 1                 |
| 6                                               | 7          | 1 6 15 20 15 6 1              |

Aşırı ince yapı etkileşmesi, izotropik ve anizotropik aşırı ince yapı etkileşmeleri olarak iki grupta incelenir (Apaydın, 1996). Anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesi, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden kaynaklanır ve dış magnetik alan ile çekirdek-elektron konum vektörü arasındaki açığa bağlıdır. İzotropik aşırı ince yapı etkileşmesi (Fermi Değme Etkileşmesi) ise elektronun, çekirdek üzerindeki bulunma olasılığının bir ölçüsüdür (Wertz and Bolton ,1972).

## 2.5 Kullanılan ESR Spektrometresi ve Özellikleri

ESR spektrumlarının alınmasında kullanılan spektrometrenin çalışma ilkesini gösteren blok diyagram Şekil 2.5’da gösterilmiştir. Buna göre incelenecek örnek, elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş olan mikrodalga kavitesine yerleştirilir. Kavite, dalga kılavuzu aracılığı ile MD kaynağından gelen elektromanyetik dalgayı örnek üzerine yoğunlaştırır. Rezonansın olmadığı durumda köprü dengededir. Uygulanan dış manyetik alanın değeri rezonans koşulunu sağladığında örnek mikrodalgadan enerji soğurur ve köprü dengeden çıkar. Buna bağlı olarak kristal detektör akımı değişir. Rezonans durumunda detektör akımındaki değişme en büyük değerini alır ve manyetik alana karşı detektör akımı değerleri kaydedilerek soğurma spektrumu elde edilir. Ticari ESR spektrometrelerinde, mikrodalga frekansı sabit tutulurken manyetik alan taranır. Çünkü manyetik alanı

istenen düzeyde duyarlılıkla kontrol etmek frekansı kontrol etmekten daha kolaydır. Genelde ESR spektrometreleri enerji soğurma eğrilerinin birinci türevini çizerler. Bu kavitenin iki yanına yerleştirilen küçük bobinlerle yapılır. Bobinlere modülasyon genliği, rezonans çizgi genişliğinden daha küçük olan ve genellikle 100 kHz' lik bir sinyalin uygulanmasıyla enerji soğurma eğrilerinin birinci türevinin çizdirilmesi sağlanır.



Şekil 2.5: Kullanılan X-band ESR spektrometresinin blok diyagramı

Tez konumuzu oluşturan ışınlanmış örneklerle ilgili spektrum alma çalışmaları Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliğinde bulunan yüksek Q değerine sahip silindirik ER 4119HS mikrodalga kavitesi ile donatılmış yüksek performanslı Bruker EMX-131 X-band ESR spektrometresi kullanıldı. Bu spektrometredeki tüm ayarlar bilgisayar kontrollü olarak yapılmaktadır. Spektrumlar bilgisayar yardımıyla kaydedilmekte ve üzerlerinde rahatlıkla ölçüm işlemleri yapılabilmektedir. Sıcaklık incelemeleri, üzerinden soğutulmuş veya ısıtılmış azot gazı geçirilerek örnek sıcaklığının kontrol edilmesi ilkesine göre çalışan Bruker ER 4131-VT tipi sayısal sıcaklık kontrol sistemi kullanılarak yürütüldü. Bu sistem ile örnek sıcaklığı  $\pm 0.5$  K duyarlılıkla ölçülebilmekte ve 100 – 400 K aralığında istenilen değere ayarlanabilmektedir.

### 3. DENEYSEL YÖNTEM

#### 3.1 Kontrol (Işınlanmamış) ve Işınlanmış Örnek Spektrumları

Bu çalışmada kullanılan BA, NaB, KB örnekleri Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Toz kristal halinde satın alınan numunelerin üzerinde fiziksel ve kimyasal herhangi bir işlem yapmadan sadece kuartz tüpler içerisine yerleştirilerek çeşitli spektrometre çalışma koşullarında ESR spektrumları kaydedilmiştir.

ESR ölçümleri, Bruker EMX 113 ESR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Tüm deneyler aynı spektrometre çalışma koşullarında yürütülmüştür. Düşük sıcaklık deneyleri 9.2-9.3 GHz, oda sıcaklığı deneyleri mikrodalga frekansı: 9.8 GHz; tarama alanı: 15 mT; modülasyon frekansı: 100 kHz; modülasyon genliği: 0.1 mT; zaman sabiti: 327.68 ms; tarama zamanı: 84 s; mikrodalga gücü: 0.5 mW değerleri seçilerek gerçekleştirilmiştir. Doyum durumundan uzak kalmak için mikrodalga gücü olanaklar ölçüsünde düşük tutulmuştur.

İncelenecek olan örnekler, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Sarayköy Nükleer Araştırma Merkezinde (SANEM) bulunan ve 0.653 kGy/saat doz hızına sahip <sup>60</sup>Co gamma kaynağında 1, 3, 5, 11, 15 ve 20 kGy doz değerlerinde ışınlanmıştır. Örnekler ışınlama işleminden hemen sonra Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Manyetik Rezonans Laboratuvarına taşındı. Burada bulunan ESR spektrometresi kullanılarak ESR spektrumları kaydedilmiştir. En uygun spektrometre çalışma koşulları (spektrum merkez alanı, manyetik alan tarama aralığı, modülasyon genliği, mikrodalga gücü v.b.) 11 kGy doz değerinde ışınlanmış BA örneği kullanılarak belirlenmiştir. 1–20 kGy doz aralığında ışınlanmış BA ve KB örneklerinin ESR spektrumlarının benzer oldukları gözlenmiştir.

### 3.2 Mikrodalga(MD) Doyum Deneyleri

İzlenen rezonans pikleri ile ilgili sinyal şiddetlerinin düşük sıcaklıklardaki (130K) ve oda sıcaklığındaki (290K) doyum davranışları bir başka ifadeyle mikrodalga gücüne bağlı değişimleri incelendi. Bu incelemeler spektrometrenin ayarlanabildiği en düşük güç değerinden başlanarak, mikrodalga gücü spektrometrenin izin verdiği en düşük güç adımlarıyla arttırılarak yürütüldü.

### 3.3 Uzun Erimli Oda Sıcaklığı Sönüm Bulguları

Işınlanmış bir gıdanın, ışınlama işleminden uzunca bir süre sonra bile ışınlanıp ışınlanmadığının, ışınladı ise hangi doz değerinde ışınladığının tespit edilmesi önemli bir durumdur. Bu gıda maddesi içerisinde ışınlama ile oluşan kökçe veya kökçelerin oda sıcaklığı civarında herhangi bir sönüme uğramamaları (kararlı olmaları) dozimetrik amaçlı kullanılacak örnekler için olmazsa olmaz bir koşuldur. Işınlanmış numunelerin ESR spektrumuna kaynaklık eden kökçe veya kökçelerin oda sıcaklığındaki radikal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla yönelik olarak, 10 kGy doz değerinde ışınlanmış bir örneğin yaklaşık iki ay boyunca (60 gün) belirli zaman aralıklarında aynı spektrometre çalışma koşullarında ESR spektrumları kaydedilerek çalışmalar gerçekleştirildi. Bu çalışmadaki ışınlama işlemi diğer çalışmalardan farklı olarak Gama-Pak. Sterilizasyon San. Tic. A.Ş'de (Tekirdağ) bulunan <sup>60</sup>Co kaynağında yapılmıştır.

### 3.4 Doz-Cevap Eğrisi

Tepeden tepeye sinyal şiddet değerinin ışınlama dozuna bağlı olarak bir matematiksel fonksiyon ile tanımlanabilmesi, ilgili örneğin soğurduğu radyasyon doz miktarının tespit edilmesinde büyük kolaylık sağlar. Bu amaca yönelik olarak her üç numunemiz 1, 3, 5, 11, 15 ve 20 kGy doz değerlerinde ışınladı. Aynı spektrometre çalışma koşullarında spektrumları elde edilen numunelerin kütle ve spektrometre kazancına göre normalize edilmesi sonucu doz- cevap eğrileri oluşturuldu. Her bir numunenin doz cevap eğrisine en iyi tanımlayan matematiksel fonksiyon belirlendi.

Spektrum altında kalan alan miktarı, örneğin ESR spektrumuna kaynaklık eden manyetik birimlerinin bir ölçüsü olduğundan ışınlanmış örneklerin alanı elde edildi. Bu işlem spektrumları elde edilmiş olan ışınlanmış örneklerin çift integral alınmasıyla gerçekleştirildi. ESR spektrumunun çift integral tekniği örneğin manyetik birimlerinin miktarını belirlemek için kullanılır. Bruker WINEPR programı yardımıyla soğurma spektrumu altında kalan alan Barr et. al.'da tarif edildiği şekilde yapılmıştır (Barr et. al.,2004).

### 3.5 Örnek Spektrumunun Sıcaklıkla Değişimi

Spektrum oluşumuna kaynaklık eden radikal türlerinin sıcaklık değişimine nasıl tepki verdikleri ve olası sönüm davranışları oluşan radikallerin tanımlanmasında önemli sonuçlar verir (Tuner, 2007; Tuner ve Korkmaz 2007; Tuner ve Korkmaz, 2008a; Kayıkçı ve Tuner, 2012). Işınlanmış bir numunenin farklı sıcaklık değerlerindeki davranışlarının belirlenmesi son derece önemlidir. Çalışmalarımızda örnekler 290 K sıcaklığından 400 K sıcaklığa kadar ısıtılıp tekrar oda sıcaklığına geri soğutulularak ESR spektrumları 20 K'lik adımlarla kaydedilmiştir.

### 3.6 Tavlama Çalışmaları

Işınlama sonucu oluşan radyolitik ara ürünlerin yüksek sıcaklıklardaki kinetik davranışları tavlama deneyleri yapılarak incelendi. Örnekler yüksek sıcaklıkta kavitede tavlandı. Örneklerin kaviteye yerleştirilmesinden kaynaklanabilecek hatalardan kurtulmak için, önce kavite tavlama işleminin yapılacağı sıcaklığa getirildi. Sonra örnek kaviteye yerleştirildi ve beş dakika bekledikten sonra spektrum alınmaya başlandı. Spektrometre farklı zaman aralıklarıyla spektrum alacak şekilde ayarlandı. Örnekler yaklaşık olarak 60 dakika süreyle ilgili sıcaklıkta tavlandı.

Birçok deneme sonucunda, değişik sıcaklıklar için elde edilen sinyal şiddeti-zaman değişimlerinin bir sönüm kinetiğine uyduğu görülmüştür. Tavlama verileri sonucunda elde edilen eğrilerin uyarlama sonucunda hesaplanan sönüm sabitleri ( $k$ )

ile sıcaklık arasındaki  $k = k_0 e^{-E_a/kT}$  ile verilen ve Arrhenius denklemi olarak

bilinen eşitlik kullanılarak  $\ln k-1/T$  grafiği çizilmiştir. Bu denklem uyarınca  $\ln k-1/T$  değişimi, eğimi negatif olan bir doğru olmalıdır. Bu eğim değerinin  $-E_a/k$  olması gerekir. Işınlanmış ESR spektrumundaki tepeden-tepeye sinyal şiddetine katkı getiren kökçe veya kökçelerin sönüm aktivasyon enerjisi,  $\ln k-1/T$  grafiğinin eğiminden kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

### 3.7 Spektrum Simülasyon Çalışmaları

Bir gıda maddesi ışınlandığında yapısında oluşabilecek kökçelerin türlerinin ve yapısının aydınlatılması için spektrum simülasyonu oldukça yararlı bir uygulamadır. Bu nedenle incelediğimiz örneklerin ESR spektrum simülasyon işlemleri yapıldı. Simülasyon çalışmaları başlangıç olarak **pow-dos** programı ile **EPR-winsim** (Duling, 1994; NIH, 2012) programları kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra daha ayrıntılı hesaplar için Prof. Dr. Mustafa POLAT'ın yazdığı ve MATLAB altında çalışan program kullanılmıştır (Polat ve Korkmaz, 2002; Tuner ve Korkmaz, 2008a, 2008b; Tuner ve Korkmaz, 2010; Tuner, 2011).

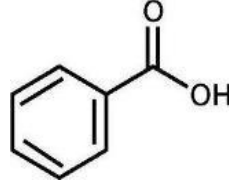
## 4. BULGULAR

### 4.1 Benzoik Asit

#### 4.1.1 Molekül Yapısı Spektrum Şekli ve Genel Bilgiler

Kimyasal formülü  $C_6H_5COOH$  olan benzoik asit (BA) kristal veya toz yapıda renksiz bir maddedir (Şekil 4.1). Moleküler ağırlığı 122.12 g/mol, yoğunluğu 1.32 g/cm<sup>3</sup>, erime noktası 122.4°C (395 K), kaynama noktası 249°C (522 K) dir.

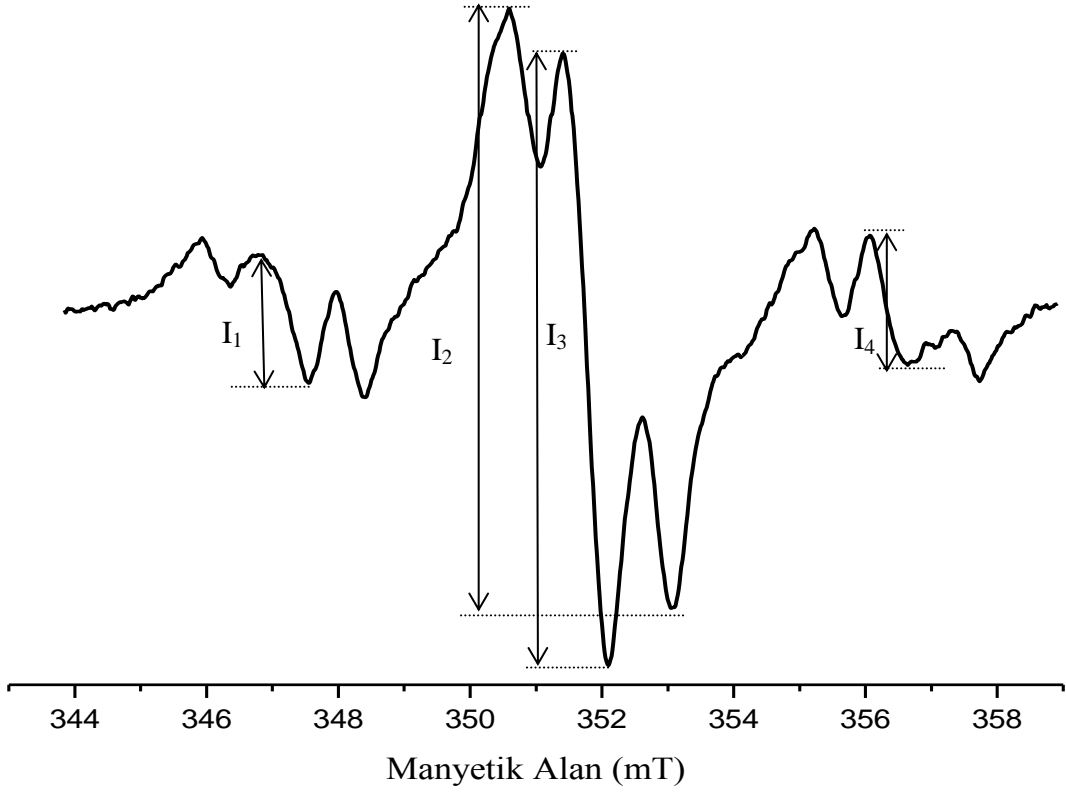
BA gıdalara koruyucu madde olarak eklenen bir gıda katkı maddesidir (E210). Meyve suları, marmelat, reçel, gazlı içecekler, turşular, ketçap ve benzeri ürünlerin yanı sıra konserve ürünlerinde gelişen bakterilerin üremelerini engellemek amacıyla kullanılır (Domates salçası ve sosları). Ayrıca salamura et ve balık gibi gıdalarda BA koruyucu olarak kullanılır (Anonim 2013).



Şekil 4.1: Benzoik Asidin molekül formülü

Bu çalışmada kullanılan BA üzerinde kimyasal veya fiziksel herhangi bir işlem yapılmamıştır. Numune sadece kuartz tüpler içerisine yerleştirilerek 0,686 kGy/h doz hızına sahip <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -kaynağında 1, 3, 5, 11, 15 ve 20 kGy doz değerinde ışınlanmıştır. Işınlanmamış BA herhangi bir ESR sinyali vermediği halde ışınlanmış olan BA'nın Şekil 4.2'de görüldüğü gibi bir ESR spektrum verdiği belirlenmiştir. Bu spektrumun; yaklaşık 350-354 mT manyetik alan değerlerinde ortaya çıkan iki ana pikin yanında sağında ve solunda çok sayıda ve zayıf şiddetli piklerden oluştuğu gözlenmiştir. Değişebilecek koşulların spektrumun şekli ve sinyal şiddetleri üzerine

olan etkilerinin incelenmesi sırasında, bir karışıklığın olmaması için bu piklerin oluşturduğu sinyal şiddetlerine Şekil 4.2’de belirtilen isimler verildi.



Şekil 4.2: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış BA'nın ESR spektrumu

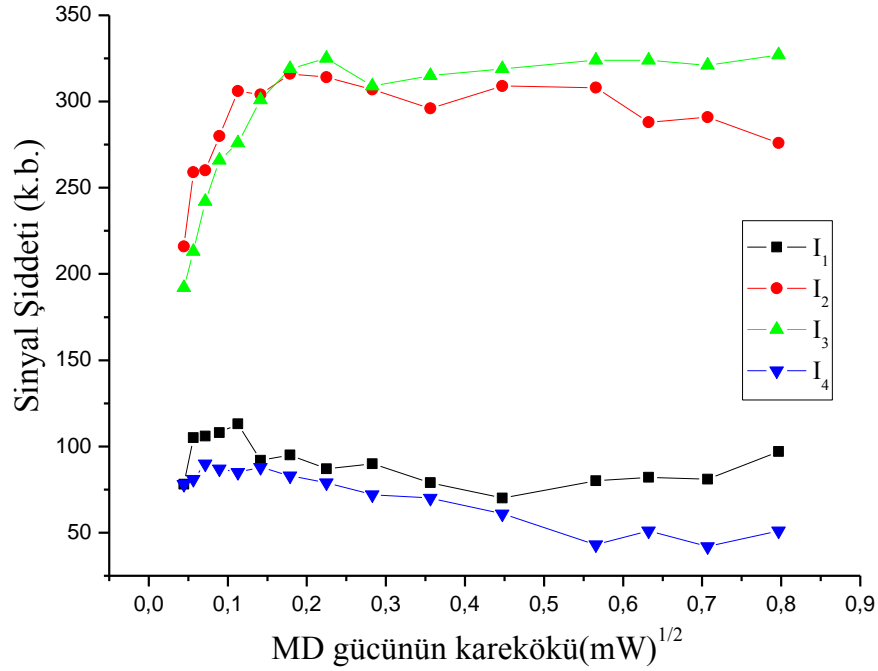
Işınlanan BA'nın Şekil 4.2’de verilen ESR spektrumundan çiftlenimsiz elektronun iki farklı proton grubuyla aşırı ince yapı etkileşmesi içine girdiği ve bu grupların kendi içinde özdeş iki proton etkisinin olduğu gözlenmektedir. Spektrumdan kenarlarda yer alan ve 1:2:1 şiddet oranlarına sahip iki ayrı grup görülmektedir. Bu iki grup arasındaki aşırı ince yapı yarılmalarının deneysel spektrumdan yaklaşık 9.2 mT olarak ölçülmüştür.

#### 4.1.2 Oda Sıcaklığında ve Düşük Sıcaklıkta MD Doyum Davranışı

Çalışmanın bu kesiminde, ESR spektrumunun uygulanan mikrodalga gücü ve modülasyon genliği ile nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu amaca yönelik olarak, 15 kGy doz değerinde ışınlanmış BA örneğinin 0.002–6.35 mW aralığında değişik MD güç değerlerinde ESR spektrumu kaydedilmiştir. Düşük sıcaklıkta (130 K)



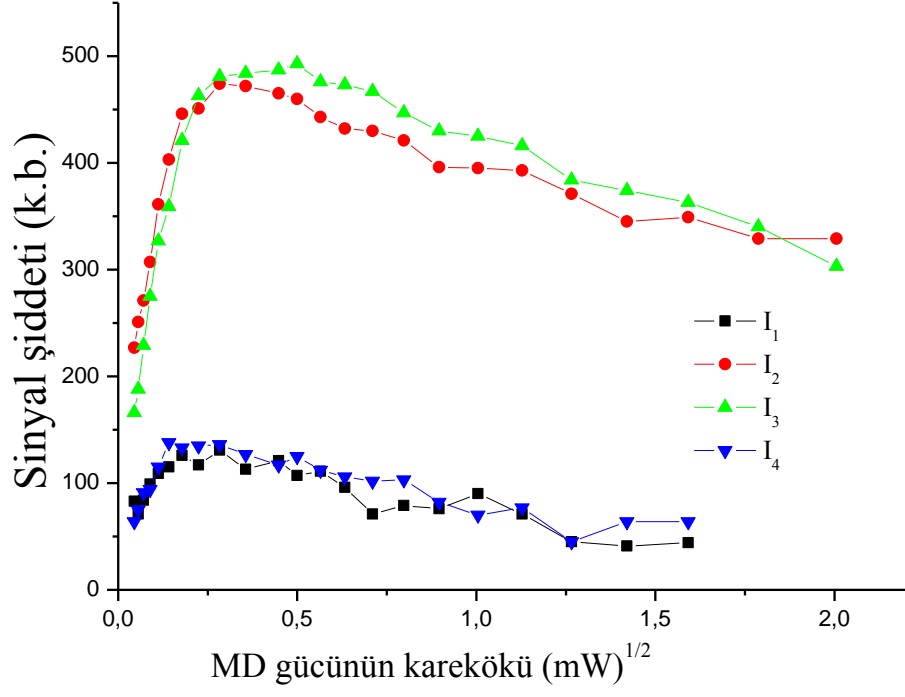
kaydedilen spektrumlardan tepeden-tepeye sinyal şiddetleri ölçülerek, uygulanan değişik güç değerlerindeki doyum davranışları Şekil 4.3’de verilmiştir.



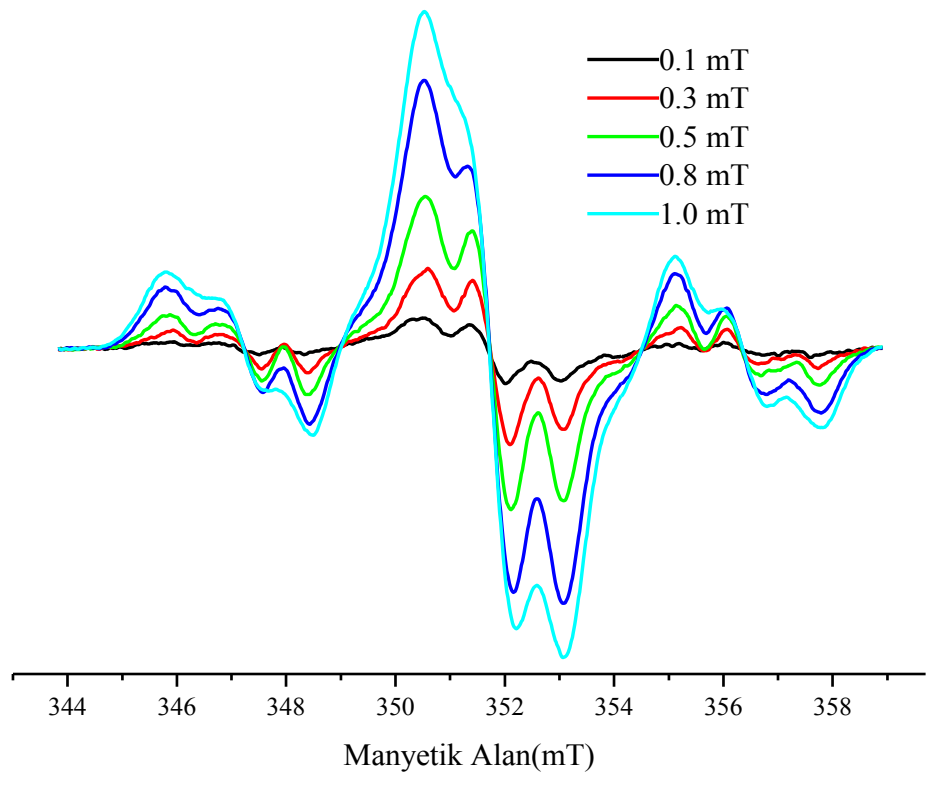
Şekil 4.3: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış BA'nın 130K sıcaklıkta uygulanan mikrodalga gücünün sinyal şiddeti ile değişimi

Şekil 4.3'den görüldüğü gibi, uygulanan MD gücüne bağlı tepeden-tepeye sinyal şiddetlerinden I<sub>2</sub> ve I<sub>3</sub> hemen-hemen aynı MD güç değerinde doyuma ulaştığı belirlenmiştir. Zayıf şiddetli I<sub>1</sub> ve I<sub>4</sub> sinyalleri erişilen en düşük MD güç değeri civarında doyum davranışı gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.3). Oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda I<sub>2</sub> ve I<sub>3</sub> rezonans çizgileri 130 K MD incelemesinde elde edilen güç değerinden daha büyük bir güç değerinde doyuma ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.4). Ancak merkez sinyalleri (I<sub>2</sub> ve I<sub>3</sub>) ayrı ayrı incelendiğinde MD doyum davranışı bakımından aynı özellik gösterdiği saptanmıştır. Bu bulgu bize bu iki sinyalin aynı radikal kaynaklı olmuş olabileceğini söyler. Buna karşılık düşük şiddetli kenar sinyallerine kaynaklık eden radikalın farklı bir yapıda olduğu söylenebilir.

Spektruma MD gücünün etkisinin yanısıra uygulanan modülasyon genliği ile ışınlanmış BA ESR spektrumunun nasıl değiştiği incelenmiştir. Şekil 4.5'de verilen spektrumlardan da görüleceği gibi sinyal şiddetinin uygulanan modülasyon genliği ile arttığı gözlenmiştir.



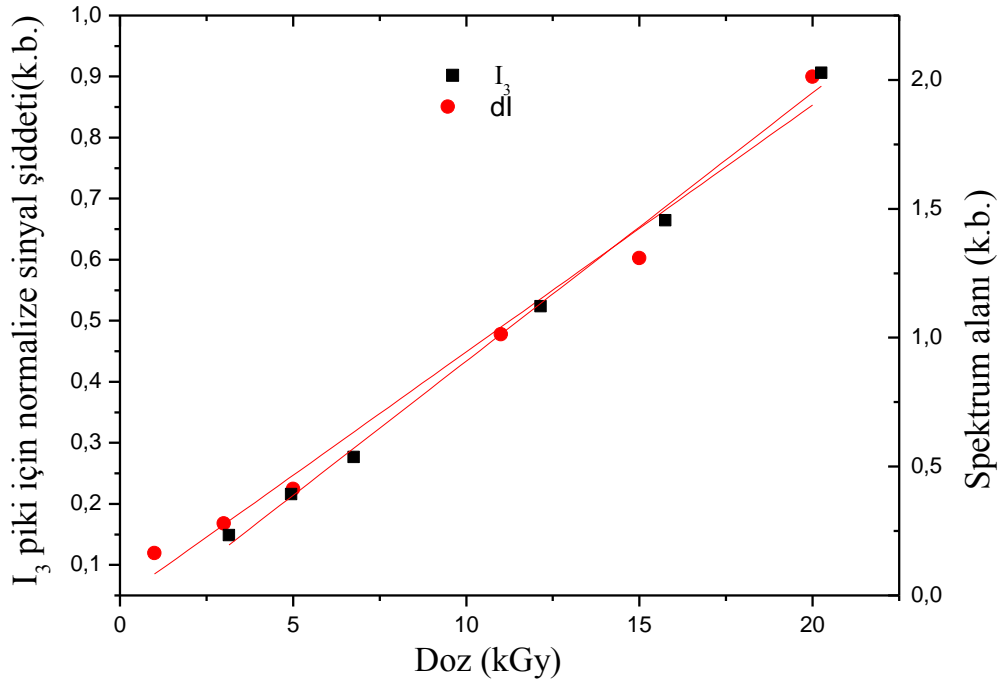
Şekil 4.4: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış BA'nın oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga gücünün sinyal şiddeti ile değişimi



Şekil 4.5: Uygulanan modülasyon genliği ile BA ESR spektrumunun sinyal şiddetinin değişimi

### 4.1.3 BA'nın Dozimetrik Özellikleri

BA'nın dozimetrik özellikleri 1, 3, 5, 11, 15, 20 kGy doz değerlerinde ışınlanmış örnekler kullanılarak incelendi. Örnekler her ışınlama dozu için tartılarak kütleleri belirlendi. Daha sonra kaydedilen spektrumlardan izlenen piklerin şiddet değerleri belirlendi. Elde edilen sinyal şiddetleri, örnek kütlesi ve spektrometre kazancı dikkate alınarak normalize edildi ve Şekil 4.6'da verilen doz-cevap grafikleri oluşturuldu.



Şekil 4.6: 1–20 kGy doz aralığında I<sub>3</sub> piki ile ilgili sinyal şiddetlerinin ve spektrum alanının (dI) uygulanan doza bağlı değişimleri. Semboller: deneysel verileri, sürekli çizgiler:  $I=a+bD$  fonksiyonu yardımı ile hesaplanan kuramsal bulgular

Uygulanan doza bağlı dört değişik matematiksel fonksiyon dikkate alınarak deneysel sinyal şiddeti bulgularına en iyi uyumu sağlayan fonksiyonun hangisi olabileceği araştırıldı. Dikkate alınan fonksiyonlar için hesaplanan parametre değerleri ve uyum katsayıları Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu tablodan da anlaşılacağı gibi en iyi uyum; D uygulanan radyasyon dozunu, I sinyal şiddetini göstermek üzere  $I=a+bD$  türünde lineer doz terimleri içeren bir fonksiyon için elde edilmektedir. BA için belirleyici ve çok karakteristik olan I<sub>3</sub> piki ile ilgili tepeden-tepeye sinyal

şiddetleri ile soğurma spektrumunun altında kalan alan için elde edilen deneysel ve kuramsal sonuçlar Şekil 4.6’da verilmiştir.

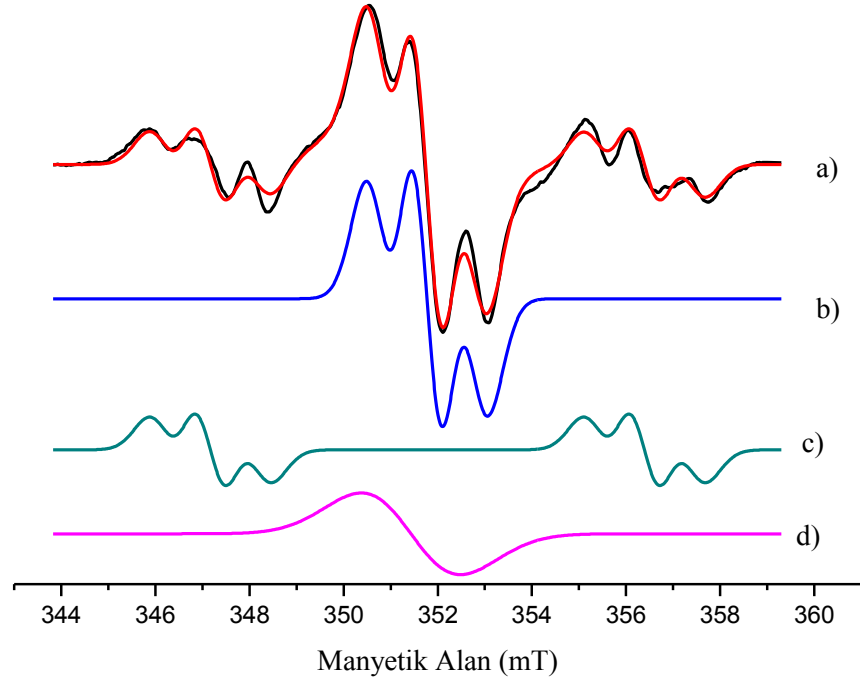
**Tablo 4.1:** BA için soğurma spektrumu altında kalan alan (dI) ile I<sub>2</sub> ve I<sub>3</sub> nolu pikler için ölçülen tepeden tepeye deneysel sinyal şiddeti değerleri kullanılarak denenen dört değişik matematiksel fonksiyon için hesaplanan parametre değerleri ve uyum katsayıları ( Koyu yazılmış sayılar ilgili nicelik için uyum katsayısını göstermektedir).

| Fonksiyon                |                | dI           | I <sub>3</sub> |
|--------------------------|----------------|--------------|----------------|
| I=a+bD                   | a              | 0.0009       | 0.093          |
|                          | b              | 0.009        | 0.039          |
|                          | R <sup>2</sup> | <b>0.992</b> | <b>0.996</b>   |
| I=c+dD+qD <sup>2</sup>   | c              | 0.013        | 0.116          |
|                          | d              | 0.004        | 0.031          |
|                          | q              | 0.0002       | 0.0003         |
|                          | R <sup>2</sup> | <b>0.985</b> | <b>0.996</b>   |
| I=fD <sup>g</sup>        | f              | 0.007        | 0.085          |
|                          | g              | 1.098        | 0.774          |
|                          | R <sup>2</sup> | <b>0.984</b> | <b>0.982</b>   |
| I=h(1-e <sup>-jD</sup> ) | h              | 5.170        | 1.849          |
|                          | j              | 0.001        | 0.031          |
|                          | R <sup>2</sup> | <b>0.980</b> | <b>0.963</b>   |

#### 4.1.4 Spektrum Simülasyonu

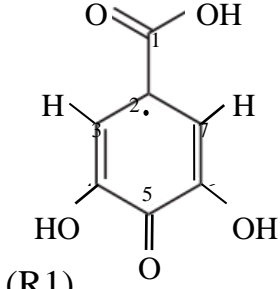
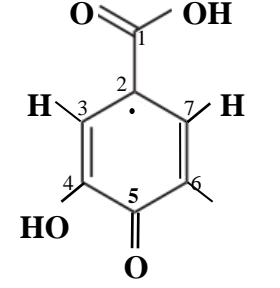
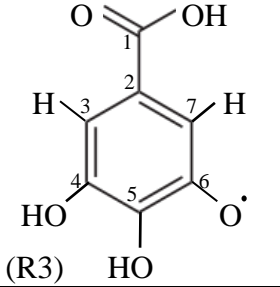
BA'nın deneysel spektrumunun kuramsal modellenmesi için öngörülen model şu şekildedir. Merkezde komşu ve özdeş iki proton etkisiyle 1:2:1 şiddet oranlarına sahip bir spektrum ile <sup>13</sup>C çekirdek spini sebebiyle büyük bir aşırı ince yapı yarılmasına sahip önceki radikale benzer başka bir radikal ve son olarak spektrumun merkezinde nisbeten büyük çizgi genişliğine sahip tek çizgili başka bir spektrumun

toplamı şeklinde olan bir kuramsal model için elde edilen sonuçlar Şekil 4.7’de ve spektroskopik parametreler Tablo 4.2’de verilmiştir.



**Şekil 4.7:** a) Işınlanmış BA deneysel (siyah) ve kuramsal (kırmızı) spektrumları; b) R1 radikali; c) R2 radikali ve d) R3 radikalinin kuramsal ESR spektrumu.

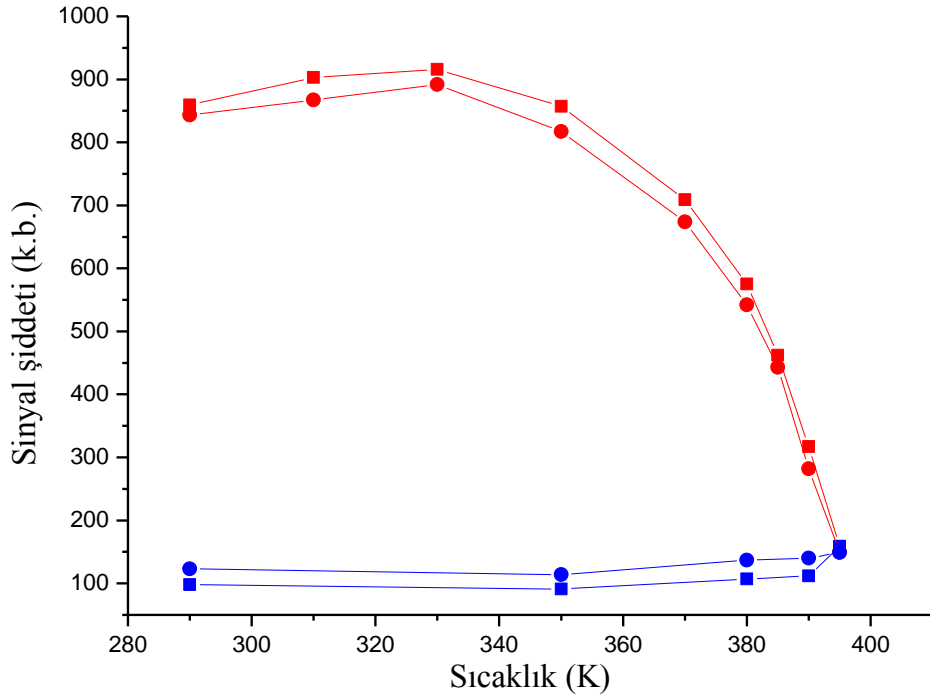
**Tablo 4.2:** BA için simülasyon sonucunda hesaplanan spektroskopik parametreler.

| Radikal                                                                                         | Radikal oranı | Spektroskopik parametreler                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>(R1)</p>   | 65.2          | $\Delta H_{pp} = 0.81 \text{ mT}$<br>$g_{iso} = 2.00275$<br>$A_{iso} = 0.92 \text{ mT}$                                             |
|  <p>(R2)</p>   | 7.6           | $\Delta H_{pp} = 0.80 \text{ mT}$<br>$g_{iso} = 2.00270$<br>$A_{(C13)iso} = 9.21 \text{ mT}$<br>$A_{(H\beta)iso} = 0.92 \text{ mT}$ |
|  <p>(R3)</p> | 27.2          | $\Delta H_{pp} = 2.16 \text{ mT}$<br>$g_{iso} = 2.00469$                                                                            |

#### 4.1.5 Sıcaklık İncelemesi

Bir gıda maddesinin ışınlanıp ışınlanmadığının, ışınlandı ise hangi doz değerinde ışınlandığının belirlenmesi ışınlama ile gıda içerisinde oluşan kökçe veya kökçelerin miktarlarının ortam sıcaklığına bağlı olarak değişip değişmediği büyük önem taşır. Işınlanmış BA örneği ESR spektrumunun sıcaklıkla nasıl değiştiklerini incelemek için 11 kGy' lik doz değerlerinde ışınlanmış örnek kuartz tüpe konarak kaviteye yerleştirildi. Örnek sıcaklığı oda sıcaklığından (290 K) başlanarak 20 K adımlarla önce 370 K' e buradan da 5 K adımlarla 395 K' e kadar ısıtıldı ve tekrar 395 K' den başlanarak 390 K, 380 K, 350 K, 290 K adımlarıyla oda sıcaklığına kadar düşürüldü. Her sıcaklık adımında örneğin ESR spektrumu spektrometre çalışma koşulları değiştirilmeden kaydedildi ve bu spektrumlardan tepeden-tepeye sinyal

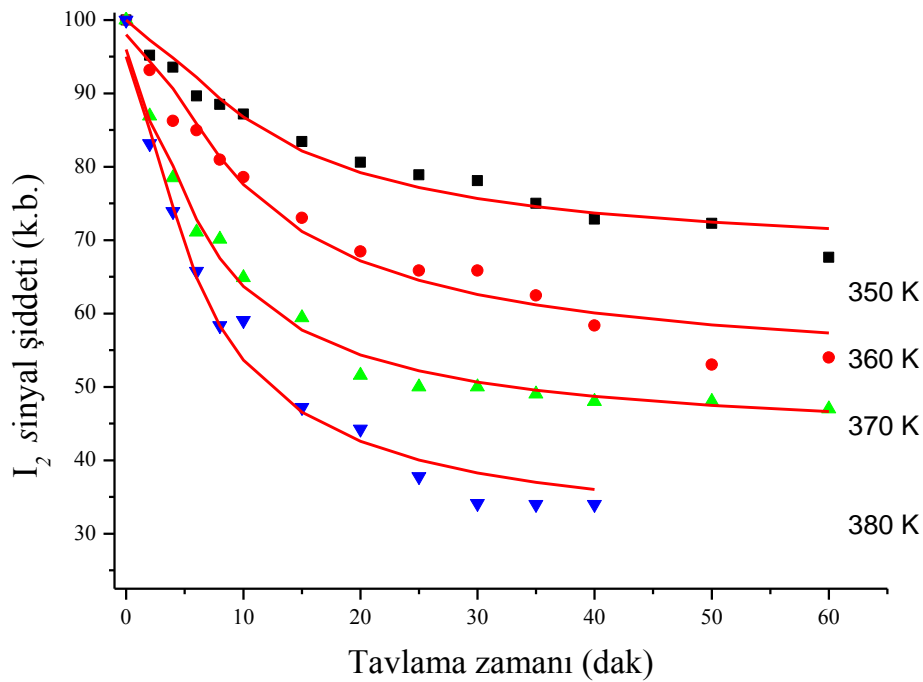
şiddetleri ölçülerek sıcaklıkla değişimleri belirlendi. Tepeden-tepeye sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. Sıcaklığın 290 K’ den 330 K’ e çıkarılmasıyla, sinyal şiddetinin sıcaklıktan fazlaca etkilenmediği ve yatay bir seyir izlediği gözlenmiştir. Sıcaklığın 330 K’ den 390 K’ e çıkarılması ile sinyal şiddetinin düştüğü gözlenmiştir. Normalde, sıcaklığın düşürülmesiyle sinyal şiddetinin klasik paramanyetizmaya uygun olarak artış eğiliminde olması beklenir. Sıcaklığın 290 K’ den daha yukarılara 395 K’ e çıkarılmasıyla, sinyal şiddetinin çok hızlı bir şekilde azaldığı, tekrar 290 K’ e doğru düşürüldüğünde de sinyal şiddetinin son değerinde sabit kaldığı gözlenmiştir. Sinyal şiddetinin 395 K sıcaklığına kadar belirgin şekilde düşmesi ve sıcaklığın tekrar oda sıcaklığına düşürülmesinde sinyal şiddetinin tersinir olmaması yüksek sıcaklıklarda kökçelerin sönmeye uğradıklarını gösterir. Sinyal şiddetinin 290 K–395 K sıcaklık aralığında çok hızlı bir düşüş göstermesi, yüksek sıcaklık nedeniyle kökçelerin kendi aralarındaki ve çevre ile olan etkileşimleri sonucunda ESR’ye duyarlı olmayan birimlere dönüştükleri şeklinde yorumlanabilir.



**Şekil 4.8:** 15 kGy değerinde ışırlanmış BA için tepeden tepeye sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimi (kırmızı: ısıtma, mavi: soğutma; ■: I<sub>2</sub>, ●: I<sub>3</sub>)

#### 4.1.6 Sinyal Şiddetinin Yüksek Sıcaklıklardaki Sönümü

Şekil 4.2’de gösterilen tepeden-tepeye sinyal şiddetinin yüksek sıcaklıklardaki sönümünü daha ayrıntılı bir şekilde ortaya koymak için, ışınlanmış örneklerin değişik sıcaklıklardaki sönüm davranışını incelemek gerekir. Bu amaca yönelik olarak, 11 kGy doz değerinde ışınlanmış BA için dört ayrı örnek hazırlanarak 350 K, 360 K, 370 K ve 380 K sıcaklıklarında 60 dakikalık bir zaman dilimi içerisinde, değişik zamanlarda ESR spektrumları kaydedilmiştir. Elde edilen spektrumlardan tepeden-tepeye sinyal şiddeti ölçülerek her sıcaklık için zamanla nasıl değiştiğine bakılmıştır. Bu yolla elde edilen sinyal şiddeti-zaman değişimleri Şekil 4.7’ de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, kavite sıcaklığı artırıldığında sinyal şiddetinin sönüm hızı da artmaktadır. 380 K sıcaklığında bir saat sonunda sinyal şiddetinin % 70 oranında azaldığı görülmektedir. Deneysel spektrumun oluşumuna birinci dereceden sönüm kinetiğine uyan iki ayrı kökçenin katkı getirdiği varsayımı yapılarak bu değişimlerin uydukları matematiksel fonksiyonlar araştırıldı.  $t$  tavlama zamanı,  $k$ ’lar sönüm sabitleri ve  $A$ ’lar da katkı getiren birimlerin ağırlık oranlarını temsil etmek üzere, deneysel sinyal şiddeti bulguları,  $I = A_A \cdot e^{-k_A \cdot t} + A_B \cdot e^{-k_B \cdot t}$  türünde iki üstel fonksiyonun toplamına uyarlandı.



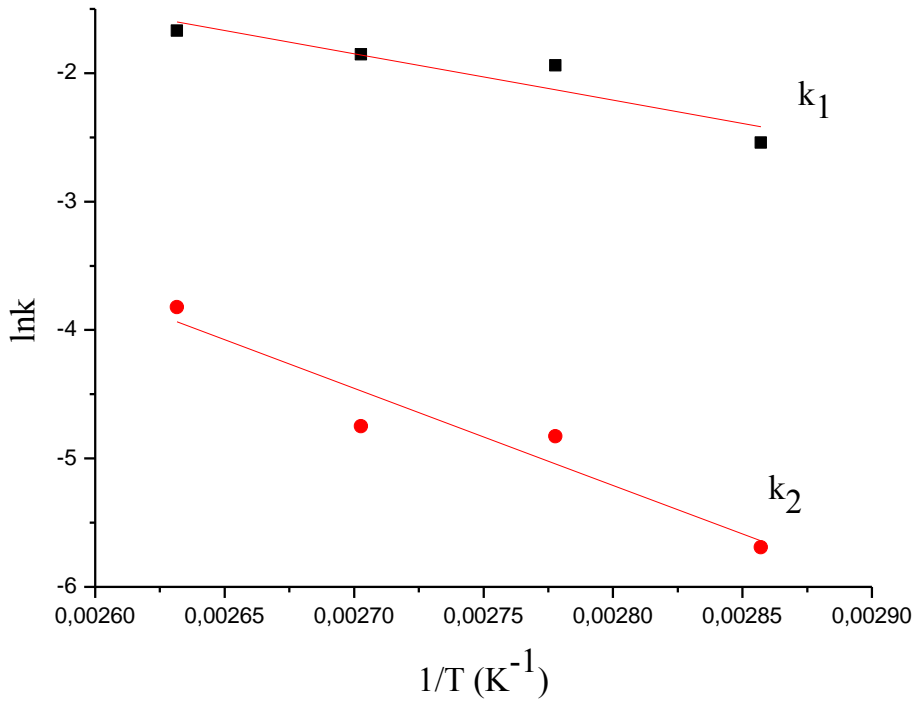
Şekil 4.9:  $I_2$  tepeden tepeye sinyal şiddetinin dört farklı tavlama sıcaklığında tavlama zamanına bağlı değişimi (Semboller deneysel, sürekli çizgiler kuramsal bilgileri göstermektedir).



Bölüm 3.6’da ifade edildiği gibi radikallerin sönüm aktivasyon enerjisi hesabından elde edilen sönüm sabitleri ve enerji değerleri Tablo 4.6’da gösterilmiştir.

**Tablo 4.3:** BA için dört farklı sıcaklıkta hesaplanan sönüm sabiti ve aktivasyon enerjileri

| Radikal türü | Sönüm sabiti ( $\times 10^{-3}$ ) ( $\text{dak}^{-1}$ ) |        |        |        | Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) |
|--------------|---------------------------------------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|
|              | 350 K                                                   | 360 K  | 370 K  | 380 K  |                              |
| R1           | 78.75                                                   | 143.63 | 156.68 | 188.82 | 30.096                       |
| R2           | 3.37                                                    | 8.01   | 8.65   | 21.89  | 62.845                       |

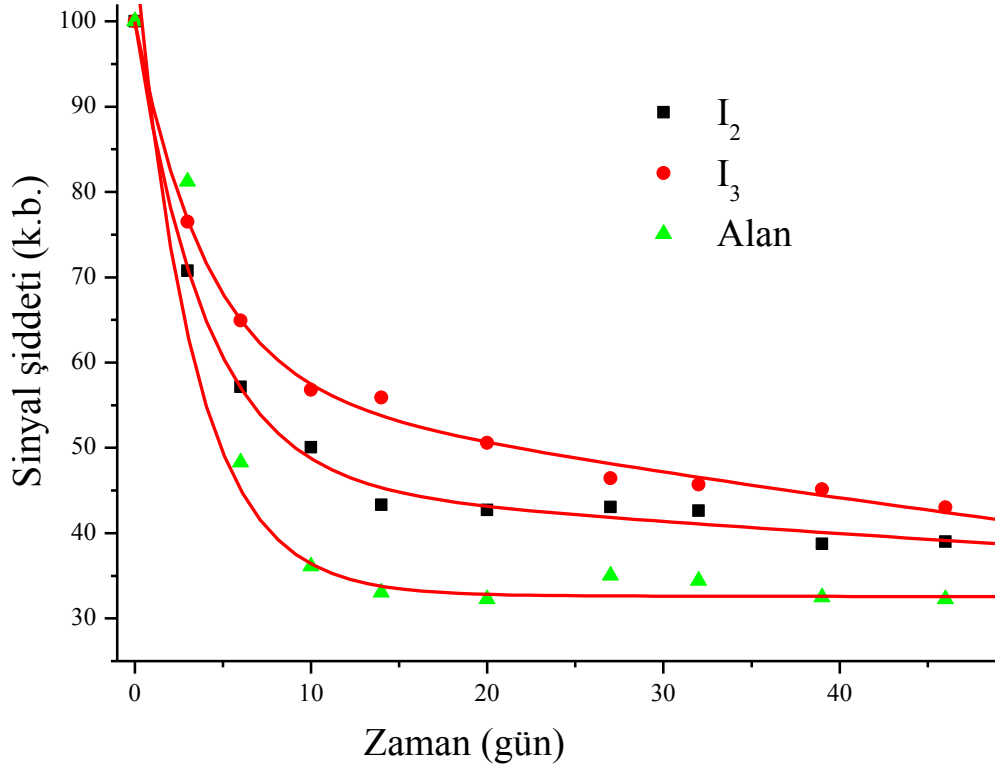


**Şekil 4.10:** BA için I<sub>2</sub> tepeden tepeye sinyal şiddeti için Arhenius eğrisi

#### 4.1.7 Uzun Erimli Oda Sıcaklığı Sönüm Bulguları

Işınlama işleminden sonra oluşan kökçelerin oda sıcaklığında bekletme zamanına bağlı değişimlerini incelemek amacıyla Şekil 4.2’deki ESR spektrumunda ölçümleri kolay ve güvenilir olan I<sub>2</sub> ve I<sub>3</sub> tepeden-tepeye sinyal şiddetlerinde ve spektrum eğrisi altında kalan alandan oluşan değişimler 60 gün boyunca izlendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de verilmiştir. Deneysel spektrumun oluşumuna birinci dereceden sönüm kinetiğine uyan iki ayrı kökçenin katkı getirdiği varsayımı yapılarak bu değişimlerin uydukları matematiksel fonksiyonlar araştırıldı. x

ışınlamadan sonra geçen zamanı,  $t$ 'ler sinyal şiddetine katkı getiren birimlerle ilgili yarı ömürleri ve  $A$ 'lar da katkı getiren birimlerin ağırlık oranlarını temsil etmek üzere, deneysel sinyal şiddeti bulguları,  $I = A_A e^{-\frac{x}{t_A}} + A_B e^{-\frac{x}{t_B}}$  türünde iki üstel fonksiyonun toplamına uyarlandı.



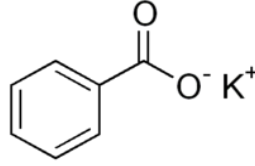
Şekil 4.11: Işınlanmış BA ESR spektrumundaki  $I_2$  ve  $I_3$  pikleri ve spektrum alanıyla ilgili uzun erimli sönüm davranışları( Semboller deneysel verileri, sürekli çizgiler kuramsal bilgileri göstermektedir).

## 4.2 Potasyum Benzoat

### 4.2.1 Molekül Yapısı Spektrum Şekli ve Genel Bilgiler

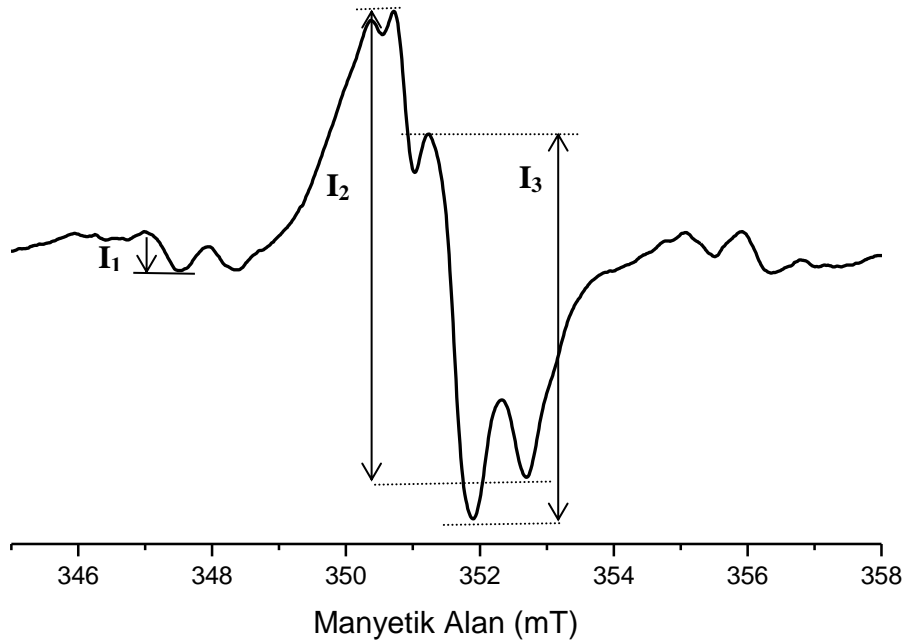
Molekül formülü  $C_7H_5KO_2$  potasyum benzoat, benzoik asitten türevlenen bir koruyucu katkı maddesidir (Şekil 4.12). Beyaz ve kristal yapıdadır. Erime sıcaklığı 570 K'den daha fazla olan potasyum benzoatın gıda katkı maddeleri listesinde ki

numarası E212'dir. Meyve sularında ve asitli içeceklerde, koruyucu olarak yaygın olarak kullanılan potasyum benzoat tez içeriğimizi oluşturan diğer numunemiz sodyum benzoat ile benzer işlevlerde kullanılmaktadır.



Şekil 4.12: Potasyum benzoatın molekül yapısı

Işınlanmış potasyum benzoat (KB), BA'da olduğu gibi merkezde üst-üste binmiş en az iki sinyal ile bu merkezi sinyallerin sağında ve solunda daha az şiddetli ve 1:2:1 şiddet oranlarına sahip sinyal gruplarından oluşmaktadır (Şekil 4.13).



Şekil 4.13: 20 kGy doz değerinde ışınlanmış KB'nin ESR spektrumu

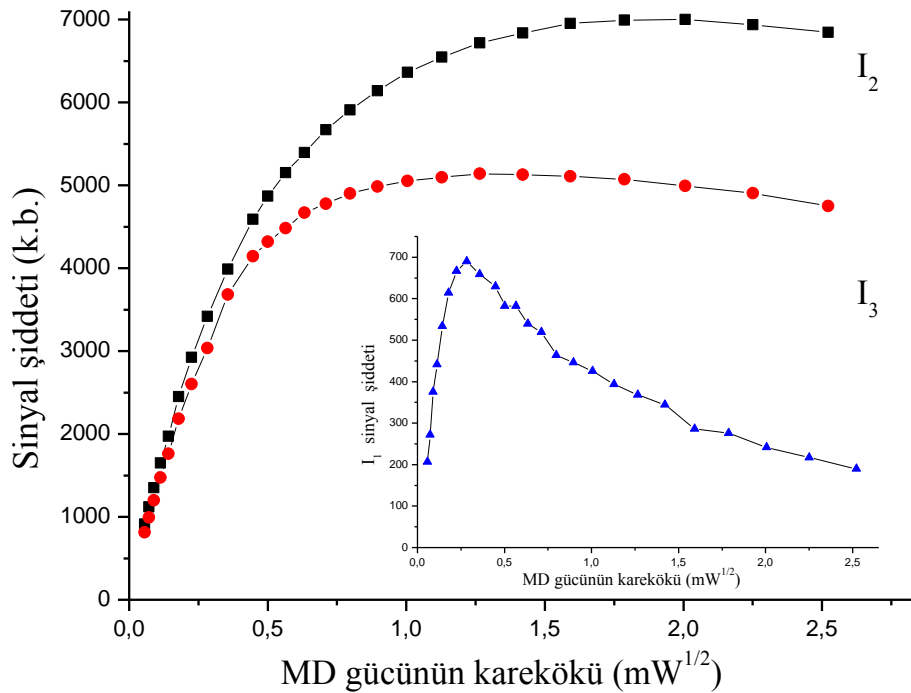
Şekil 4.12'den görüldüğü gibi KB, BA yapısından bir hidroksil protonunun uzaklaştırılıp yerine bir potasyum iyonunun getirilmesiyle oluşur. Işınlanmamış KB herhangi bir ESR sinyali vermediği halde ışınlanmış olanın; Şekil 4.13'de görülen türde bir ESR spektrumu olduğu belirlenmiştir. Molekül yapısı BA'nınkine benzemesinin yanında ESR spektrumunun da BA'ya benzediği belirlenmiştir.

Değerlendirmeler, Şekil 4.13'deki gibi numaralandırılan,  $I_1$ ,  $I_2$  ve  $I_3$  tepeden tepeye sinyal şiddeti değerleri dikkate alınarak yapılmıştır.

#### 4.2.2 Oda Sıcaklığında ve Düşük Sıcaklıkta MD Doyum Davranışı

Spektrumun oluşumunda etkisi olan radikallerin mikrodalga doyum davranışlarının farklı olabileceği ve bu özelliğin radikallerin yapısını aydınlatmada kullanılabilir olması fikrinden yola çıkarak, ışınlanmış KB için gözlenen rezonans piklerinin şiddetlerinde  $2.53 \times 10^{-2} - 4.50$  mW aralığında MD gücüne bağlı olarak ortaya çıkan değişimler incelendi.

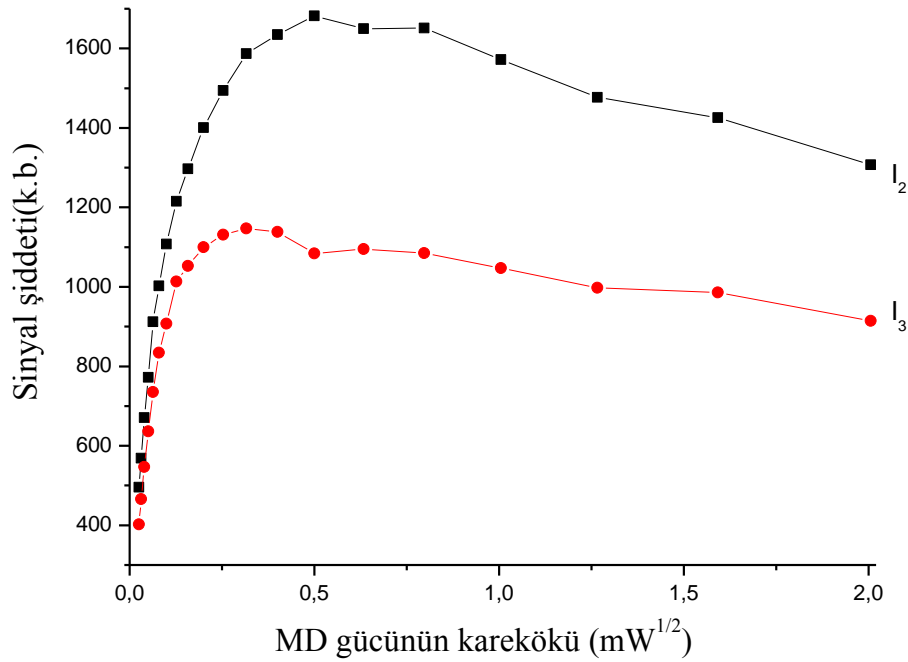
Oda sıcaklığı MD çalışmasına ait veriler Şekil 4.15' de verilmiştir. Buna göre  $I_2$  numaralı pikle ilgili sinyal şiddeti yaklaşık  $2.5 \times 10^{-3}$  mW güç değerinde ve  $I_3$  numaralı pikin sinyal şiddeti ise 0.101 mW civarında doyuma ulaşmaktadır. Buna karşın daha zayıf olan ve  $I_1$  ve  $I_4$  numaralı piklerle ilgili sinyal şiddetleri ise daha yüksek güç değerlerinde doyuma ulaştıkları ve ayrıca,  $I_1$  ve  $I_4$  numaralı piklerin sinyal şiddetlerinin, oda sıcaklığında olduğu gibi, homojen olmayan doyum davranışı sergiledikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.14: 20 kGy doz değerinde ışınlanmış KB'nin oda sıcaklığında uygulanan MD gücünün sinyal şiddeti ile değişimi

Düşük sıcaklıkta (130 K) izlenmeleri kolay ve değerlendirilmeleri güvenilir olarak yapılabilen  $I_2$  ve  $I_3$  piki için elde edilen doyum bulguları Şekil 4.14’de verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi çok düşük sayılabilecek bir güç değerinden itibaren doyum davranışı sergilemektedirler. Bu doyum davranışları piklerden de anlaşıldığı gibi büyük ölçüde homojen olmayan doyum davranışlarıdır. Ayrıca homojen olmayan doyum davranış gösteren bu ESR sinyallerinin doyuma ulaştıkları mikrodalga güçlerinin de farklı olduğu ortaya çıkmaktadır.  $I_2$  pikinin doyuma ulaştığı mikrodalga gücü 0.16 mW iken  $I_3$  pikinin doyuma ulaştığı mikrodalga gücü 0.101 mW’ tır.

İzlenen rezonans pikleri ile ilgili sinyal şiddetlerinin düşük sıcaklıklarda doyum davranışları incelemesi neticesinde bu sinyal şiddetlerinin, beklendiği gibi, düşük sıcaklıklarda daha düşük mikrodalga güç değerinde doyuma eriştikleri saptandı. İzlenmesi daha kolay ve güvenilir olan pikler için elde edilen düşük sıcaklık (130K) mikrodalga doyum bulguları Şekil 4.13’de verilmiştir.

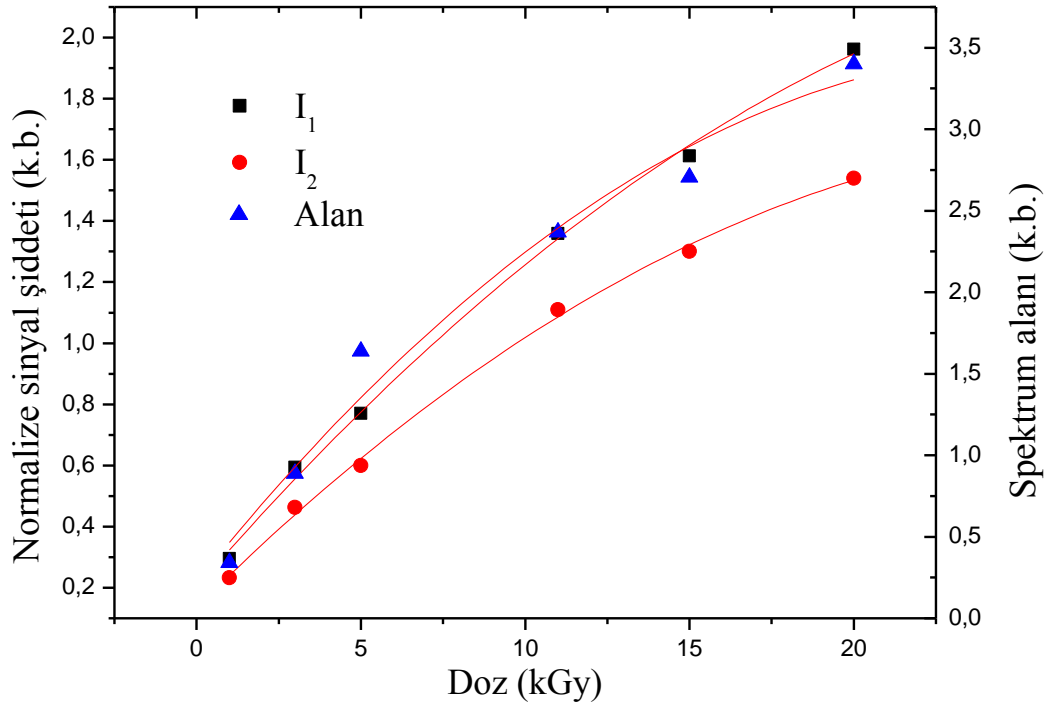


Şekil 4.15: 20 kGy değerinde ışınlanmış KB'nin 130K sıcaklığında uygulanan MD gücünün sinyal şiddeti ile değişimi

Oda ve 130 K sıcaklıklarındaki mikrodalga doyum davranışları birlikte değerlendirilerek ışınlama sonucunda KB’de en az iki kökçenin oluştuğu yargısına varıldı.

### 4.2.3 Potasyum Benzoat'ın Dozimetrik Özellikleri

$\gamma$  kaynağında 1, 3, 5, 11, 15 ve 20 kGy doz değerlerinde ışınlanan KB örneklerinin aynı spektrometre çalışma koşullarında kaydedilen ESR spektrumlarından, Şekil 4.13'de gösterilen tepeden-tepeye sinyal şiddeti ( $I_{pp}$ ) değerleri okunarak kütle ve spektrometre kazancına göre, normalize edilmiş ve ışınlama dozuna bağlı değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16: 1–20 kGy doz aralığında izlenen piklerle ilgili normalize sinyal şiddetlerinin ve spektrum alanının uygulanan doza bağlı değişimleri. (Semboller: deneysel verileri, sürekli çizgiler:  $I = a + b \cdot D + c \cdot D^2$  fonksiyonu yardımı ile hesaplanan kuramsal bulguları. Sağ eksen spektrum alanını sol eksen normalize sinyal şiddetini göstermektedir.)

Normalize şiddet değerinin ışınlama dozuna bağlı olarak bir matematiksel fonksiyon ile tanımlanabilmesi, ilgili örneğin soğurduğu radyasyon doz miktarının tespit etmede büyük kolaylık sağlar. Beş farklı fonksiyon denemesinden sonra, deneysel noktalardan geçen en iyi doğrunun  $I = a + bD + cD^2$  biçiminde ifade edilen bir fonksiyonla tanımlanabileceği sonucuna varılmıştır. Burada D kGy cinsinden doz değeri ve I ise normalize sinyal şiddetidir. Bu fonksiyon kullanılarak elde edilen kuramsal doz-cevap eğrisi Şekil 4.18' de sürekli çizgilerle gösterilmiştir. Farklı ışınlama dozları için elde edilen normalize şiddet değerlerinin, 1–20 kGy aralığında

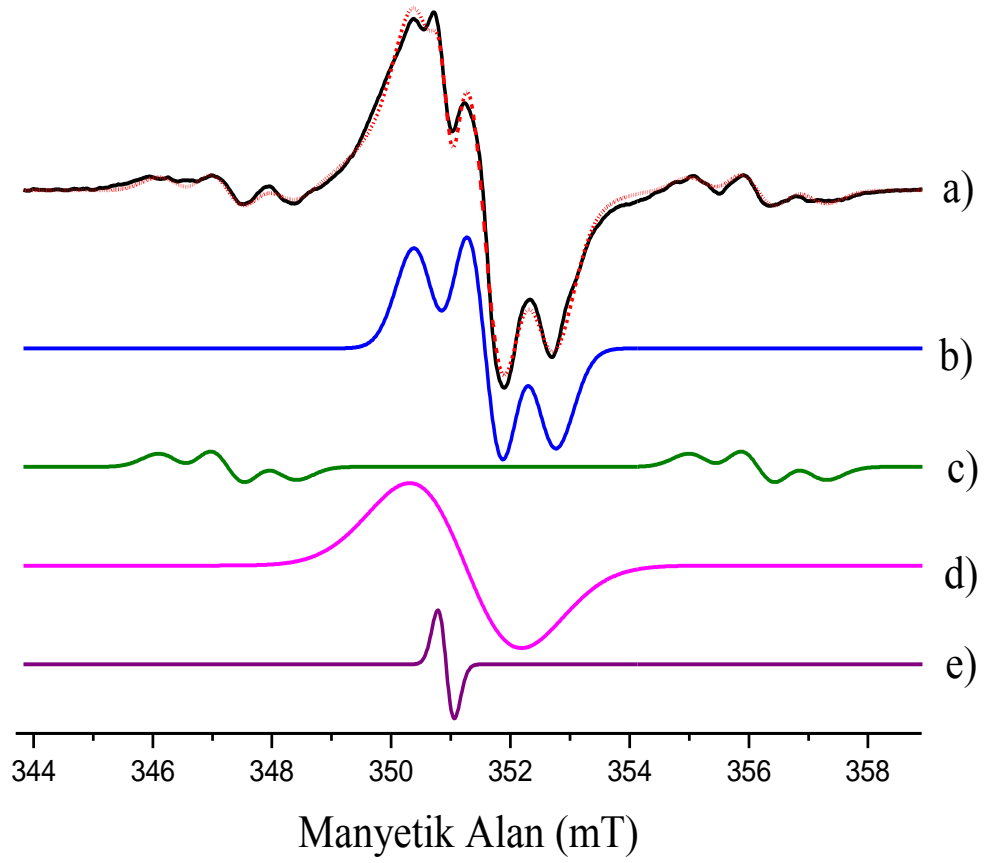
ışınlama dozu ile çeşitli fonksiyonların uyumluluk sabitleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.4:**  $I_2$  ve  $I_3$  nolu pikler için ölçülen tepeden tepeye deneysel sinyal şiddeti değerleri kullanılarak beş değişik matematiksel fonksiyon için hesaplanan parametre değerleri ve uyum katsayıları.(Koyu yazılmış sayılar ilgili nicelik için uyum katsayısını göstermektedir).

| Fonksiyon                         |       | $I_2$  | $I_3$  | dI     |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| $I=a+bD$                          | a     | 0.308  | 0.273  | 0.503  |
|                                   | b     | 0.086  | 0.068  | 0.151  |
|                                   | $R^2$ | 0.985  | 0.985  | 0.953  |
| $I = a + b \cdot D + c \cdot D^2$ | a     | 0.201  | 0.135  | 0.219  |
|                                   | b     | 0.123  | 0.106  | 0.250  |
|                                   | c     | -0.001 | -0.001 | -0.004 |
|                                   | $R^2$ | 0.998  | 0.998  | 0.987  |
| $I=fD^g$                          | f     | 0.285  | 0.227  | 0.497  |
|                                   | g     | 0.642  | 0.641  | 0.640  |
|                                   | $R^2$ | 0.998  | 0.996  | 0.982  |
| $I=h(1-e^{-jD})$                  | h     | 2.365  | 1.856  | 3.862  |
|                                   | j     | 0.081  | 0.084  | 0.092  |
|                                   | $R^2$ | 0.986  | 0.990  | 0.982  |
| $I=k(1-e^{-mD}) + n(1-e^{-pD})$   | k     | 3.371  | 2.139  | 1.106  |
|                                   | m     | 0.035  | 0.054  | 0.275  |
|                                   | n     | 0.244  | 0.124  | 7.512  |
|                                   | p     | 1.334  | 3.215  | 0.0175 |
|                                   | $R^2$ | 0.997  | 0.998  | 0.987  |

#### 4.2.4 Spektrum Simülasyonu

KB'nin deneysel spektrumunun kuramsal modeli için BA deneysel spektrumunu tanımlayan kuramsal modelinde öngörülen radikal yapıları uygulanarak modelleme yapılmıştır. BA'da önerilen radikalik ara ürünlere ek olarak yapısı tanımlanamayan yeni bir radikal daha önerilerek KB için kuramsal model oluşturulmuştur Şekil 4.17'de görüldüğü gibi deneysel spektrum ile kuramsal spektrum çok iyi bir uyum içerisindedir. Şekilde ayrı-ayrı her bir radikalın ESR spektrumları verilmiştir.



**Şekil 4.17:** a) Deneysel (siyah) ve kuramsal (kırmızı) spektrum; b) R1 radikali; c) R2 radikali; d) R3 radikali; e) Yapısı bilinmeyen bir radikalinin kuramsal ESR spektrumu.

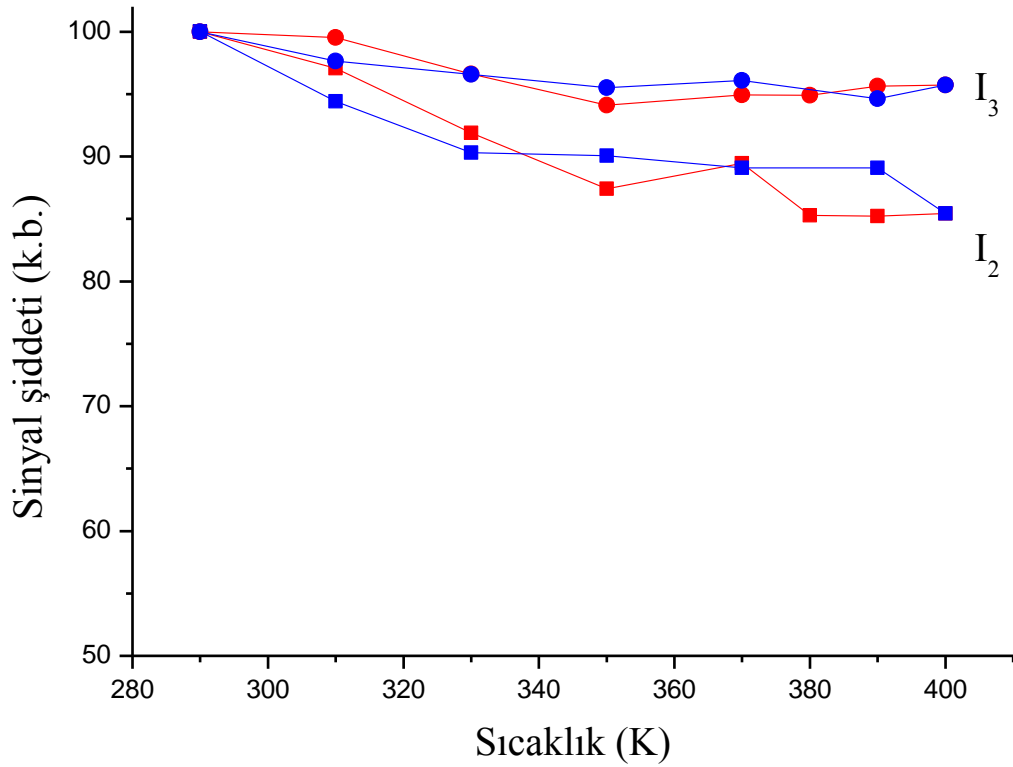
**Tablo 4.5:** Radikal türlerine katkı getiren spektroskopik parametreler

| Radikal    | Oran | Spektroskopik parametre                     |
|------------|------|---------------------------------------------|
| R1         | 52.8 | $\Delta H_{pp} = 0.737$ mT                  |
|            |      | $g = 2.0032$                                |
|            |      | $A = 0.853$ mT                              |
| R2         | 37.6 | $\Delta H_{pp} = 0.697$ mT                  |
|            |      | $g = 2.00244$                               |
|            |      | $A(C13) = 88.96$ mT<br>$A(H) = 0.831$ mT    |
| R3         | 8.9  | $\Delta H_{pp} = 1.877$ mT<br>$g = 2.00505$ |
| Bilinmeyen | 0.7  | $\Delta H_{pp} = 0.277$ mT<br>$g = 2.0069$  |



#### 4.2.5 Işınlanmış Örnek Spektrumunun Sıcaklıkla Değişimi

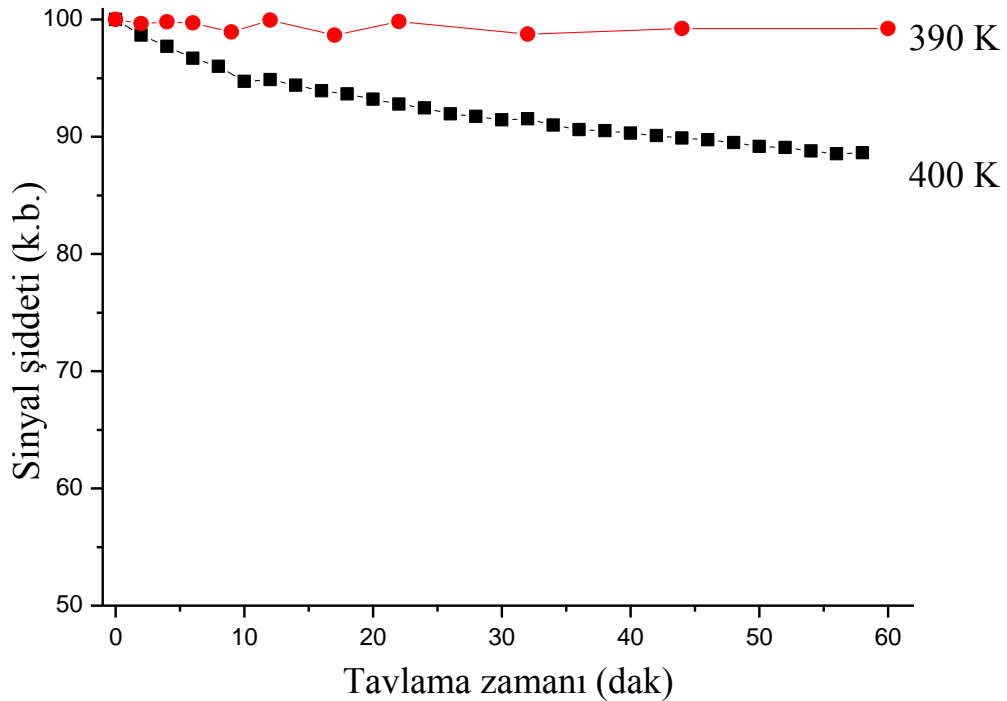
Işınlama sonucu oluşan kökçelerin türlerini ve özelliklerini belirlemede sıcaklık önemli bir değişkendir. Bu nedenle gözlenen rezonans pikleri ile ilgili sinyal şiddetlerinin 290 K – 400 K aralığında sıcaklıkla değişimleri incelendi. Oda sıcaklığından başlanarak örnek sıcaklığı 400 K'e kadar artırıldı. Bu sıcaklık artışı sırasında, beklenene uygun olarak izlenen rezonans pikleri ile ilgili sinyal şiddetlerinin azaldığı gözlemlendi. Ancak bu azalmanın tüm sıcaklıklarda ki sinyal şiddetleri için aynı olmadığı belirlendi. Isıtma işleminden sonra aynı adımlarla örnek oda sıcaklığına kadar soğutulurken elde edilen spektrumlar yeniden kaydedildi. Bu spektrumlar üzerinde yapılan değerlendirmeler sonucunda, oda sıcaklığı altında örneği soğutma ve tekrar oda sıcaklığına getirme döngüsü işleminde sinyal şiddetlerinin tam olarak tersinir bir davranış sergilemedikleri görüldü. Bu da örneğin yüksek sıcaklıktaki kökçe sönümü nedeniyle sinyal şiddetlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. İzlenen iki pik için elde edilen veriler Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18: KB için tepeden tepeye sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimi (kırmızı: ısıtma, mavi: soğutma)

#### 4.2.6 Yüksek Sıcaklıkta Tavlama Çalışmaları

Yüksek sıcaklıktaki radikal sönümünü incelemek amacıyla 390 K sıcaklığında tavlama işlemi yapılmış ancak sinyal şiddetinde hemen-hemen hiçbir değişiklik gözlenmemiştir. 390 K ve 400 K sıcaklıklarında elde edilen değişim Şekil:4.19'de verilmiştir. 400 K sıcaklığında yaklaşık 60 dakikalık tavlama sonunda sinyal şiddeti sadece % 10 oranında azalmıştır. Spektrometrede 400 K sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda tavlama işlemi yapma imkanımız olmadığı için daha yüksek sıcaklıklarda deney yapılamamıştır.

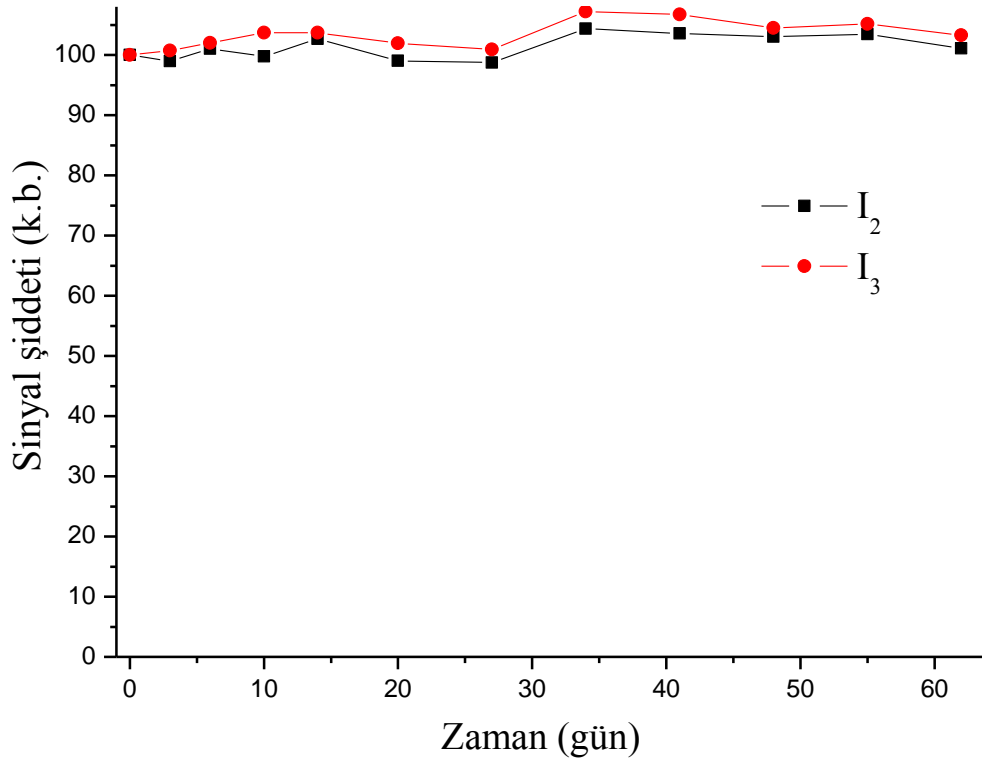


Şekil 4.19: KB örneği için I<sub>2</sub> sinyal şiddetinin yüksek sıcaklık tavlama bulguları

#### 4.2.7 Uzun Erimli Oda Sıcaklığı Sönüm Bulguları

Işınlanmış bir gıdanın, ışınlama işleminden uzunca bir süre sonra bile ışınlanıp ışınlanmadığını, ışınlandı ise hangi doz değerinde ışınlandığının tespit edilmesi o gıda maddesi içerisinde ışınlama ile oluşan kökçe veya kökçelerin oda sıcaklığı civarında herhangi bir sönüme uğramamaları (kararlı olmaları) ile tespit edilebilir. Bu durum, özellikle dozimetrik amaçlı kullanılacak örnekler için olmazsa olmaz bir koşuldur. Işınlanmamış KB örneğinin herhangi bir ESR sinyali vermediği

göz önüne alındığında, radyasyona maruz bırakılmış KB örneğinin ışınlamadan sonraki 60 gün içerisinde izlenen piklerinin sinyal şiddetlerinin durumu incelendi. Işınlama işleminden sonra oluşan kökçelerin oda sıcaklığında bekletme zamanına bağlı değişimlerini incelemek amacıyla Şekil 4.13'deki ESR spektrumunda ölçümleri kolay ve güvenilir olan  $I_2$  ve  $I_3$  tepeden-tepeye sinyal şiddetlerinde oluşan değişimler 60 gün boyunca izlendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Deneysel spektrumun oluşumuna kaynaklık eden kökçelerin sönmüme kinetiği ve bu kökçelerin uyduğu fonksiyonlar 60 gün sonunda dahi sönmüme uğramamaları nedeniyle incelenemedi.

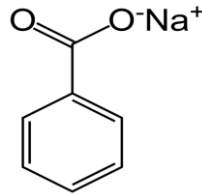


Şekil 4.20: Oda sıcaklığında bekletilen KB örneğinin sönmüme davranışı

### 4.3 Sodyum Benzoat

#### 4.3.1 Molekül Yapısı Spektrum Şekli ve Genel Bilgiler

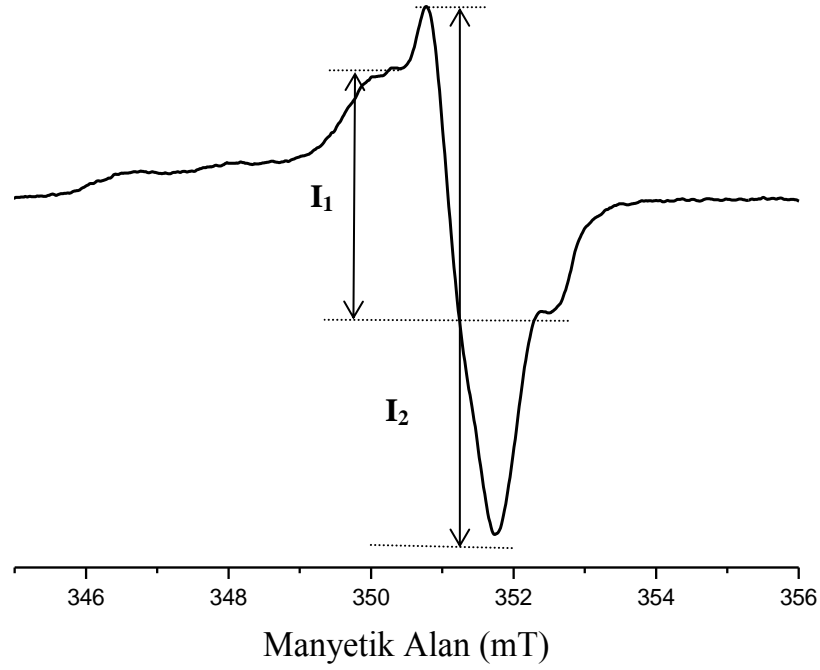
Morfolojik olarak beyaz renkli granüller halinde ve toz olarak bulunan katı bir madde olan sodyum benzoatın kimyasal formülü  $C_7H_5NaO_2$  ve moleküler ağırlığı 144.11 g/mol'dür (Şekil 4.21). Sodyum benzoatın (NaB) erime sıcaklığı  $300^\circ C$  civarındadır. Sodyum benzoat gıda katkıları listesinde E211 olarak kodlanmıştır. Sodyum benzoat dünyanın birçok ülkesinde kullanılan, FDA tarafından gıdalarda kullanımına izin verilen ilk antimikrobiyel maddedir. Gıda sektöründe gazlı içecekler ve meşrubatlarda, turşularda, ketçap, mayanoz ve benzeri soslarda, marmelat ve reçellerde, margarin, zeytin üretiminde, işlenmiş balık ürünlerinde ve şekerlemelerde yaygın olarak kullanılır.



Şekil 4.21: Sodyum Benzoatın molekül formülü

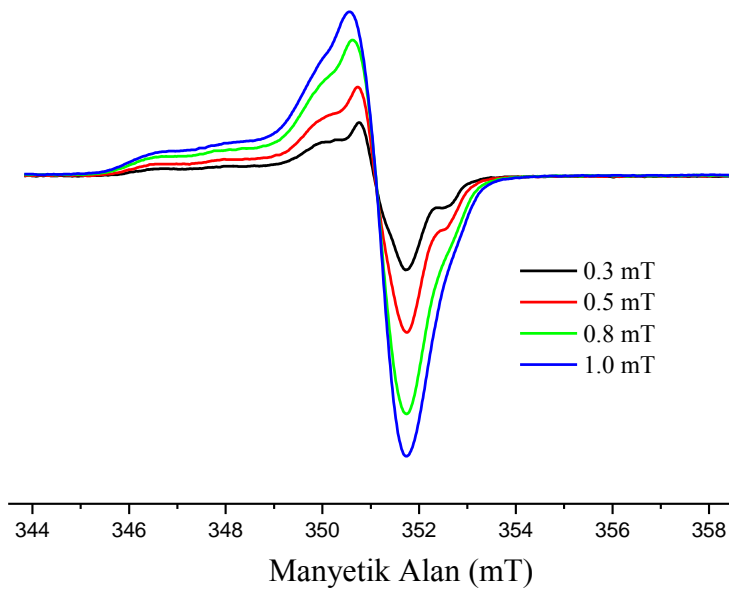
Bu katkı maddesine radyasyonun etkisini belirlemek için BA'dakine benzer deneyler gerçekleştirildi. ESR spektrumu incelenen ışınlanmış BA ve PB örnek spektrumlarından farklı bir ESR spektrumu vermiştir (Şekil 4.13 ve 4.22). NaB'nin ESR spektrumları BA'in spektrumlarının alındığı spektrometre şartlarında alınmıştır.

Işınlanmamış NaB' nin ESR sinyali vermemiş olmasına rağmen ışınlanmış olanı, Şekil 4.22'de gösterildiği gibi bir ESR sinyali verdiği belirlenmiştir. Bu spektrumun; iki ana pikten oluştuğu ve bu piklerin sayısının uygulanan mikrodalga gücüne bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Değişik parametrelerin spektrumun şekli ve sinyal şiddetleri üzerine olan etkilerinin incelenmesi sırasında, bir karışıklığa meydan vermemek için, bu piklere düşük manyetik alandan başlanarak Şekil 4.22'de belirtilen numaralar verildi.



Şekil 4.22: 15 kGy dozda ışınlanmış Sodyum Benzoate örneğinin ESR spektrumu

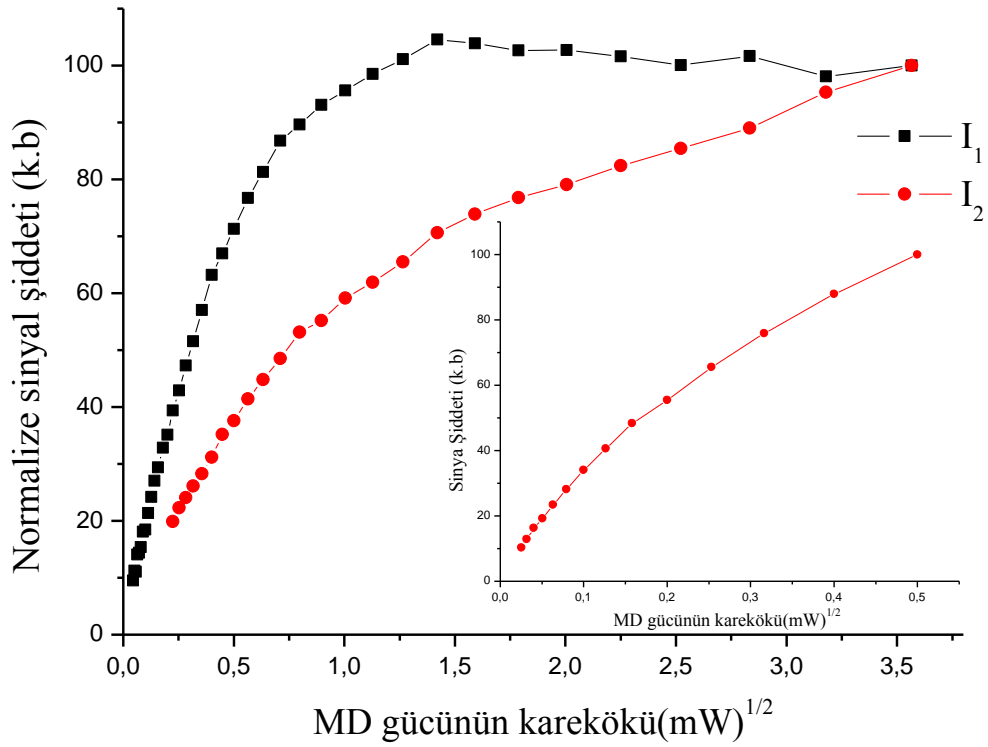
ESR spektrumu incelendiği zaman BA ve KB örneklerine göre NaB daha karmaşık ESR spektrumuna sahipmiş gibi görünmektedir. Işınlanmış NaB örneği yüksek manyetik alan değerlerinde tarandığı zaman  $I_1$  olarak adlandırdığımız sinyal şiddetinin yüksek radyasyon dozlarında giderek  $I_2$  içerisinde kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durumu Şekil 4.23’de gösterilen ışınlanmış NaB örneğinin değişik modülasyon genliği değerlerinde kaydedilen spektrumlarından da görmek mümkündür.



Şekil 4.23: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış NaB örneğinin değişik manyetik alan değerlerinde elde edilmiş spektrumları

### 4.3.2 Oda Sıcaklığında ve Düşük Sıcaklıkta MD Doyum Davranışı

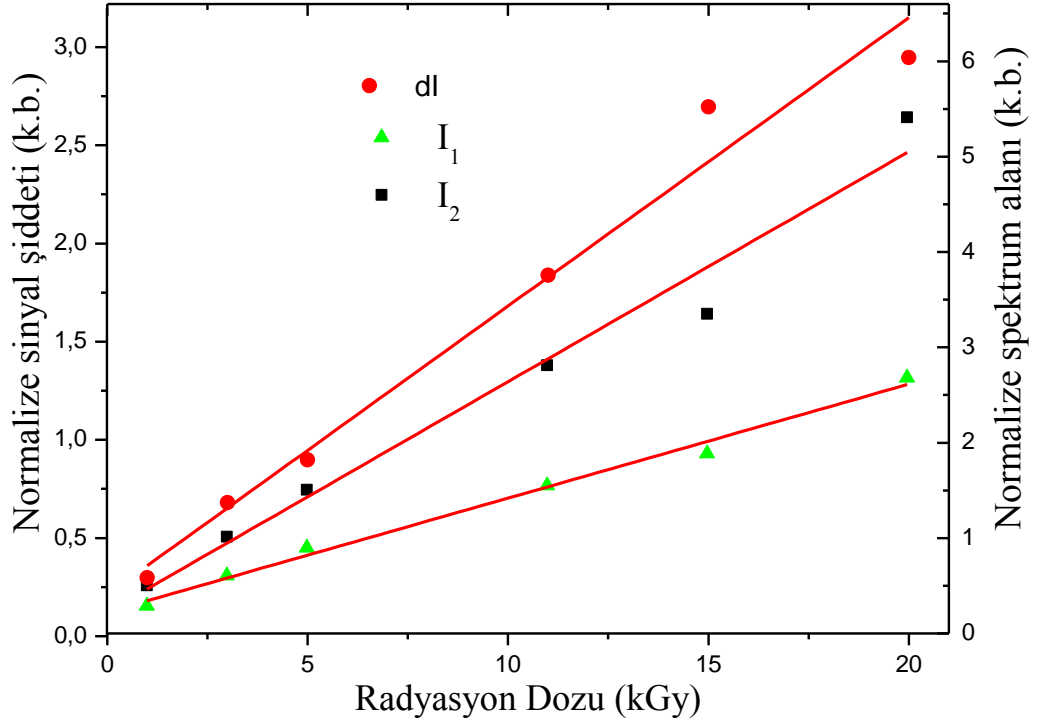
Işınlanmış NaB örneğinde oluşan olası kökçe türlerinin doyum durumlarının farklı olabileceği ve bunun kökçe türlerini belirlemede yol gösterici olabileceği düşüncesinden hareketle, değişik doz değerlerinde ışınlanmış NaB örneklerinin 0.319–20.17 mW'lık MD gücü aralığında spektrumları kaydedildi. Oda sıcaklığında 15 kGy doz değerinde ışınlanmış bir NaB örneği için oda ve düşük sıcaklıkta (130 K) elde edilen mikrodalga doyum eğrileri Şekil 4.24'de verilmiştir. Seçilen iki sinyalin MD gücüne bağlı değişimi incelendiğinde farklı davranış sergilediği gözlenmektedir Şekil 4.24'den görüldüğü üzere  $I_1$  sinyali,  $I_2$  sinyalinden daha önce doyuma ulaşmıştır. Buna göre NaB ESR spektrumunda  $I_1$  ve  $I_2$  sinyallerine kaynaklık eden radikallerin farklı türde olduğu söylenebilir.



Şekil 4.24: 15 kGy doz değerinde ışınlanmış NaB' nin oda sıcaklığında uygulanan mikrodalga gücünün sinyal şiddeti ile değişimi (küçük grafik  $I_2$  sinyalinin 130 K sıcaklığındaki doyum eğrisini göstermektedir.)

### 4.3.3 NaB'nin Dozimetrik Özellikleri

NaB örneğinin dozimetrik özelliklerinin belirlenmesi, bu tez çalışmasının bir diğer amacını oluşturmaktadır. Farklı doz değerlerinde ışınlanan NaB örnekleri karakteristik rezonans tepelerine karşılık gelen sinyal şiddetlerinin, soğurulan doza bağlı olarak nasıl değiştikleri incelendi. Elde edilen bulgular Şekil 4.25'de verilmiştir. Rezonans tepeleri sinyal şiddetlerinin  $I = a + bD$  türünde lineer fonksiyonlara uygun olarak değişim gösterdikleri varsayılarak takip edilen pikler ve spektrum alanı için uyarlamalar yapıldı. Elde edilen bulgular Tablo 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.25: NaB'nin takip edilen sinyalleri ile soğurma spektrumu altında kalan alan için elde edilen deneysel ve kuramsal doz-cevap bulguları. (Semboller deneysel, sürekli çizgiler  $I=a+bD$  fonksiyonu yardımıyla elde edilen eğriyi; sol eksen sinyal şiddeti, sağ eksen spektrum alanını göstermektedir)

**Tablo 4.6:** Soğurma spektrumu altında kalan alan (dI) ile  $I_1$  ve  $I_2$  nolu pikler için ölçülen tepeden tepeye deneysel sinyal şiddeti değerleri kullanılarak denenen beş değişik matematiksel fonksiyon için hesaplanan parametre değerleri ve uyum katsayıları.

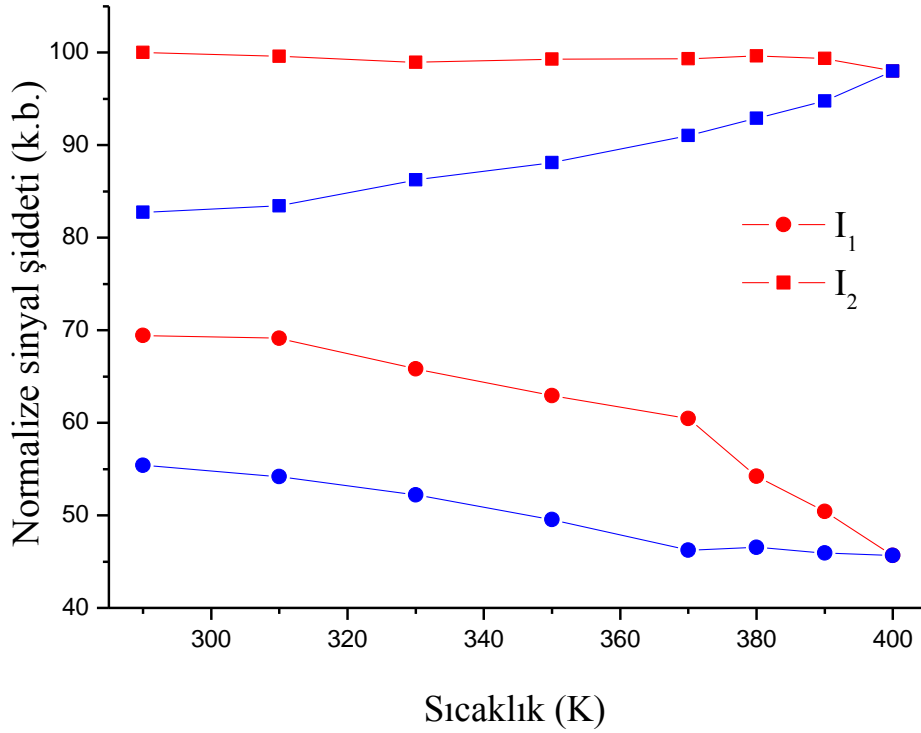
| Fonksiyon                     |       | dI           | $I_1$        | $I_2$        |
|-------------------------------|-------|--------------|--------------|--------------|
| $I=a+bD$                      | a     | 0.408        | 0.122        | 0.117        |
|                               | b     | 0.302        | 0.057        | 0.121        |
|                               | $R^2$ | <b>0.989</b> | <b>0.992</b> | <b>0.993</b> |
| $I=c+dD+qD^2$                 | c     | -0.986       | -0.996       | 0.208        |
|                               | d     | 0.0212       | 0.021        | 0.089        |
|                               | q     | 1.415        | 0.259        | 0.001        |
|                               | $R^2$ | <b>0.884</b> | <b>0.938</b> | <b>0.997</b> |
| $I=fD^g$                      | f     | 0.545        | 0.123        | 0.161        |
|                               | g     | 0.817        | 0.773        | 0.919        |
|                               | $R^2$ | <b>0.983</b> | <b>0.987</b> | <b>0.989</b> |
| $I=h(1-e^{-jD})$              | h     | 11.719       | 2.444        | 29.039       |
|                               | j     | 0.037        | 0.035        | 0.004        |
|                               | $R^2$ | <b>0.986</b> | <b>0.975</b> | <b>0.986</b> |
| $I=k(1-e^{-mD})+n(1-e^{-pD})$ | k     | 5.859        | 0.129        | 9.820        |
|                               | m     | 0.037        | 1.321        | 0.006        |
|                               | n     | 5.859        | 10.743       | 9.820        |
|                               | p     | 0.037        | 0.005        | 0.006        |
|                               | $R^2$ | <b>0.986</b> | <b>0.992</b> | <b>0.986</b> |

#### 4.3.4 Işınlanmış Örnek Spektrumunun Sıcaklıkla Değişimi

Işınlama ile NaB örneğinde oluşan kökçe veya kökçelerin ESR sinyal şiddetlerinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini belirlemek için, 15 kGy doz değerinde ışınlanmış NaB örneğinin ESR spektrumları, önce 290 K başlanarak, sıcaklık 20 K adımlarla 400 K'e kadar artırılarak kaydedildi. Her sıcaklık adımında kaydedilen spektrumlardan  $I_1$  ve  $I_2$  piklerine karşılık gelen tepeden tepeye sinyal şiddetleri ölçüldü. Bu yolla ışınlanmış NaB örneği için elde edilen sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişim bulguları Şekil 4.26'da verilmiştir.



400 K sıcaklığında  $I_2$  sinyal şiddetinde ani bir azalma olmaya başladığı görülmektedir. Buna karşın  $I_1$  sinyali sıcaklık arttıkça sinyal şiddeti azalmış ve soğutma sonunda çok az bir değişiklik oluşmuştur. Sinyal şiddetinde ki bu azalmanın sebebi olarak 400 K sıcaklığında radikal sönümünün geri-dönüşümsüz olarak başladığı ve bu mekanizmanın işlemeye devam ettiği şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca  $I_1$  sinyali yaklaşık % 15 oranında sönerken,  $I_2$  sinyali % 20 oranında sönüme uğramıştır.



Şekil 4.26: Işınlanmış NaB için tepeden tepeye sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimi ( kırmızı: ısıtma, mavi: soğutma)

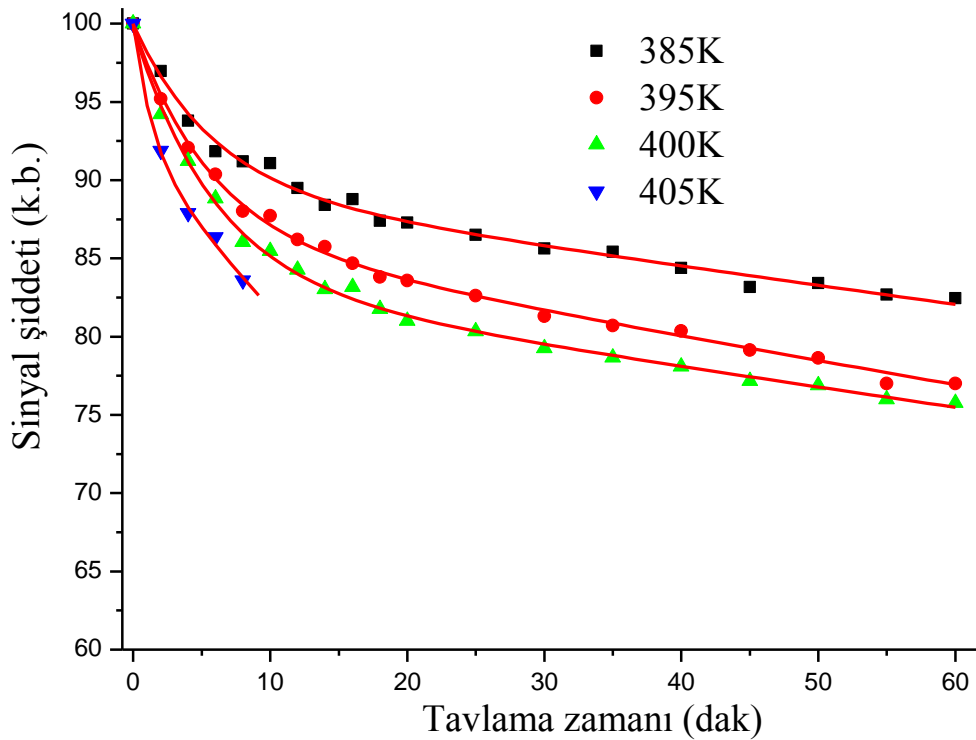
#### 4.3.5 Sinyal Şiddetinin Yüksek Sıcaklıklardaki Sönümü

Işınlanmış NaB örneği karakteristik rezonans çizgilerinin farklı hızlarla sönüme uğramaları, ışınlama ile NaB'de sönüm kinetikleri farklı olan kökçe türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu değerlendirmeden hareketle, ışınlanmış NaB örneklerinin 385 - 405 K sıcaklık aralığında sönüm kinetikleri incelendi ve bu yolla ışınlama ile NaB'de oluşan kökçelerin sönüm aktivasyon enerjileri belirlendi. Yüksek sıcaklıktaki kökçe sönüm incelemeleri 15 kGy doz değerinde ışınlanmış ve

tartılarak dört farklı tüpe yerleştirilmiş NaB örnekleri üzerinden yapıldı. Tavlama deneylerini hangi sıcaklıklarda yapmamız gerektiğini daha iyi belirlemek için örneğimizin erime noktası dikkate alınarak önce 400 K sıcaklığında tavlama yapıldı ve daha sonra 385, 395 ve 405 K sıcaklıklarında değişik sürelerle tavlama işlemleri yapıldı. 385 K sıcaklığında ciddi bir değişiklik gözlenmediği için 405 K sıcaklığında en fazla 10 dakikalık bir tavlama yapıldı (Spektrometrede ve sıcaklık kontrol ünitesinde herhangi bir arızaya mahal vermemek için). I<sub>1</sub> ve I<sub>2</sub> numaralı sinyal şiddetlerinin belirtilen sıcaklıklardaki sönüm eğrileri oluşturulmuştur. Bu yolla elde edilen bulgular Şekil 4.27’de, sönüm sabitleri ve aktivasyon enerjileri ise Tablo 4.6’da verilmiştir.

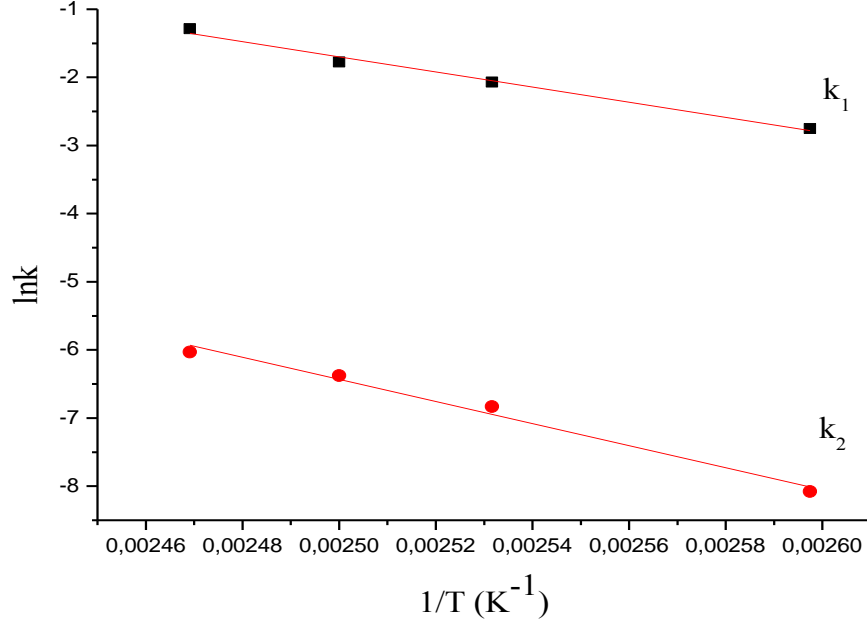
**Tablo 4.7:** NaB için dört farklı sıcaklıkta hesaplanan sönüm sabiti ve aktivasyon enerjileri

| Radikal türü | Sönüm sabiti ( $\times 10^{-3}$ ) (dak <sup>-1</sup> ) |       |        |        | Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) |
|--------------|--------------------------------------------------------|-------|--------|--------|------------------------------|
|              | 385 K                                                  | 395 K | 400 K  | 405 K  |                              |
| Radikal1     | 63.8                                                   | 126.0 | 169.34 | 276.42 | 92.43                        |
| Radikal2     | 0.31                                                   | 1.08  | 1.7    | 2.4    | 134.70                       |



**Şekil 4.27:** I<sub>2</sub> tepeden tepeye sinyal şiddetinin dört farklı tavlama sıcaklığında zamana bağlı olarak değişimi. (Semboller deneysel, sürekli çizgiler kuramsal bilgileri göstermektedir).

Eđri uyarlama fonksiyonumuz  $I = A_1 \cdot e^{-k_1 \cdot x} + A_2 \cdot e^{-k_2 \cdot x}$  kullanılarak elde edilen  $k_1$  ve  $k_2$  sönüm sabitleri kullanılarak oluşturulan Arrhenius grafikleri Şekil 4.28’de verilmiştir.

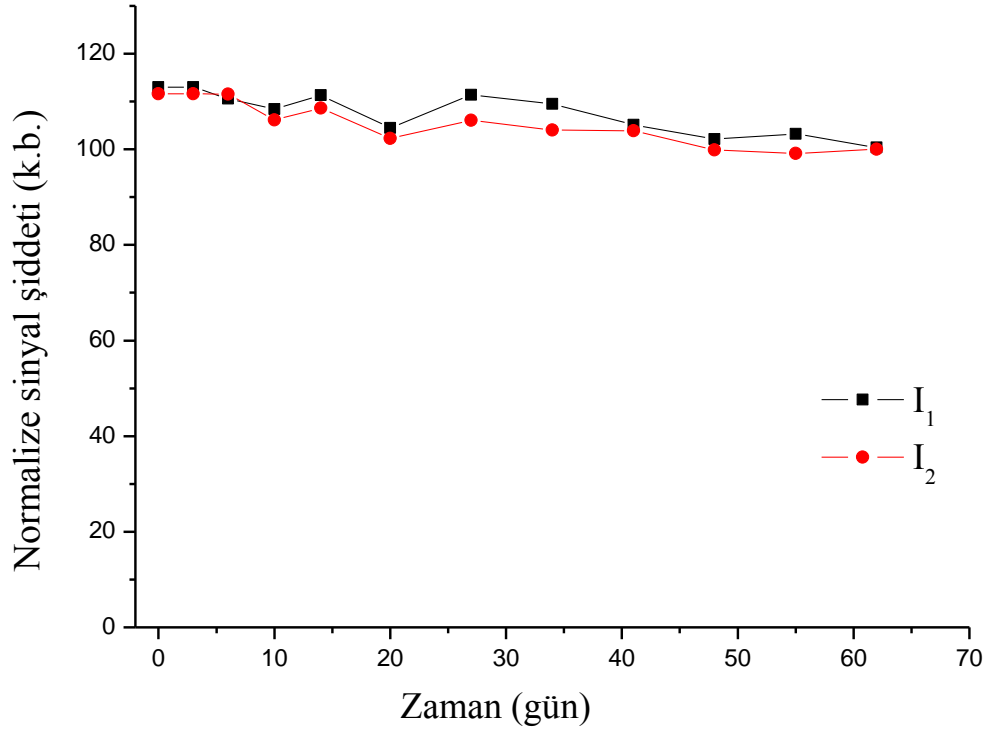


Şekil 4.28: NaB için I<sub>2</sub> tepeden tepeye sinyal şiddetinin Arrhenius eğrisi

#### 4.3.6 Uzun Erimli Oda Sıcaklığı Sönüm Bulguları

Işınlama işleminden sonra oluşan kökçelerin oda sıcaklığında bekletme zamanına bağlı kararlılıklarını incelemek amacıyla Şekil 4.22’deki ESR spektrumunda I<sub>1</sub> ve I<sub>2</sub> tepeden-tepeye sinyal şiddetlerinde ve spektrum soğurma eğrisi altında kalan alandaki değişimler 60 gün boyunca izlendi. Örneğin belirli zaman aralıklarında aynı spektrometre çalışma koşullarında ESR spektrumları kaydedilmiştir. Kaydedilen spektrumlardan Şekil 4.22’ de gösterilen I<sub>1</sub> ve I<sub>2</sub> tepeden-tepeye (I<sub>pp</sub>) sinyal şiddetleri ölçülerek normalize edilmiştir. Elde edilen normalize sinyal şiddetlerinin ve spektrum alanının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.29’da verilmiştir. Deneysel spektrumun oluşumuna birinci dereceden sönüm kinetiğine uyan iki kökçenin katkı getirdiği varsayımı yapıldı ancak bu değişimlerin uydukları matematiksel fonksiyonlar sönüme ciddi şekilde uğramayan bu örneğimiz için araştırılmadı. Şekilden görüldüğü gibi 60 günlük süre sonunda bile sinyal

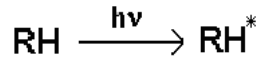
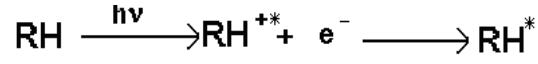
şiddetlerinde çok ciddi bir değişiklik olmayıp sadece yaklaşık % 10'luk bir azalma gözlenmiştir.



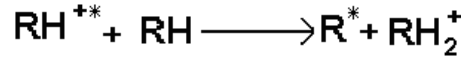
Şekil 4.29: Işınlanmış NaB ESR spektrumundaki I<sub>1</sub> ve I<sub>2</sub> pikleri ile ilgili uzun erimli sönüm davranışları.

## 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Işınlanan örneklerde, doğrudan veya kökçe-kasyon nötralizasyonu yolları ile uyarılmış moleküller oluşur (Dusaucy and Tilquin, 1991). Başka deyimle



tepkimleri oluşur. Uyarılmış moleküller ise, bağ kırılması sonucunda, parçalanarak kökçe oluşmasına neden olurlar. Bununla beraber, kafes etkisi nedeniyle, molekül parçaları olan kökçeler katı örgü içerisinde difüzyona uğramazlar ve dolayısı ile oluşumdan hemen sonra birleşme-bitim tepkimelerinin gündeme gelme olasılığı vardır (Tilquin, 1985). Eğer orjinal katyonik kökçe hemen sonraki nötralizasyon tepkimesinden kurtulursa, aşağıdaki türde iyon-molekül tepkimeleri kökçe oluşumuna kaynaklık edebilir. Ancak bu mekanizma,



elektronun katyondan uzak bir yerde tuzaklandığı su gibi polar moleküller durumunda çok daha önemlidir.

Benzoate grubu bileşiklerden BA, KB ve NaB üzerinde yapılan ESR incelemeleri, radyasyonun bu bileşiklerde değişik tür ve yapılarda kökçelerin oluşumuna neden olduğunu ortaya koymuştur. Bu kökçelerle ilgili radyasyon ışınımına tepkilerinin bir ölçüsü olan verimlerin bir örnekten diğerine değişebildiği ancak bu bileşiklerin de radyasyon verimlerinin yüksek olmadığı anlaşılmaktadır. Işınlanmış NaB örneğinin iki karakteristik rezonans tepesinden oluşan bir ESR spektrumuna sahip olduğu halde BA ve KB bileşikleri ESR spektrumlarında çok sayıda rezonans tepelerinin var olduğu gözlenmiştir. Bununla beraber, incelenen benzoat grubu bileşiklerde iki rezonans çizgili bir ESR sinyalinin spektrumlarda baskın olarak ortaya çıktığı saptanmıştır. Bu noktadan hareketle ve benzoat grubu bileşiklerin moleküler bağlarından radyasyona en duyarlı olanlarının deneysel olarak

elde edilen spektral parametreleri açıklayabilecek kökçe türlerinin neler olabilecekleri araştırıldı.

ESR spektrumlarını en iyi tanımlayacak modeller oluşturulup deneysel spektrumlara en iyi uyan kuramsal spektrumlar elde edilip, spektruma katkı getiren kökçeler için spektroskopik parametre değerleri elde edildi. Önerilen kökçe türleri için bu yolla hesaplanan parametre değerlerinin aynı kökçe türleri için literatürde daha önce çalışılmamış olması nedeniyle kıyaslama şansımız olmadı. NaB bileşiğinin ESR spektrumlarında çok sayıda rezonans tepesinin var olmadığı, sinyallerin üst-üste binmesi sebebiyle çözümlenmesi mümkün olmamıştır. Işınlama ile oluşan kökçelerin nitelikleri üzerinde spektrumların simülasyonu da yapılarak daha net bilgiler elde edilmeye çalışıldı.

Benzoat grubu maddelerde birbirinden yaklaşık 9 mT uzaklıkta sinyallerin olduğu belirlenmiş bunların da  $^{13}\text{C}$  çekirdek spini etkisiyle oluştuğu sonucuna varılmıştır.

## 5.1 Benzoik Asit

Gama ışınlarıyla ışınlanmış toz BA'nın ESR spektrumunun merkezinin her iki yanında yer alan şiddetli iki pik ile çok sayıda zayıf şiddette piklerden oluştuğu gözlenmiştir. Işınlanmış BA ESR spektrumunu oluşturan piklerin oda ve 130 K sıcaklığındaki MD doyum davranışları incelendiğinde bunların iki farklı biçimde davrandıkları belirlenmiştir. Bu piklerden bazıları, örneğin  $I_1$  ve  $I_4$  nolu pikler homojen doyum davranışı sergiledikleri halde diğerlerinin ( $I_2$  ve  $I_3$ ) homojen olmayan doyum davranışı sergiledikleri ortaya çıkmıştır. Ayrıca oda sıcaklığında homojen olmayan doyum davranış gösteren ESR piklerinin oda sıcaklığında bile 0.4 mW gibi düşük sayılabilecek bir güç değerinde doyuma eriştikleri gözlenmiştir.

Işınlanmış toz BA üzerinde oda sıcaklığında yürütülen uzun erimli sönüm ve yüksek sıcaklık tavlama deneylerinden elde edilen bulgular en az iki kökçeli bir model dikkate alınarak değerlendirildi. Oluşmuş olan kökçelerin ilk 30 gün sonunda

çok fazla sönüme uğramadıkları, sonraki süreçte de yavaş bir sönüm seyri gösterdikleri belirlendi.

Pik şiddetlerinin sıcaklıkla değişimlerinin incelenmesinde, örnek sıcaklığı kademeli şekilde 330 K'e artırıldığında sinyal şiddetlerinin sabit bir seyir izlediği görüldü. Örnek tekrar kademeli olarak 400 K sıcaklığına artırıldığında hızlı bir düşüş gözlemlendi. BA örneğinin sıcaklıkla değişiminin tersinir olmadığı gözlemlendi. Yüksek sıcaklıklardaki tavlama işlemleri sonucunda BA'de oluşan kökçelerin 380 K ve üzerindeki sıcaklıklarda hızlı bir şekilde yıkıma uğrayarak söndükleri belirlendi.

Oda sıcaklığında 60 gün bekletilen örneklerde bile izlenen tüm piklerin ölçülebilir düzeyde şiddetlerini korudukları ve dolayısı ile ışınlamadan çok uzun süre sonra bile ışınlanmış örneğin ışınlanmamış olanından ayırt edilebileceği belirlendi. 1–20 kGy aralığında doz cevap eğrileri oluşturularak BA'in dozimetrik malzeme olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Doza lineer bir fonksiyonun deneysel bulguları duyarlı bir biçimde betimlemede başarılı olduğu gözlemlendi.

## 5.2 Potasyum Benzoate

Literatür taraması sonucu daha önce çalışılmamış olduğu anlaşılan KB bileşiğinin ışınlanmış ESR spektrumunun, molekül yapıları çok benzer olan BA ve KB' nin ESR spektrumlarının benzer oldukları görülmüştür (Şekil 4.2 ve Şekil 4.12).

Zaman içerisindeki değişimi dikkate alınarak ESR spektrumunun homojen olmayan MD doyum davranışı gösteren şiddetli sinyallerin ( $I_2$  ve  $I_3$ ) baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Bu piklerin izotropik bir g spektroskopik yarıлма çarpanına sahip olması gerektiği sonucuna varıldı. Uzun erimli oda sıcaklığı sönüm incelemesinden 60 gün gibi uzun bir süre sonunda bile ESR spektrumunun ciddi bir değişikliğe uğramadığı gözlemlendi. Buradan da ışınlanmış ve ışınlanmamış KB örneklerinin, ışınlamadan 60 gün sonra bile çok rahat ayırt edilebileceği sonucuna varıldı.

Veri uyarlaması yapıldığında, uygulanan doza göre ikinci dereceden bir polinomun 1–20 kGy aralığında doz cevap bulgularını çok iyi bir biçimde betimlediği belirlendi (Şekil 4.16). Yüksek sıcaklıklardaki tavlama bulguları iki kökçenin varlığı üzerine kurulan modeli ve deneysel spektrumu çok iyi betimlediği görüldü.

### 5.3 Sodyum Benzoate

Işınlanmış NaB örneği oda sıcaklığı ESR spektrumunun belirgin iki rezonans pikine sahip olduğu belirlenmiştir. Pik şiddetlerinin mikrodalga gücü, sıcaklıkla ve uygulanan doza bağlı değişimleri dikkate alındığında izlenen rezonans piklerinden  $I_1$  yüksek manyetik alan değerlerinde  $I_2$  içinde kaybolduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan MD doyum çalışmalarında  $I_1$  rezonans pikinin homojen olmayan  $I_2$ 'nin ise homojen olan bir doyum davranışı sergilediği belirlenmiştir. Bu gözlemler dikkate alınarak ışınlama ile karakteristik özellikleri birbirinden farklı değişik türde en az iki kökçenin oluştuğu sonucuna varıldı. Bu kökçeleri kıyaslayabilmek için yapılan literatür taramasında NaB örneği hakkında herhangi bir ESR çalışmasına ulaşılamamıştır. Piklere kaynaklık eden kökçelerin kararlılıkları benzer olduğu sonucuna varıldı. Kararlılık dereceleri göz önüne alınıp bu piklerin ışınlama dozunun belirlenmesinde kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Ancak NaB bileşiğinin bu kökçelerle ilgili radyasyon veriminin düşük olduğu bulgusuna dayanarak, bu piklerin doz ölçümünde yararlı olamayacakları sonucuna varıldı.

Pik şiddetlerinin sıcaklıkla değişimleri incelendiğinde sıcaklık 290 K'den 400 K'e 20 K adımlarla yükseltip aynı adımlarla tekrar oda sıcaklığına geri getirildi.  $I_1$  ve  $I_2$  sinyal şiddetleri için sıcaklık artışı sırasında beklenene uygun şekilde azalma görüldü. Ancak sıcaklığın tekrar artışında  $I_1$  rezonans piki için yaklaşık % 30 ve  $I_2$  rezonans piki için kökçe sönümünün % 10-15 olması nedeniyle sinyal şiddetlerinin tersinir olmadığı görüldü.

Işınlanmış örneği oda sıcaklığında uzun süre bekletmek suretiyle gerçekleştirilen sönüm çalışmasında kökçelerin ve spektrum altında kalan alanın 60 gün sonunda bile ciddi bir değişime uğramadığı sonucuna ulaşıldı.



## 6. KAYNAKLAR

- Ahn, D. U., Olson, D. G., Lee, J. I., Jo, C., Wu, C. ve Chen, X. (1998). Packaging and irradiation effects on lipid oxidation and volatile in pork patties. *J. Food Sci.*, 63, 15-19.
- Anonim, (1999). Gıda İşinlama Yönetmeliği, Resmi Gazete, 23868, Ankara.
- Anonim, (2008). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Resmi Gazete, 26988, Ankara.
- Anonim, (2013). Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği, Resmi Gazete, 28693, Ankara.
- Apaydın, F. (1996). *Magnetik Rezonans*, H.Ü. Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, Beytepe/Ankara.
- Barr, D., Jiang, J.J. and Weber, R. (2004). Permorming double integrations using WIN-EPR. *Bruker biospin report* (erişim tarihi: 11.12.2004), <http://www.brukerbiospin.com/brukerepr/pdf/doubleint.pdf>.
- Barbarin, N., Tilquin, B. and Hoffman, E. (2001). Radiosterlization of cefataxime: Investigation of potential degradaton compounds by liquid chromatography electrspray mass spectrometry. *J. Chromotogr. A.*, 929, 51-61.
- Basly, J.P., Longy, I., Bernard, M. (1997) Radiation sterilization of formoterol. *Pharm. Res.*, 14, 810-814.
- Basly, J.P., Basly, I. and Bernard, M. (1998a). ESR spectroscopy applied to study of pharmaceuticals radiosterilization: Cetoperazone. *J. Pharmaceut. Biomed.*, 17, 871-875.
- Basly, J.P., Longy, I. and Bernard, M. (1998b). Electron Spin Resonance Identification of Irradiated Ascorbic Acid: Dosimetry and Influence of Powder Fineness. *Anal.Chim. Acta*, 372, 373-378.
- Bögl, K.W. (1989). Identification of Irradiated Foods – Methods, Development and Concept., *Appl. Radiated. Isotopes*, 40, 1203-1210.
- Buchalla, R., Schuttler, C. and Bögl, K. W. (1993). Effects of ionizing radiation on plastic food packaging materials: a review. *J. Food Prot.*, 56, 991-997.
- Bussey, D. M., Kane, M.P. and Tsuji, K. (1982). Sterilization of Corticosteroids by <sup>60</sup>Co Irradiation. *J. Parenter Sci. Technol.*, 37, 51-54.
- Concise International Chemical Assessment Document 26 (2000). World Health Organization, Geneva.

- Controulis, J., Lawrence, A.C. and Brownel, L.A. (1954). The effect of gamma radiation on some pharmaceutical products. *J. Am. Pharm. Assoc.*, A. Wiley company, online publication. (2006) doi:10.1002/jps.3030430202.
- Crucq, A.S., Tilquin, B. and Hickelb, B. (1995). Radical Mechanism of Cephalosporins: a Pulse Radiolysis Study. *Free Radical Bio. Med.*, 18, 5, 841-847.
- Çopur, U. ve Tamer, C. E. (1998). Gıdaların Radyasyonla Muhafazaları. *Gıda Muhafaza*, Ocak, 40-45.
- Desrosiers, M.F. and Simic, M.G. (1988). Post irradiation dosimetry of meat by electron spin resonance spectroscopy of bones. *J. Agric. Food Chem.*, 36, 601-603.
- Dood, N.J.F., Swallow, A.J. and Lea, F.J. (1985). Use of ESR to identify irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.*, 26, 451-453.
- Duling, D.R. (1994). Simulation of multiple isotropic spin trap EPR spectra. *J. Magn. Reson. B*, 104, 105-110.
- Dusaucy, A.C. and Tilquin B. (1991). Selectivity in dehydromerisation of amids: final product analysis from radiolysis in the liquid phase. *Radiat. Phys. Chem.*, 37, 217-220.
- Dziegielewski, J.O. (1975). Gamma-radiation decomposition yields in dehydrated and hydrated aminobenzyl penicilin and basic radiation chemical processes. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 7, 507-518.
- FAO (1983). FAO/WHO Codex Alimentarius Komisyonu (STAN 106-1983).
- FITF Food Irradiation Treatment Facilities Database (FITF) (erişim tarihi: 17.06.2013), <http://nucleus.iaea.org/fitf/Default.aspx>.
- Gibella, M., Crucq, A.S., Tilquin, B., Stocker, D., Lesgards, G. and Raffi, J. (2000). ESR Studies of some irradiated pharmaceuticals. *Radiat. Phys. Chem.*, 58, 69-76.
- Gopal, N.G.S. (1978). Radiation sterilization of pharmaceuticals and polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, 12, 35-50.
- Institute of Food Science and Technology, Information Statement. (2006). The Use of Irradiation for Food Quality and Safety, London.
- Jacobs, G.P. (1985). A review: irradiation sterilization of pharmaceuticals. *Radiat. Phys. Chem.*, 26, 2, 133-142.

- JEC, Joint Expert Committee, FAO/IAEA/WHO. (1980). *Study Group on High-Dose Irradiation (Wholesomeness of Food Irradiated with Doses above 10 kGy)* World Health Organization, Geneva.
- Kayıkcı, M.A. and Tuner, H. (2012). Dosimetric and kinetic investigations of  $\gamma$ -irradiated sodium tartrate dehydrate. *Radiat. Environ. Biophys.*, 51, 61-67.
- Korel, F. ve Orman, S. (2005). Gıda ışınlanması, uygulamaları ve tüketicinin ışınlanmış gıdaya bakış açısı. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 9(2):19-27.
- Korkmaz, M. and Polat. M. (2000). Free radical kinetics of durum wheat. *Radiat. Phys. Chem.*, 58, 169-179.
- Lawrence, J.R. and Skauen D.M. (1967). Effect of  $\gamma$  radiation on selected pharmaceuticals. *J. Pharm. Sci.*, 56, 6.
- Lacriox, M. ve Ouattara, B. (2000). Combined industrial processes with irradiation to assure innocuity and preservation of food products- a review. *Food Res. Int.*, 33, 719-724.
- Lagunas-Solar, M.C. (1995). Radiation processing of foods: an overview of scientific principles and current status. *J. Food Prot.*, 58, 2, 186-192.
- Mathews, R.W. and Sangster, D.F. (1965). Measurement by benzoate radiolytic decarboxylation of relative rate constants for hydroxyl radical reactions. *J. Phys. Chem.*, 69, 1938-1946.
- Miyazaki, T., Arai, J., Kaneko, K., Yamamoto, K., Gibela, M. and Tilquin, B. (1994). Estimation of irradiation dose of radiosterilized antibiotics by ESR: Ampicillin. *J. Pharm. Sci.*, 83, 1643-1644.
- Monk, J.D., Beuchat, L.R. and Doyle, M.P. (1995). Irradiation inactivation of foodborne microorganisms. *J. Food Prot.*, 58(2), 197-208.
- Naki, N. ve Özer, A.Y. (2002). Kozmetik ürünlerde ve kozmetik ürün hammaddelerinde kontaminasyon ve gama radyasyonla sterilizasyon, dekontaminasyon. *H.Ü. Ecz. Fak. Dergisi*, 22, 81-202.
- NIH, (2012). Public Electron Paramagnetic Resonance Software Tools. [online]. (10 Eylül 2012), <http://www.niehs.nih.gov/research/resources/software/tox-pharm/tools/index.cfm>.
- Olguner, G. ve Özer, A.Y. (2000). Radyasyonla sterilizasyon: II. İlaçların radyasyonla sterilizasyonu: *FABAD. J. Pharm. Sci.*, 25, 53-73.
- Olson, D. G. (1998). Irradiation of food. *Food Technol.*, 52, 1, 56-62.

- Onori, S., Pantoloni, M., Fattibene, P., Ciranni Signoretti, E., Valvo, L. and Santucci, M. (1996). ESR identification of irradiated antibiotics: cephalosporins. *Appl. Radiat. Isotopes*, 47, 1569-1572.
- Özer, A.Y. (2003). *Gama radyasyon ve gama radyasyonla sterilizasyon*. H.Ü. Eczacılık Fak., Ecz. Tekn. Bölümü, Radyofarmasi A.D., Ankara.
- Özer, A. Y. (2007). *Gama radyasyonuyla sterilizasyon ve hastane uygulamaları*. H.Ü. Eczacılık Fak., Ecz. Tekn. Bölümü, Radyofarmasi A.D., Ankara.
- Pilbrow, J.R. (1996). ESR Fundamentals. *Appl. Radiat. Isotopes*, 47, 1465-1470.
- Polat, M., Korkmaz, M., Dulkan, B. And Korkmaz, Ö. (1997). Detection of Irradiated Chicken and Dosimetric Properties of Drumstick Bones, *Radiat. Phys. Chem.*, 49, 363-369.
- Polat, M. and Korkmaz, M. (2002). Kinetics of the radicals induced in gamma-irradiated naproxen sodium and apranax. Applicability of ESR technique to monitor radiosterilization of naproxen sodium-containing drugs. *Int. J. Pharmaceut.*, 244, 169-179.
- Poole, C.P. (1967). *Electron spin resonance*, a division of John Wiley, New York.
- Raffi, J.J. (1992). *Electron spin resonance intercomparison studies on irradiated foodstuffs.*, Commission of the European Communities, Luxemburg, Belgium, EUR 13630 EN.
- Ranby, B. and Rabek, J.J.F. (1977). *ESR spectroscopy in polymer research*. Springer – Verlag, Berlin.
- Russell, A.D., Hugo W.B. and Ayliffe G.A.J. (1982). *Principles and practise of disinfection, preservation and sterilization*, Blackwell Scientific Publications, London.
- Sayın, Ü. (2012). Elektron Spin Rezoanans [online]. (10 Temmuz 2013), <http://www.selcukiltek.com/equipment-128-esr-electron-spin-resonance.aspx>.
- Scharmann, A. (1996). Past and present of ESR in radiation applications. *Appl. Radiat. Isotopes*, 47, 1151-1153.
- Topal, Ş. (1988). Işınlama tekniği ve gıda sanayiinde kullanım olanakları. *Gıda*, 13(6), 417-423.
- Tsuji, K., Goetz, J.F. and Vanmeter, W. (1979). Effect of <sup>60</sup>Co Irradiation of Penicilin G. procaine in Veterinary Mastitis Product. *J Pharm. Sci.*, 68, 1075-1080.

- Tuner, H. (2007). Bazı doğal ve sentetik antioksidanların radyasyon duyarlılıklarının elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi ile incelenmesi Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Tuner, H. and Korkmaz, M. (2007). Radiostability of butylated hydroxytoluene (BHT): An ESR study. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 258, 388-394.
- Tuner, H. and Korkmaz, M. (2008a). Effects of Gamma Radiation on Tertiary Butylhydroquinone and its Dosimetric Features. *Z. Naturforsch. A*, 63(3-4), 221-229.
- Tuner, H. and Korkmaz, M. (2008b). Kinetics of the radiation-induced radicalic species in gamma irradiated solid sodium ascorbate. *Radiat. Eff. Defect S.*, 163(2), 95-105.
- Tuner, H. and Korkmaz, M. (2010). Effects of gamma radiation on solid trisodium citrate dihydrate: Radical kinetics, radiosensitivity and dosimetry. *Radiat. Environ. Biophys.*, 49, 723-729.
- Tuner, H. (2011). Radical kinetics and dosimetric features of gamma-irradiated disodium ethylenediaminetetraacetic acid. *Radiat. Phys. Chem.*, 80, 731-735.
- Ünlütürk, A. ve Turantaş, F. (1999). *Genel ilkeler, kontaminasyonun önlenmesi ve mikroorganizmaların uzaklaştırılması.*” Gıda Mikrobiyolojisi, Mangi Tan Basımevi, İzmir, 165-170.
- Varshney, L. and Patel, K.M. (1994). Effects of Ionizing Radiations on a Pharmaceutical Compound, Chloramphenicol. *Radiat. Phys. Chem.*, 43, 471-480.
- Weil, J.,A and Bolton, J.,R. (2007). *Electron Manyetik Resonance – Elementary Theory and Practical Applications*, Second Edition, Published by John Wiley and Sons. Inc. Hoboken, New Jersey.
- Wertz, J.E and Bolton, J.R. (1972). *Electron Spin Resonance – Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw – Hill Book Company, USA.
- WHO. (1994). *Safety and nutritional adequacy of irradiated food*. World Health Organization, Geneva.