



İŞINLAMA TEKNOLOJİSİNİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI ŞUALANMA TEKNOLOJİSİNİN SENAYEDE İŞLETİLMESİ

Düzenleyen / Teşkilatçı

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu • Azerbaycan Milli Elmler Akademiyası

Destekleyen

Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı

Bildiriler Presentations

"THE INDUSTRIAL APPLICATIONS OF IRRADIATION TECHNOLOGY"

Organized by

Turkish Atomic Energy Authority • Azerbaijan National Academy of Science

Supported by

International Atomic Energy Agency

2- 4 Haziran / İyun / June 2003

Bakü, Azerbaycan



Eş Başkanlar-*Nem Sedrler*-Co-chairmen

M. Tomak, Türkiye

M. Kerimov, Azərbaycan

Düzenleyen-*Teşkilatçı*-Organizer

N. Birsen, Türkiye

Bilim Kurulu-*Elmi Komite*-Scientific Committee

N. Çetinkaya, Türkiye

H. B. Halkman, Türkiye

O. Kantoğlu, Türkiye

M. D. Tarklı, Türkiye

A. Caribov, Azərbaycan

I. I. Mustafayev, Azərbaycan

F. Aslanov, Azərbaycan

I. A. Gabulov, Azərbaycan

M. A. Ahmedov, Azərbaycan

UAEA - BAET- IAEA

W. Tatiana Rubio-Cabello,
UAEA

A. Zyball, Almanya

İÇİNDEKİLER

CONTENTS

ONSOZ	11
GIDA İŞINLAMANIN TEKNOLOJİSİNİN PRATİK UYGULAMALARI	1
Doç Dr. Nurcan ÇETİNKAYA	
TEMEL RADYASYON KAVRAMLARI	7
Mehmet Doğan TARAKLI	
GIDA İŞINLAMADA KODEKS GENEL PRENSİPLERİ	15
Doç Dr. Nurcan ÇETİNKAYA	
İŞINLAMANIN PHYTOSANİTARİ AMAÇLI UYGULANMASI	22
Doç Dr. Nurcan ÇETİNKAYA	
İŞINLAMANIN MİKROORGANİZMALAR ÜZERİNE ETKİSİ	32
Dr. Hilal B. D. KALKMAN	
İŞINLAMANIN GIDA BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ	40
Dr. Hilal B. D. HALKMAN	
İŞINLANMIŞ GIDALARIN TEŞHİS METOTLARI	49
Dr. Hilal B. D. HALKMAN	
YÜKSEK DOZ DOZİMETRESİ	54
Mehmet Doğan TARAKLI	
RADYASYON MİKROBİYOLOJİSİ	65
Dr. Hilal B. D. HALKMAN	
RADYASYONUN POLİMERLERE ETKİSİ	73
Ömer KANTOĞLU	
RADYASYONUN MALZEMEYE ETKİSİNİN ÖLÇÜLMESİ VE	85
DEĞERLENDİRİLMESİ	
Ömer KANTOĞLU	

ÖNSÖZ

IŞINLAMA TEKNOLOJİSİNİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI KURSU

Dünya genelindeki büyük oranda hızlı nüfus artışı, çevre korunması ve yeni teknolojilerin geliştirilmesi gibi evrensel sorunları karşımıza çıkarır. Buna bağlı olarak artan gıda ve enerji tüketiminin karşılanması, yaşam standardının yükseltilmesi ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesi kaçınılmaz olmuştur. Bu amaçla radyasyon ve izotopların kullanımıyla bir çok ileri teknolojiler geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi de ışınlama teknolojisidir.

Işınlama teknolojisi, tıbbi malzeme sterilizasyonu ve gıda ışınlamanın ötesinde birçok uygulama alanını içerir ve farklı endüstriyel problemlerin çözümünde önemli bir olanak sunarak ve ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişmesine toplum sağlığı, beslenme, çevre güvenliği gibi birçok alanlarında katkıda bulunur.

Bu eğitim kursu, endüstriyel ışınlama teknolojilerinin uygulamaları konusunda bilgi ve deneyimlerin aktarılmasına yardımcı olacaktır.

ŞUALANMA TEHNOLOJİSİNİN SENAYEDE İŞLETİLMESİ KURSU

Dünya miğyasında büyük nisbetde ehali artımı, etraf mühitin korunması ve yeni teknolojilerin inkişafı kimi dünyevi problemleri karşımıza çıkarır. Bununla elagedar olarak artan gıda ve enerji ihtiyaçlarının temin edilmesi, yaşayış seviyyesinin yükseldilmesi ve etraf mühite zarar vermeyen teknolojilerin inkişafı zaruri olmuştur. Bu meşedle şualanma ve izotoplardan istifade vasitesile bir çok gabagcıl teknolojiler inkişaf etdirilmiştir. Bunlardan biri de şualandırma teknolojisidir.

Şualandırma tehnologiyası, tibbi aletlerin sterilize edilmesi ve gida şualandırmasından elave bir çoh tetbig sahesini ehate edir ve mühtelif senaye problemlerinin hellinde mühüm bir imkan yaradarag ölkenin igtisadi ve sosial inkişafına, cemiyetin sağlamlığı, gidalanması, etraf mühitin tehlikesizliyi kimi bir çoh sahelerine fayda verir.

Bu hazırlıg kursu, şualandırma tehnologiyasının tetbigi baresinde bilik ve tecrübelerin çatdırılmasında yardım edecektir.

THE TRAINING COURSE ON THE INDUSTRIAL APPLICATIONS OF IRRADIATION TECHNOLOGY

The tremendous rate of population growth in the worlwide is a global concern in respect to environmental conservation and sustainable development. In order to meet the increasing consumption of food and energy and rising standard of living, evolutionary technologies which are environmently friendly, are indispensible. In this context, a number of advanced technologies have been brought about by the use of radiation and isotopes. One of these technologies is the irradiation technology.

Irradiation technology, with its many of application areas, besides the medical sterilization and food irradiation, presents an important tool to solve varied industrial problems and provides a substantial contribution for economical and social development of the countries by providing extra benefits on public health, nutrition, environmental safety and export capability. This training course highlights to provide a forum for exchange of information and experience on the industrial applications of irradiation technology for Azerbaijan.

GIDA IŞINLAMANNIN TEKNOLOJİSİNİN PRATİK UYGULAMALARI

Doç Dr. Nurcan ÇETİNKAYA

**TAEK-Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Merkezi, 06983, Saray, Ankara,
TÜRKİYE**

UYGULAMADA İHTİYAÇ DUYULAN GELİŞMELER

Gıda Işınlama konusunda çok fazla araştırma ve geliştirme çalışması yapılmıştır. 30 ülkede ticari gıda ışınlama yapılmakta bu ülkelerin 6'sında en az bir ticari ışınlama yapan kapasitesi yüksek tesis bulunmaktadır. Bununla birlikte ışınlanan toplam gıda miktarı oldukça azdır.

Gelişmesini tamamlanmış bir teknoloji olarak dikkate alınabilir fakat halen önemli sosyoekonomik faydalarından tüm dünya ülkelerinde yararlanılmamıştır.

Birinci derece duyulan ihtiyaç, gıda ve diğer tarımsal ürünlerin sağlık (sanitary) ve bitkisel ürün sağlığı (fitosanitary) açısından ışınlanması; gelecek 10-20 yılda, ülkelere, endüstriye, ve tüketicilere getireceği faydalarının tanımlanmasıdır. Eğer ki ülke için bu faydalar önemli ise, gıda ışınlamanın potansiyel sosyo-ekonomik yararlarının gerçekleştirilmesi yollarını belirlemek için stratejiler geliştirmeye ihtiyaç vardır.

İkinci önemli ihtiyaç duyulan gelişme; pazar oluşturulmasıdır. Teknolojinin kabulü pazarlamada eksiktir ve halen yasal çerçevede teknoloji tam olarak anlaşılammıştır. Bunun en önemli nedeni ihracat-ithalatla uğraşanlarla işbirliği yapılmamış olmasıdır. Ticaretle uğraşanlarla işbirliği yapılp teknolojinin faydaları anlatılmalıdır.

GIDA IŞINLAMA NEDEN ÖNEMLİDİR

Işınlamanın potansiyel faydaları; gıdaların tüketim sürelerinin gıdaları koruyarak uzatılması temel ilke olduğuna göre, ışınlama filizlenmeyi önlemede, olgunlaşmayı geciktirmede böceklenme ve mikrobiyal bozulmanın azaltılmasında etkin bir teknolojidir. Işınlamanın koruyucu etkileri özel durumlarda önemli bir yere sahiptir. Örneğin, ışınlama hububat ve tahıl ürünlerini böcekler tarafından tahribatı azaltabilir hem de kök ve yumru gıdalar olan patates soğan ve sarımsağın bulunabilirliğini artırır.

Işınlamanın patojen mikroorganizmaları parçalama (sanitari etkileri) ve zararlı böcekleri sterilize etme (fitosanitari etkileri) özelliği gelecek için büyük önemi olan konulardır. FAO, gıdaların iyileştirilmiş sağlık koşulları, gıdanın bulunabilirliği ve güvenliği açısından ışınlama uygulaması faydalı bir etki olarak tanımaktadır.

SAĞLIK AÇISINDAN DEĞERLENDİRME

Günümüzde gıda güvenliği uluslararası organizasyonların önem verdiği odak noktası haline gelmiştir. Bunun nedeni gıda kaynaklı patojenlerden dolayı insanların hastalanmaları ve de enfeksiyon hastalıklarının daha iyi kontrol edilmesinin kaçınılmaz olduğudur. Amerika'da bir milyon nüfusta bir yılda gıda kaynaklı patojenlerden dolayı 300.000 hastalık vakası ve 18 ölüm olmuştur. Yıllık tıbbi tedavi giderleri üretkenlik kaybı değişkendir ama hesaplamalara göre 6.6-37.1 milyar dolardır. Yaklaşık hastalıkların üçte biri ve ölümlerin birçoğu bakteri ve parazit kaynaklıdır ve bu durum ışınlama ile önlenabilir. Almanya'da da benzer tablo mevcuttur. WHO, gıda kaynaklı patojenleri hastalık yapması ve dolayısıyla ekonomik aktivitenin azalmasına neden olan bir tehdit olarak dikkate almaktadır.

Ülkemizde olduğu gibi birçok gelişmekte olan ülkelere ait istatistik bilgi eksikliği vardır. Fakat onlarda da gıda güvenliği ile ilgili problemler bilinmektedir.

IŞINLAMANIN FİTOSANİTARİ ETKİLERİ

Ülkeler tarımsal ürünlerini böceklerden korumanın ekonomik önemini çok uzun zamandır görmektedir. Böceklerin eradikasyonu bazı ülkelerde zorunlu tutulmuş ve çok yüksek maliyetli programlar uygulanmıştır.

Tarımsal ürünleri (kesilmiş çiçekler dahil) böceklenmeye karşı korunmak için ışınlama bitki karantina amaçlı etkinliği açısından birkaç bölgesel bitki koruma organizasyonu, örneğin Kuzey Amerika Bitki Koruma Organizasyonu ve Asya Pasifik ve Latin Amerika'da eşdeğeri organizasyonlar, tarafından tanınmıştır. Bu organizasyonlar ışınlamanın kullanımı için protokol ve standartlar oluşturmuşlardır. Ozon tabakasını korumak amacıyla 1987'de Montreal Protokolü hazırlanmıştır. Böceklenmenin önlenmesinde çok fazla kullanılan kimyasal madde metil bromür (MB), ozon tabakasını delici özelliği tespit edildiğinden protokolden en çok etkilenen uygulama olmuştur. Protokol karantina amaçlı MB kullanımını hali hazırda hariç tutmuştur. Toprak sterilizasyonu amacıyla çok miktarda MB kullanıldığından yasaklamayı bu alana getirmektedir. Bununla birlikte MB kullanımında artış yapılamaz ve üretiminin gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler için üretimde belli bir azalışla hazırlanan takvime göre son tarih 2005'tir. Bu takvimin uygulanmasıyla MB'ün gıdalarda karantina amaçlı kullanımı ekonomik olmayacak, bulunmasında güçlük çekilecek ve hasat sonrası kullanımını da yüksek fiyatı engelleyecektir.

TİCARETTE ÖNEMİ

Ürünlerini satan ülkeler alıcı ülkelerin sanitari ve fitosanitari gereksinimleri içeren karantina şartlarını yerine getirmek zorundadır. Bu şartlar gün geçtikçe gıda güvenliği ve sağlığı açısından daha kesin ve yapıcı hale gelmektedir.

Gelişmekte olan ülkelerin birçoğu gıda ihracatı yaptıklarından güvenlik standartlarını artırmak zorunluluğundadır veya alıcı olan gelişmiş ülkelerin standartlarına göre gıda güvenlik seviyesi oluşturmalarıdır.

ALTERNATİF TEKNOLOJİLER SANİTARİ AMAÇLI KULLANILANLAR

Gıdalarda patojenlerin miktarını azaltmak için mevcut birkaç metot vardır. Pastörizasyon sıvı gıdalara uygulanan, iyi bilinen ve kabul görmüş bir teknolojidir. Konserve yapımı, nem oranı veya su içeriği yüksek olan gıdalara yoğun ısı ile uygulanan bir metottur. Yüksek basınç, ohmik ısıtma, pulsed elektrik alan ve yüksek yoğunluklu ışık içeren metotlar teknoloji geliştirme aşamalarıdır.

FİTOSANİTARİ AMAÇLI KULLANILANLAR

MB fumigasyon en çok kullanılan metot olmakla birlikte son kullanım tarihi belirlenmiş ve kaldırılacak bir uygulamadır. Işınlamanın haricinde MB'e alternatif kullanılmaya başlanan fiziksel metotlar kontrollü atmosfer, soğuk depolama ve ısı uygulamasıdır.

İŞINLAMANIN AVANTAJLARI

Bütün proseslerin avantaj ve dezavantajları vardır ve hiç biri tüm gıdalara uygun değildir. Işınlamanın ortaya çıkan önemli avantajları:

- Hem insan sağlığı hem de bitki ürün sağlığı yönünden üstünlüğü ile eşsiz bir teknolojidir.
- Çok geniş spektrumlu etkisi olan ve hiçbir mikroorganizmanın direnç geliştiremediği bir metottur.
- Gıdanın tüketim süresini uzatır.
- Gıdaların duyuusal tüketim özelliklerini değiştirmez.
- Duyusal analizleri en çok yapılmış ve bu konuda çok fazla verisi bulunan metottur.
- WHO tarafından güvenlik ve sağlık yönünden tavsiye edilen ve desteklenen bir teknolojidir.

Diğer Avantajları:

- Ticari olarak uygulamada deneyimler vardır.
- Son paketlenmiş ürüne uygulanır.

- Kimyasal kalıntı sorunu yoktur.
- Uygulama sonrası bekleme süresi gerekmez.
- Nispeten işleme maliyeti ucuzdur.
- Mikrobiyal duyarlılığı konusunda çok fazla araştırma ve uygulama sonuçları bulunmaktadır. Bu da risk yönetim modellerinde kullanılabilir.

Teknolojinin Önündeki Engeller:

- Yatırım maliyeti nispeten yüksektir. (4-12 milyon USD)
- Gıdalarda oksitleyici etkenlerin artması sonucu oksitlenmeye neden olabilir.
- Bazı grupların, radyolitik ürünlerin toksik etkisi olacağı endişesi
- Sıklıkla Nükleer Teknolojiye halkın ve endüstrinin negatif bakışı .
- Işınlama ile kötü hijyen şartlarının maskeleneceği ön yargısı.
- Işınlanmış ürünün etkilenmesi zorluğu (ışınlanma ile yarışan diğer kimyasal uygulamalarda karşılaştırıldığında tek etkilenme zorunluluğu olan)

Işınlamanın maliyeti toplam hacim, uygulama amacı, kaynak tipi ve yöresel faktörlere bağlı değişim gösterir. Genel olarak, düşük doz uygulaması 10 USD/ton, yüksek doz uygulaması 100 USD/ton civarındadır. Yeni bir teknolojinin uygulamaya konulmasında karşılaştırılmalı maliyet analizi yapılmalıdır.

Avusturalya da Işınlama ve etilen oksit sterilizasyonu için maliyet hesabı yapan bir firmanın sonuçlarına göre ışınlama % 12 – 15 daha ucuzdur.

Bazı fitosanitari uygulama maliyetleri:

- 250 USD / ton Sıcak Su Uygulama Metodu.
- 46-600 USD/ton Soğuk Uygulama Metodu
- 50-600 USD/ton Kontrollü Atmosfer Uygulaması
- 25 –50 USD/ton Işınlama

Sonuç olarak, ışınlama diğer alternatiflerine göre eşsiz avantajlara sahiptir.

MEVCUT YASAL DURUM ULUSAL YÖNETMELİKLER

50 ülke en az bir ışınlanmış gıda tüketimini şartlı veya şartsız onaylamıştır. Işınlanması yasal olarak kabul edilmiş bir çok gıda ülkelere göre tek tek veya sınıflandırılarak onaylanmıştır bu sayı 40 gıda çeşidinden fazladır.Genel olarak kabul edilenler bitkisel çay, baharatlar, soğan, sarımsak, patates, tavuk eti, deniz ürünleri ve çeşitli meyve ve sebzeler.

2000 yıl başından itibaren önemli yasal onaylar:

- Avusturalya : Bitkisel çay, baharat ve bitkisel infüzyon
- Brezilya:Her çeşit gıda
- EU: Aromatik kuru otlar, baharat ve mevsimsel sebzeler
- Hindistan: Balık-taze dondurulmuş ve kurutulmuş baklagiller, taze veya dondurulmuş karides.
- Yeni Zellenda: Bitkisel çaylar, baharat ve bitkisel infüzyon
- USA: Filizlenmeyi önlemek için tohumlar ,yumurta

AB listesinin ot çaylar ve baharatlar dışında ışınlanmaya izin vereceği listenin tamamlanması bir süre ertelenmiş görünmektedir. Liste tamamlanmaya kadar, her ülke kendi bireysel izin verdiği veya yasakladığı gıdalarla devam etmektedir. Bu durum özellikle gelişmekte olan ülkeler diğer ülkelerin uygulama alanını zayıflatmaktadır. AB'ye dondurulmuş deniz ürünleri, kuru meyve ve kabuklu yemişlerin ihracatını devam ettirmek veya artırmak istemektedir. İngiltere, ABD, Meksika, Şili, Türkiye ve Çin gıda gruplarına göre ışınlamaya onay vermiştir. Brezilya iyi işleme uygulamasının (GMP) bir parçası olarak her gıda her dozda ışınlanabilir olarak kabul etmiştir.

Anahtar yasal kavram farklı ulusal otoritelerin, genellikle tarım, sağlık ve enerji/nükleer yönetmelikleri ile birlikte ele alınarak koordinasyonudur.

ULUSLAR ARASI ANLAŞMALAR

Dünya Ticaret Örgütü (WTO) Anlaşmaları Gıda ve Tarımsal ürünlerin ticareti bütün WTO Anlaşmaları içinde iki ana anlaşmadan etkilenebilir. Bu ana iki anlaşma Ticarete Teknik Sınırlamalar (TBT) ve Sanitari ve Fitosanitari (SPS) anlaşmalarıdır. SPS anlaşması insan sağlığı, hayvan bitki ömrünü özel amaçlı koruma ile ilgili her türlü tedbiri dikkate almaktadır. SPS anlaşması ilgili uluslar arası standartlar, klavuzlar ve uzman kuruluşların tavsiyelerini tanımaktadır.

Tanınan Uzman Kuruluşlar:

- Kodeks Alimentoris Komisyonu (gıda güvenliği standartları için)
- Uluslararası Bitki Koruma Antlaşması (bitki hayvan güvenliği ve sağlığı)
- Uluslararası Epizootik Dairesi (hayvan güvenliği ve sağlığı)

SPS anlaşması ile oluşturulmuş gerekli koruma seviyesini başarmada farklı tedbirlerin eşdeğeri prensibi önemlidir. Işınlama sanitari ve fitosanitari etkisinden dolayı diğer alternatif metotlara göre üstün bir özelliğe sahiptir. MB fumigasyonunun kaldırılacağı fitosanitari alanda ışınlama ön plana çıkmaktadır. Eş değerliliğin tanınması için koşullara ilaveten SPS anlaşması diğer önemli prensipler için gerekli hazırlık çalışmalarını yapar. Bu durum ışınlamanın özellikle ulusal uygulama prensipleri ile ilgilidir.

KODEKS

Işınlanmış gıdalar için Kodeks Genel Standardı (STAN 106-1983), ortalama 10 kGy'ye kadar absorblama dozunda ışınlama yapıldığı zaman her gıdanın güvenli olacağını tavsiye etmesi bu alanda bir dönüm noktasıdır. Bununla birlikte, standardın bölgesel yönetmeliklere ve teknolojinin kabulüne etkisi o tarihte tahmin edilenden az olmuştur. Işınlanmış gıdaların Kodeks Genel Standardının (STAN 106-1983), revizyonu için hazırlanıp önerilen taslak Kodeks Alimentarius Komisyonundadır. Revizyonda en önemli değişiklik önerisi 10 kGy maksimum doz limitinin kaldırılmasıdır.

FAO/IAEA/WHO-1997 Çalışma grubu 10 kGy maksimum doz limiti yerine “İstenilen teknolojik amaca ulaşmak için uygun dozla ışınlanan gıda tüketim için güvenlidir ve besin değeri yönünden yeterlidir” ifadesini önermiştir.

Paketlenmiş Gıdaların Etiketlenmesi Kodeks Genel Standardı bulunmaktadır. Standarda göre ışınlanan gıdaların, gıda bileşenlerinin ve her bir gıda bileşeni ham madde iken ışınlanarak gıdaya eklenmişse etiketlenme zorunluluğu vardır.

Gıdaların İthalat/İhracat Kontrolü ve Sertifikasyonu için Prensipler ve Klavuzu içeren Kodeks dökümanı uluslararası ticarete kullanılmak için hazırlanmıştır.

ULUSLARARASI BİTKİ KORUMA ANTLAŞMASI (IPPC)

Mevcut yasal durum, özellikle uluslararası düzeyde ışınlamanın fitosanitari amaçla kullanılması için IPPC uluslararası standardını hazırlamıştır. Hazırlanan taslak üye ülkelerin onayından geçmiştir ve 2003 yılı içinde yayınlanacaktır.

TEMEL RADYASYON KAVRAMLARI

Mehmet Doğan TARAKLI

TAEK Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi

Istanbul yolu 30.km. Kazan/Ankara

TEMEL RADYASYON KAVRAMLARI

Radyoaktif Atom

Bütün maddeler elementlerden, elementlerde atomlardan oluşur. Atom, **proton** ve **nötronlardan** oluşan bir çekirdek ve çekirdek etrafında dairesel ve eliptik yörüngeler de dolaşan **elektronlardan** meydana gelir. Elektronlar negatif bir yük taşırlar, bu negatif yüke karşılık olarak protonlar pozitif yüklüdür, nötronlarsa elektriksel olarak yüksüz parçacıklardır. Normal bir atomda yörüngedeki her bir atoma karşılık çekirdekte bir proton bulunduğu için; atom elektriksel olarak yüksüzdür.

Herhangi bir elementin atomik yapısı AX_Z ,

A: Kütle numarası olarak adlandırılır ve çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayılarının toplamıdır. A-Z atomun nötron sayısına eşittir. Bir element farklı nötron sayılarına sahipken kimyasal olarak aynı elementtir.

X: elementin kimyasal sembolü.

Z: Atom numarası çekirdekte bulunan protonların sayısını tanımlar. Atom numarası bir elementin kimyasal kimliğini belirler.

Protonlardan ve nötronlardan oluşmuş her bir çekirdek oluşumu **nüklid** olarak adlandırılır. Aynı proton sayılarına sahip nüklidler **izotop**lardır.

Bazı nüklidler kararsız veya “radyoaktif” nüklidler olarak anılır. Radyoaktivite kararsız çekirdeğin kendi kendine radyasyon yayarak başka bir çekirdeğe dönüşmesi olarak tanımlanır. Çekirdeğin kararlılığı nötron proton oranı ile ilgilidir. Düşük atom numaralı elementler, hemen hemen birbirine eşit sayıda nötron ve proton sayılarına sahiptir ve buda kararlı olmalarını sağlar. Herhangi bir nüklid bu orandan saparsa çekirdekte daha kararlı bir yapıyı oluşturacak değişiklikler meydana gelir. Kararlılık oluşumu beş ayrı radyoaktif bozunum modeli ile meydana gelir.

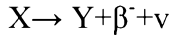
RADYOAKTİF BOZUNUM MODELLERİ

BETA BOZUNUMU

Nötron proton oranı çok yüksek olduğu durumlarda bir nötron protona ve elektrona dönüşür ve çekirdekten elektron salınır. Salınan elektron beta parçacığı olarak adlandırılır. Beta parçacıkları tek bir bütün enerji ile değil bir enerji spektrumu ile salınırlar. Böylece her bir bozunumun toplam enerjisi beta parçacığı ve nötrino arasında bölünür. Nötrino, kütsüz ve yüksüz bir parçacıktır ve salınan enerjinin bir bölümünü taşır. Nötrino, yüksüz ve kütsüz olduğu için çevresinde bulunan maddelere küçük miktarda enerji kaybederek hareketine devam eder ve biyolojik bir hasara neden olmaz.

Beta parçacığı ile salınan enerji karakteristiktir ve tanımlama amaçlı çalışmalarda kullanılır.

Beta bozunumunun genellenmiş eşitliği:



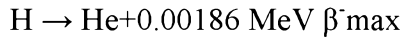
X=orijinal atom

Y =yeni atom

β^- =beta parçacığı(elektron)

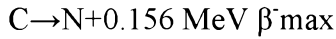
ν = nötrino

Örnek:



MeV= 1 milyon elektron volt
 β^-_{max} = maksimum beta enerjisi

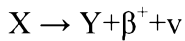
parçacığı



POZİTRON BOZUNUMU

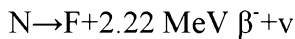
Nötron proton oranının çok düşük olduğu durumlarda, bir proton nötrona dönüşür ve çekirdek pozitif yüküklü bir beta parçacığı (pozitron) yayar. Pozitron, tam bir elektron gibi davranır. Ancak eğer bir serbest elektron ile temas ederse iki parçacık birleşir yok olurlar.

Pozitron bozunumunun genellenmiş eşitliği:



β^+ = pozitron (pozitif elektron)

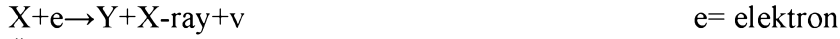
Örnek:



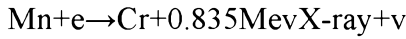
ELEKTRON YAKALANMASI

Yörünge elektronlarından bir tanesi çekirdek tarafından yakalanır ve bir proton ile birleşerek nötron oluşur. Positron salınmasında olduğu gibi nötron proton oranının düşük olduğu durumlarda positron bozunumunun oluşması için gerekli enerjinin olmadığı zamanlarda meydana gelir.

Elektron bozunumunun genellenmiş eşitliği:



Örnek:



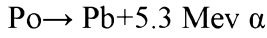
ALFA BOZUNUMU

Alfa bozunumu atom numarası 82'den büyük nüklidler de meydana gelir. Bu ağır nüklidlerin kararlı bir nötron proton konfigürasyonu yoktur ve 2 proton ve 2 nötron yayarlar. Daha hafif ve daha kararlı bir elemente dönüşmek için genellikle bir seri alfa bozunumu meydana gelir. Yayılan enerji tek bir toplam enerjidir.

Alfa bozunumunun genellenmiş eşitliği:



Örnek:



NÜKLEER GEÇİŞ - GAMA IŞINI YAYILIMI

Bir parçacığın eksite olmuş bir çekirdeğin bir parçacık yayması sonucu gama ışınları yayılır. Gama ışınları bir bozunum sonrası eksite olmuş bir çekirdeğin fazla enerjisini taşırlar. Gama ışınları çeşitli enerji seviyelerine sahiptir. Her bir nüklid için farklı gama enerjileri yayılır ve tanımlama işlemleri için kullanılabilir.

RADYOAKTİF BOZUNUM EŞİTLİĞİ

Herhangi bir radyoaktif nüklid, belli bir oranda parçalanır veya bozunur. Bu olay orijinal atom sayısına ve bozunum sabiti (λ) ile bağlantılıdır.

$$dN/dt = -\lambda N$$

ve eşitliğin her iki tarafının $t=0$ (t_0) anından herhangi bir t zamanına kadar integralinin alınması sonucu;

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \text{ olarak bulunur}$$

$$N_0 = t_0 \text{ anındaki atom sayısı}$$

$$N_t = t \text{ anındaki atom sayısı}$$

Bu eşitlikten yararlanarak orijinal atom sayısının yarısının bozunduğunu varsayarak,

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$$

$$\lambda = 0.693 / T_{1/2}$$

Bozunum sabiti herhangi bir radyoaktif nüklidin yarı ömründen hesaplanabilir.

RADYOAKTİVİTE BİRİMLERİ

Herhangi bir zamandaki atom sayısı,

$$A = \lambda N$$

A, aktivite birim zamanda bozulan atom sayısıdır. Aktivite bir örnek içindeki radyoaktif maddenin miktarını belirler. Aktivitenin özel birimi Curie,

$$\begin{aligned} 1 \text{ Curie} &= 3.7 \times 10^{10} \text{ parçalanma / saniye (DPS)} \\ &= 3.7 \times 10^{10} \text{ becquerels} \end{aligned}$$

SI birim sistemi 'Becquerel'li saniyedeki parçalanma sayısı olarak tanımlamıştır.

RADYASYONUN MADDE İLE ETKİLEŞİMİ

Radyasyon madde ile ya saçılma yada soğrulma şeklinde etkileşir. Radyasyonun soğurulması bizi ilgilendiren etkileşimdir.

- Vücut dokuları tarafından soğurulması biyolojik hasarlara neden olabilir.
- Soğurma radyasyonun deteksiyonunun temelini oluşturur.
- Soğurulmanın derecesi uygun zırlama yapılmasının temel bir faktörüdür.

Yayılan radyasyondan maddeye enerji transferi iki esas yolla olur: İyonizasyon ve eksidasyon.

İyonizasyon: Atomdan bir elektron kopararak atomu pozitif yüklü hale getirir.
Eksidasyon: Atomik sisteme enerji yüklemesi sonucu atomu en alt enerji seviyesinden daha yukarılardaki enerji seviyelerine yükseltir.

Radyasyon iki grupta sınıflandırılabilir:

- Parçacık radyasyonu (yükü parçacıklar), alfa ve beta parçacıkları gibi, veya
- Elektromanyetik radyasyon, X ve gama ışınları gibi.

YÜKLÜ PARÇACIKLAR İLE ETKİLEŞİM

Bütün atomlar normalde elektriksel olarak yüksüzdür. Bir parçacık yörüngedeki elektrona çarptığında elektronu iter ve iyon çifti oluşur. Ayrılan

elektron atomun toplam negatif elektriksel yükünü bir azalttığı için atom pozitif yüklü olur. İyon çifti pozitif yüklü atom ve negatif yüklü elektrondan oluşur.

Bu tür iyon çifti oluşturma kapasitesine sahip parçacıklara iyonlaştırıcı radyasyon adı verilir.

Farklı tipteki parçacıkların iyonlaştırma güçlerini karşılaştırmak için "spesifik iyonizasyon" tanımı kullanılır.

Spesifik iyonizasyon= oluşan iyon sayısı/yol(cm)

Spesifik iyonizasyon, yüklü parçacığın hızına ve soğurucu materyalin yoğunluğuna bağlıdır.

ALFA PARÇACIKLARI

Alfa parçacığı yörünge elektronlarından arınmış bir Helyum çekirdeğidir. Radyoaktif atomun çekirdeğinden ışık hızının 1/20 si kadar bir hızla ve 4 ile 9 MeV'lik enerji ile yayılırlar. Alfa parçacıkları madde içinde pozitif yüklü çekirdek tarafından itilir ve negatif yüklü elektron tarafından çekilirler. Alfa parçacıkları, hareket ettikleri yol boyunca iç yörünge elektronlarını dış yörüngelere çekerek eksidasyona neden olurlar. İyon çifti oluşmaz ancak, enerjilerini atoma transfer ederler. Transfer edilen enerji, daha içerdeki yörüngeye düşmesi sonucu floresana veya düşük enerjili X-ışımına dönüşür.

Büyük kütlesi, yüksek elektrik yükü ve düşük hızından dolayı spesifik iyonizasyonu yüksektir. Kat ettiği yol kısa olmasına rağmen çok iyon çifti oluşturur. Enerjisini çok kısa mesafede kaybettiği için, en yüksek enerjili alfa parçacığı bile birkaç santimetre içinde enerjisinin tamamını kaybeder, insanlar için dış ışınlama riski yoktur. Bunun yanı sıra vücut içersinde temas ettiği organlar için tehlikelidir ve vücut içine alınması engellenmelidir.

BETA PARÇACIKLARI

Beta parçacıkları, alfa parçacıklarında olduğu gibi enerjilerini iyonizasyon ve eksidasyon yolu ile kaybederler. Kütlelerinin küçük olması (1/7300 alfa parçacığı kütlesi) ve daha düşük elektriksel yükleri (1/2 alfa) nedeni ile daha sık aralıklarla etkileşirler. Yani santimetre başına daha az iyon oluştururlar fakat daha uzun yol kat ederler. Beta parçacığının menzili parçacığın enerjisine ve materyalin kompozisyonuna bağlıdır.

Beta parçacıkları çekirdeğe yaklaştıkça firenleme yapar (Bremsstrahlung) ve X-ışını yayarak enerjilerini kaybeder. Elektriksel etkileşimden dolayı çekirdek tarafından itilen beta parçacıkları orijinal yollarından saparak yada tamamen durdurularak değişik enerji seviyelerinde X-ışını yayarlar. Firenleme oluşumu

yüksek atom numaralı soğurucularda arttığı için beta radyasyonunun zırlamakta düşük atom numaralı materyaller (alüminyum, plastik gibi) kullanılır.

Beta parçacıklarının insan derisini aşması için 70 keV'den büyük bir enerjiye ihtiyacı vardır bu nedenle dış ışınlamalar tehlikeli olabilir. İç ışınlamalar düşük spesifik iyonizasyon nedeni ile alfa parçacıkları kadar tehlikeli değildir.

X-IŞINLARI ve GAMA IŞINLARI İLE ETKİLEŞİM

Radyasyon korunması açısından X ve gama ışınları orijinleri dışında birbiri ile denk özellikte radyasyonlardır. Gama ışınları çekirdekten yayılırken X -ışınları dış yörüngedeki elektronun daha iç yörüngeye dönüşü sırasında yayılır. X-ışınının enerjisi elektron enerji seviyelerinin farkına hemen hemen eşittir.

X ve γ ışınları yüksüzdür dolayısı ile elektrostatik güçlerle etkileşmezler. Ancak, enerjilerini yüklü parçacıklara (elektron) aktarırlar. Bu aktarma işlemi üç temel etkileşimle olur:

- Foto elektrik etki
- Compton saçılması
- Çift oluşumu

FOTO ELEKTRİK ETKİ

X veya γ ışını enerjilerinin tamamını iç kabuktaki elektrona transfer eder ve elektron kabukta bir boşluk oluşturarak atomu terk eder. Bu boşluk bir eksidasyon enerjisi oluşturur ki buda foto elektronun bağ enerjisine eşittir. Elektronun (foto elektron) kinetik enerjisi X veya γ ışınının foton enerjisi ile foto elektronun bağ enerjisinin farkına eşittir. X veya γ fotonlarının enerjisi elektrona bu kabuktan sökmeye yetmezse reaksiyon gerçekleşmez. Eskite olan atom X-ışını yada floresan ışık yayarak temel enerji seviyesine geri döner.

COMPTON SAÇILMASI

Foton enerjilerinin bağ enerjisinden yüksek olduğu durumlarda gama fotonu elektron ile elastik çarpışma yapar ve saçılır. Elektron, gama fotonuna göre serbest bir elektron olarak gözüktür. Gama fotonu enerjisinin bir bölümünü elektrona aktarır ve bu enerji elektronun çevresinde derhal soğurulur. Toplam enerji gama fotonunun çarpışma öncesi enerjisine eşittir.

ÇİFT OLUŞUMU

Yüksek enerjili gama fotonları enerjilerini çift oluşumu ile transfer ederler. Yüksek enerjili bir X veya gama ışını çekirdeğe yakın geçerken aniden kaybolur ve elektro-pozitron çifti belirir. Bu etkileşim çekirdeğin çok yakınında gerçekleşir ve momentum korunur. İki parçacığın oluşumu gelen foton enerjisi ile olduğu için

prosesin gerçekleşmesi için X veya gama fotonunun enerjisinin 1.02 MeV'dan büyük olması gerekir.

Oluşan pozitron yavaşlar ve bir elektron ile birleşerek yok olurken, 0.51 MeV enerjiye sahip iki proton oluşturur

RADYASYON DOZ BİRİMLERİ

Radyasyon dört temel birimle ölçülür:

Gray (Gy): (SI birimi) 1 kilogramlık kütle tarafından soğurulan 1 Joule'lük radyasyon enerjisi miktarıdır.

1 Gy= 1Joule/kilogram

RAD (radiation absorbed dose) her hangi bir ortam tarafında soğurulan enerjinin ölçümüdür.

1 rad = 100 ergs/gram

REM (radiation equivalent man) rad cinsinden soğurulan dozun uygun kalite faktörleri ile çarpımı olarak tanımlanan bir doz eşdeğeri birimidir. Kalite Faktörü soğurulmuş doz ve radyasyon çeşitlerinin farklı kabiliyetlerini göz önüne alarak bniyolojik yapıda oluşturduğu eşdeğer dozu üretmek için kullanılır.

Sievert (Sv):(SI birimi) Doz eşdeğeri birimidir. Gray cinsinden hesap edilen soğurulmuş dozun kalite faktörü ile çarpımıdır.

Kalite Faktörleri

<u>Radyasyon</u>	<u>Faktör</u>	<u>eşdeğeri</u>
X, beta	1	1
Nötronlar (enerjisi bilinmeyen)	10	0.1
Alfa	20	0.05
Yüksek enerjili fotonlar	10	0.1

RADYASYON ÖLÇÜM ENSTRÜMANLARI

PORTATİF ÖLÇÜM CİHAZLARI

Temel prensibi, gaz dolu detektör içinde iyonizasyon oluşması temeline dayanır. Radyasyon iyon çiftleri oluşturur ve bu iyon çiftleri bir elektrik alanından geçerken bir elektrik sinyali oluşturmak üzere toplanır. Bu sinyal bir akım yada bir puls olarak radyasyonun varlığını veya miktarının belirlemek için kullanılır. Bir çok detektör tipi vardır her biri bu temel prensiple çalışır. İyon odası ve Geiger sayacı iki esas radyasyon ölçüm enstrümanıdır.

İYON ODASI

İyonize radyasyonun doz hızının m^r/saat veya r/saat cinsinden için tasarlanmıştır. Detektör genellikle silindir şeklindedir ve hava ile doldurulmuştur. Radyasyon detektör içindeki hava ile etkileştiğinde iyon çiftleri oluşur ve toplanan iyon çiftleri küçük bir akım oluşturur. Hava içinde iyonize olan bu yükler ve oluşan iyonize akım doz hızını belirtir.

GEİGER-MULLER SAYACI

GM detektörü 'Q-gazı' (%98 Helyum ve %1.3 bütan ile dolu bir tüpten oluşur. İyon odalarında olduğu gibi, oluşan bir çok reaksiyon sonrası meydana gelen ortalama akımı ölçmek yerine, detektör her bir etkileşimi kaydeder. Yani, tek bir iyonlaştırıcı olay GM tüp tarafından puls yada sayım üretir. Prosesi başlatan orijinal iyon çiftlerinin sayısını dahi göz önüne almayarak bütün pulsları aynı büyüklükte üretir. Dolayısıyla GM sayacı radyasyon tiplerini veya enerjilerini ayırt edemez. Bu nedenle GM sayaçlarının çoğu dakika başına sayma (CPM) olarak kalibre edilir. GM sayaçları esas olarak, radyoaktif materyalin varlığını detekte etmekte kullanılır.

GIDA IŞINLAMADA KODEKS GENEL PRENSİPLERİ

Doç Dr. Nurcan ÇETİNKAYA

TAEK-Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Merkezi, 06983, Saray, Ankara,
TÜRKİYE

Gıda Işınlama

Gıda maddesinin gama ve X-ışınları veya hızlandırılmış elektron demetleri kullanılarak istenilen teknolojik amaca ve yöntemine uygun olarak, yeterli bir dozda ışınlanmasıdır.

Gıda Işınlamanın Amaçları

- Gıda kaynaklı patojenlerin kontrolü,
- Mikrobiyel yükün azaltılması,
- Böceklenmenin önlenmesi,
- Olgunlaşma süresinin kontrolü veya takip eden işlemlerde istenen değişiklikleri sağlanması,
- Raf ömrünün uzatılması...

Bazı Temel Kurallar

- Gıdalar sadece teknolojik bir ihtiyaç olduğu zaman veya gıda hijyenini sağlamak için ışınlanmalıdır. Bozulmuş gıdalar insan tüketimine sunulmak üzere ışınlanamaz.
- Hasat veya üretim sonrası gerçekleştirilen işlemler, depolama ve taşıma koşulları gıda hijyeni konusundaki *Codex Genel Standardını*, her bir ürün için için geçerli olan mevcut yasal gerekleri sağlamak zorundadır.
- Gıda ışınlama *İyi Üretim Uygulamasının (İÜU)* yerini tutmak için kullanılamaz. Gıda kalitesi: *Uygulanan ışınlama dozu teknolojik ve halk sağlığı amaçlarını karşılamalı ve İyi Işınlama Prosesi Uygulamasına (İİPU) uygun olmalıdır.*

Ambalajlama: Işınlama sonrası ortaya çıkması muhtemel kontaminasyon ve böceklenmeyi önlemek için ürünlerin ışınlama öncesi ambalajlı olması gerekir.

- Yığın halinde ışınlanacak ürünler için ise HACCP kuralları izlenerek yeniden kontaminasyon ve böceklenme önlenmelidir.
- Işınlanacak gıda ambalajlarının şekil ve büyüklükleri, *ürün taşıma sistemi ve ışınlama kaynağının tipi* gibi ışınlama tesisinin çalışma özelliklerini belirler.
- Gıda ışınlama işleminde kullanılacak ambalajlar gerekli hijyen ve kalite özelliklerini taşımalıdır.

Işınlama Tesisleri: Gıda ışınlama tesisi, gıdanın uygun bir ışın kaynağıyla güvenli bir şekilde ışınlanması için tasarlanmış ve lisanslanarak tescil edilmiş kaynak, donanım ve çalışma sistemlerini içeren bina ve ekleridir. Co-60, Cs-137, X-ışını veya elektron demeti kaynaklarından birini kullanan gıda ışınlama tesislerinin bu işin gerektirdiği teknolojik donanımla, radyasyon güvenliği ve hijyenik koşullara uygun olarak inşa edilmiş olması gerekir.

Tesis Dizaynı

Işın kaynağı,

- Taşıma araçlarının yükleme ve boşaltma yapabilmesi için gerekli yapısal kolaylıklar,
- Işınlanmış ve ışınlanmamış ürünlerin depolanabilmesi için gerekli spesifik sıcaklık koşulları,
- Işınlanmış ve ışınlanmamış ürünlerin karışmasını önlemek için ayrı depolama alanları,
- Çalışan personel için uygun çalışma ortamı ve yaşama alanı...

Işınlama İçin Kaynak Seçimi: Radyasyon kaynağının seçimi kritik bir konudur. Kaynak seçiminden önce ışınlanacak ürünlere ilişkin parametreler detaylı olarak incelenmelidir.

Işın kaynağı seçiminde önemli faktörler

- Işınlanacak ürünlerin taşıma şekli: *Bu, ışın kaynağının mekanik dizaynı, taşıyıcı sistemlerin dizaynında önemlidir.*
- Ürünün ambalaj çeşidi, Amaca göre belirlenmiş doz aralığı,
- Ürünün yoğunluğu veya kalınlığı,
- Belirli bir zaman aralığında ışınlanması istenilen ürün miktarı,
- Güvenlik sistemleri: *Personel güvenliği ve aşırı doz verilmesinin önlenmesi,*
- İyi üretim uygulaması ve yasal zorunluluklar,
- Sermaye ve maliyet hesabı... **Işınlama Kaynakları:** Gıda ışınlama proseslerinde kullanılan radyasyon tipleri gama ışınları, x- ışınları ve hızlandırılmış elektron demetleriyle sınırlı olup, toplam 3 adettir.

Tablo 1. Radyoizotop Kaynakların Karşılaştırılması

Kaynak tipi	Co-60	Cs-137
Kullanım düzeyi	Yaygın	Sınırlı
Işın tipi	Beta ve Gama	Gama
Enerji düzeyi	1.17 ve 1.33 MeV	0,662 MeV
Yarılanma ömrü	5.26 Yıl	30.2 Yıl
Giricilik	Yüksek	Yüksek
*1 eV=1.6x10 ⁻¹⁹ Joule		

Kobalt-60 (Co-60) ve Sezyum-137 (Cs-137) Bu kaynaklardan elde edilen gama ışınları yaklaşık 40 yıldır gıda ışınlama prosesinde kullanılmaktadır. Kobalt-60 (Co-60) ve Sezyum-137 (Cs-137) kaynaklarından elde edilen gama ışınları kısa dalga boyundaki yüksek enerjili fotonlardır.

X-ışınları

- X-ışınları, elektron demeti hızlandırıcılarında üretilmiş yüksek enerjili elektronların tungsten bir plakaya çarptırılması yoluyla üretilir. Bu ışın demeti jeneratörleri enerji kaynağı olarak ticari elektriği kullanırlar ve basit bir şekilde açılıp kapatılabilirler.
- X-ışını üreten kaynaklar 5 MeV ve daha düşük enerjide çalışan makinelerdir.

X-ışınları ile ışınlamada;

- Malzemeye giricilik yüksektir, Işınlama süresi kısadır,
- Radyoaktif madde kullanımı yoktur,
- Doz hızı yüksektir,
- Ürünler tek tek bağımsız olarak ışınlanabilir,
- Işınlama yönü tek yönlüdür...

Hızlandırılmış elektron demeti

- Elektron demetleri, elektronları ışık hızının %99.9'una ulaşan bir hıza yaklaştırma kapasitesindeki makinalarda üretilirler.
- Bu ışın demeti jeneratörleri enerji kaynağı olarak ticari elektriği kullanırlar ve basit bir şekilde açılıp kapatılabilirler.
- Gıda ışınlamada kullanılmasına izin verilen elektron hızlandırıcıları 10 MeV ve daha düşük enerjide çalışan makine kaynaklarıdır.

Elektron demeti ile ışınlamada;

- Malzemeye giricilik düşük: *Hızlandırılmış elektron demetleri gıdada en fazla 8 cm derinliğe kadar etki edebilir. Bu nedenle küçük ve yoğunluğu düşük ürünler ışınlanır,*
- Işınlama süresi kısadır,
- Radyoaktif madde kullanımı yoktur,
- Doz hızı yüksektir,
- Ürünler tek tek bağımsız olarak ışınlanabilir,
- Işınlama yönü tek veya iki yönlü olabilir...

Personel

- Tesislerde bulunan personel yeterli ve eğitilmiş kişilerden oluşmalıdır. Tesis personeli *Codex Genel Standardında* personel hijyeni konusundaki hükümleri sağlamak zorundadır.
- Aynı şekilde *Işınlanmış Gıdaların Codex Genel Standardında* belirtilen hükümlere uygun çalışmak zorundadır.
- Tesis müdürü, personel tarafından alınan eğitim konusundaki dökümanları saklamak zorundadır.

Proses Kontrolü

Gıda ışınlama sırasındaki tüm işlem kontrol parametreleriyle, dozimetrik ölçüm kayıtlarının tutulması ve muhafazası zorunludur. Bu nedenlerle ışınlanan her bir parti gıda için en az iki kontrol dönemi saklanacak bir kayıt bulundurulur. Tesis içinde tutulan kayıtlar ulusal otoriteler tarafından yapılacak denetlemelere açık olmalıdır.

Kayıtlarda;

- İşlemin parti numarası,
- Işınlama tarihi,
- Işınlanmış gıdanın miktar ve tipi,
- Işınlama sırasında kullanılan ambalaj materyali ve şekli,
- Işınlama sırasında ölçülen en düşük ve en yüksek doz oranları, ortalama doz ve diğer proses kontrol değerleri,
- Işınlama sırasında gözlenen normal proses koşullarından sapmalar, belirtilir.

Işınlama Dozu: Işınlama dozu (gıda tarafından absorbe edilen radyasyon enerjisinin miktarı) genellikle *bir gıda ürününün birim hacmi tarafından absorbe edilen radyasyon enerjisinin miktarı* olarak ifade edilir. Bu amaçla uluslararası birimler sistemi (SI) Gray (Gy) birimini kullanmaktadır. *Bir Gray ışınlanan 1 kg madde tarafından absorbe edilen 1 Joule 'lük enerji miktarına eşittir.*

En yüksek doz: Radyasyon dozu, gıda ışınlamasında uygulanmak üzere FAO / WHO Codex Alimentarius Komisyonu tarafından tavsiye edilen doz yani 10.000 Gy'i (10 kGy) geçemez.

Gıda ışınlamada doz grupları

- Düşük – radurizasyon (≤ 1 kGy),
- Orta – radisidasyon (≤ 10 kGy) ve
- Yüksek – radappertizasyon (> 10 kGy) olarak sınıflandırılmaktadır.

Tablo 2. Gıda Gruplarında Belirli Teknolojik Amaçlara Göre Uygulanmasına İzin Verilen Işınlama Dozları

Doz grubu	Amaç	Doz (kGy)	Ürün
Düşük doz (≤ 1)	Filizlenmenin engellenmesi	0.05 - 0.15	Patates, soğan, sarımsak, zencefil vb.
	Böcek ve parazit dezenfeksiyonu	0.15 - 0.50	Tahıllar ve baklagiller, taze ve kurutulmuş meyveler, kurutulmuş balık ve et
	Fizyolojik işlemlerin geciktirilmesi (Ör: Olgunlaşma)	0.50 - 1.0	Taze meyve ve sebzeler
Orta doz (≤ 10)	Raf ömrünü uzatma	1.0 - 3.0	Taze balık, çilek vb.
	Patojen mikroorganizma ve bozulmanın önlenmesi	1.0 - 7.0	Taze ve dondurulmuş deniz ürünleri, çiğ yada dondurulmuş et ve tavuk eti vb.
	Gıdanın teknolojik özelliklerinin geliştirilmesi	2.0 - 7.0	Üzümler (artan üzüm suyu miktarı), kurutulmuş sebzeler (azalan pişirme süresi vb.)
Yüksek doz (> 10)	Endüstriyel sterilizasyon	30 - 50	Et, kümes hayvanları, su ürünleri, hazır gıdalar, sterilize edilmiş hastane gıdaları
	(Uygun sıcaklık kombinasyonunda) Belirli gıda katkı maddeleri ve bileşenlerin dekontaminasyonu	10 - 50	Baharatlar, enzim karışımları, doğal sakız vb.

Doz gruplarına göre gıda maddelerine uygulanacak ortalama ışınlama dozu, gıdanın özellikleri itibarıyla girdiği bir gıda grubuna uygun doz sınırları içerisinde istenen teknolojik amaca göre seçilir. Ülkemizde Gıda Işınlama Yönetmeliği 6 Kasım 1999 tarihinde Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelik ile gıda gruplarına göre izin verilen ortalama doz üst sınırları Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Gıda İşnlama Yönetmeliğine Göre İzin Verilen İşnlama Dozları

Gıda Grubu	Amaç	Doz (kGy)	
		Minimum	Maksimum
Grup1-Soğanlar, kökler ve yumrular	Depolama sırasında filizlenme, çimlenme ve tomurcuklanmayı önlemek		0,2
Grup 2- Taze meyve ve sebzeler (Grup 1'in dışındakiler)	a)Olgunlaşmayı geciktirmek b)Böceklenmeyi önlemek c)Raf ömrünü uzatmak d)Karantina kontrolü	(x)	1,0 1,0 2,5 1,0
Grup3-Hububat, öğütülmüş hububat ürünleri,kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, baklagiller,kurutulmuş sebzeler ve kurutulmuş meyveler	a)Böceklenmeyi önlemek b)Mikroorganizmaları azaltmak c)Raf ömrünü uzatmak		1,0 5,0 5,0
Grup 4- Çiğ balık, kabuklu deniz hayvanları ve bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş), dondurulmuş kurbağa bacağı	a)Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak b)Raf ömrünü uzatmak c)Paraziter enfeksiyonların kontrolü	(x) (xx)	5,0 3,0 2,0
Grup 5- Kanatlı, kırmızı et ile bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş)	a)Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak b)Raf ömrünü uzatmak c)Paraziter enfeksiyonların kontrolü	(x) (xx)	7,0 3,0 3,0
Grup 6- Kuru sebzeler, baharatlar,kuru otlar, çeşniler ve bitkisel çaylar	a)Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak b)Böceklenmeyi önlemek	(x)	10,0(xxx) 1,0
Grup 7- Hayvansal orijinli kurutulmuş gıdalar	a)Böceklenmeyi önlemek b)Küflerin kontrolü		1,0 3,0

(x) Minimum doz düzeyi belli bir zararlı organizma için belirlenebilir.

(xx) Minimum doz düzeyi gıdanın hijyenik kalitesini temin edecek düzeyde belirlenebilir.

(xxx) 10 kGy'in üzerindeki maksimum doz düzeyleri, gıdanın tümündeki minimum ve maksimum doz ortalaması 10 kGy'i aşmayacak şekilde uygulanır.

Etiketleme

- Işınlanmış gıdalar için, önceden paketlenmiş olsun veya olmasın, düzenlenecek nakliye belgelerinde;
 - Işınlama yapmasına izin verilen tesisin adı,
 - Işınlama tarihi,
 - Işınlama dozu,
 - Parti numarası belirtilir.
- Işınlanmış ve tüketime hazır olarak ambalajlanmış gıda ambalajı üzerinde gıdanın isminin yanında yazı ve yeşil renkli uluslararası gıda



ışınlama sembolü ile ışınladığı, Gıda bileşenlerinden birisi ham veya çiğ iken ışınlanmış ise bileşim listesinde bu bileşenin hangi dozda ışınladığı, Yığın taşıyıcılardaki taşıma belgelerinde ışınlanmış gıda olduğu, Gıdaların ışınlanıp ışınlanmadığının tespiti amacıyla ışınlanacak gıdaların listesine ışınlamayla renk değiştiren bir indikatör yapıştırılması, hususlarının yer alması zorunludur.

İŞINLAMANIN PHYTOSANİTARİ AMAÇLI UYGULANMASI

Doç Dr. Nurcan ÇETİNKAYA

TAEK-Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi, 06983, Saray,

Ankara, TÜRKİYE

GİRİŞ

Belirli dozlarda gama radyasyonunun canlı organizmaları kısırlaştırdığının ve öldürdüğünün saptanması, bu yönden böceklerle savaşta yararlanma düşüncesini doğurmuştur.

Gıda ışınlamada pratik uygulamaların çoğu koruma amacına dayanır. Radyasyon; küf ve mayalar, bakteriler ve gıdaların bozulmasına neden olan mikroorganizmaları inaktive eder. Aynı zamanda depolanma sırasındaki gıda zararlılarını, böcek ve haşere, parazit kurtçukları ve hastalığa neden olan organizmaları ortadan kaldırır. Gıda ışınlama, uygulanması yönünden depolanmış ürünlerdeki zararlılar ile savaşımında son derece uygun bir metottur.

DEPOLANMIŞ ÜRÜNLERDEKİ ZARARLILARIN EKONOMİK ÖNEMİ

Ülkemizde yetiştirilmekte olan 60 kadar kültür bitkisi ile bunlardan elde edilen ürünlere zarar veren hayvanlar 500 tür civarında olup, bunların 80 – 100' ü ekonomik öneme sahip böceklerdir. Zarar yıldan yıla değişmekle birlikte ortalama olarak % 10'dur.

Ürünlerin uğradığı zararın bir kısmı bunların depolanmalarından sonra meydana gelir. Örneğin depolanmış buğdayın birçok zararlıları vardır. Yılda 2 – 12 ay ambarlarda kalabilen buğdayın uğradığı zarar deponun yapısı, iklim şartları ve mücadele imkanlarına göre değişir. Toprak Mahsulleri Ofisi silolarında % 3 – 5 olduğu tahmin edilen bu zarar köylü ambarlarında % 10'un üzerine çıkmaktadır.

FAO, depolanmış hububat kaybının % 10 olduğunu ve bunun dünya ticaret miktarının yarısını teşkil ettiğini açıklamıştır. Hindistan'da ise yılda 1 milyon ton depolanmış ürün böcekler tarafından yok edilmektedir. Geri kalmış Afrika ülkelerinde mısır ürününde saptanan kayıp % 30 – 40 değerlerine yükselmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde, hububat ve bakliyatındaki hasat sonu kayıplar, 1985 yılında 107 milyon ton olmuştur. Bunun maddi değeri 11.5 milyar dolar civarındadır.

DEPOLANMIŞ MEYVE, HUBUBAT VE BAKLAGİLLERE ZARARLININ BULAŞMASI

Depolanmış ürünlere zararının bulaşması hasat öncesi veya depolamadan sonra olabilir. Hububatta en büyük kaybın nedeni üreticinin hasat yaptıktan sonra depolamada yaptığı yanlışların sonucudur. Depoların kötü malzeme ile ve kötü yapılaş tarzında olması; boşalan ürün yerine yeni ürün konulurken temizlik yapılmaması; eski bulaşık ürünün yanına yeni ürünün konması göz göre göre

zararlıının bulaşmasını sağlayan hatalardır. Ayrıca taşıma araçlarından bulaşma olabilir. Bulaşma hasat öncesi ve hasat sonrası dönemlerde de olabilir.

Örneğin mercimekte bulaşma tarlada olur, bulaşık ürün depoya taşınır. Hasat edilen ürün hasat edildiği yerde bırakılırsa, hasat sırasında bulunan zararlı hemen ürüne zarar vermeye başlar.

Bilindiği gibi gıda ışınlama kötü ürün veya mamulden iyi ürün oluşturamaz. Kötü depolama şartlarını ışınlama ile kompanse veya kamufle etmek kabul edilemez.

Fumigasyon uygulamasına alternatif bir teknik olarak gelişen gıda ışınlamanın, böceklerle mücadelede veya böceklenmenin engellenmesinde kullanımına geçmeden önce ülke ekonomimize zarar veren ve ışınlama tekniğini uygulayabileceğimiz depo zararlılarını çok kısa olarak tanıyalım.

DEPO ZARARLILARI

Öncelikle ülkemizde kuru meyvelerde sorun olan zararlılar şunlardır :

- İncir kurdu (*Ephestia cautella* Walk.) Lepidoptera: Pyralidae
- Kuru meyve güvesi (*Plodia interpunctella* Hbn.) Lepidoptera: Pyralidae
- Kuru üzüm güvesi (*Ephestia figuliella* Greg.) Lepidoptera: Pyralidae
- İç fındık güvesi (*Paralipsa gularis* Zell.) Lepidoptera: Galleridae
- Ekşilik böcekleri (*Carpophilus* spp.) Coleoptera : Nitidulidae
- Testerereli böcek (*Oryzaephilus surinamensis*) Coleoptera: Silvanidae
- Kuru meyve akarı (*Carpoglyphus lactis* L.) Acarina: Carpoglyphidae

İncir kurdu, kuru meyve güvesi, kuru üzüm güvesi ve iç fındık güvesinin zarar ve beslenme biçimleri birbirlerine benzer. Bu güveler yalnız larva döneminde beslenir ve zarar yaparlar. Larvalar buldukları gıda ortamında beslenerek ürün kayıplarına neden olurlar. Çıkardıkları artıklar, değiştirdikleri gömlek ve baş kapsülü kalıntıları ile ürünün niteliğini bozarlar. Araştırma çalışmalarıyla incir kurdu, kuru meyve güvesi Ege Bölgesi'nde kuru incirin sergi döneminde % 12 – 23, depolarda ise % 40 - 70 oranında kayıplara neden olabildikleri kanıtlanmıştır. İç fındık güvesi, kuru meyve güvesi ve diğer güvelerle birlikte Karadeniz Bölgesi fındık depolarında % 20 dolayında bulaşmaya yol açmaktadırlar. Ayrıca kuru meyve güvesi Malatya ili ve dolaylarında kuru kayısılarda önemli zararlara neden olmaktadır.

Kuru meyve zararlıları çok konukçulu zararlılardır. Ancak birinci derecede tercih ettikleri konukçular kuru meyvelerdir. Bu tercihlerinin yanı sıra incir kurdu, kuru meyve güvesi, kuru üzüm güvesi ve iç fındık güvesinin beslendikleri diğer konukçular şunlardır: incir, üzüm, erk, kayısı, hurma vb. kuru meyvelerde; kestane, ceviz, iç fındık, antep fıstığı, yer fıstığı, badem, susam, ayçiçeği vb. yağlı tohumlarda; hububat ve mamulleri, kakao, süt tozu, baharat, keçi boynuzu vb. materyallerde zararlı olabilirler.

İncir kurdu : Erginleri gri renklidir ve 1 – 2 hafta yaşar, bu sürede ergin dişi ortalama 230 – 270 kadar yumurtayı gıda ortamına bırakır. Larvalarının gelişme süresi uygun koşullarda 42 – 52 gündür. Karadeniz Bölgesi fındık depolarında 3; Ege Bölgesi'nde sergide yumurta bıraktıkları incirlerin depolara alınması nedeniyle 4 döl verir.

Kuru meyve güvesi: Erginlerinin ön kanatlarının dış yarısı bakır kırmızısı renktedir. Bir dişi 2 – 4 haftalık yaşamı süresince gıda ortamına 300 – 400 kadar yumurta bırakır. Larvanın gelişme süresi 37 – 52 gündür. Karadeniz'de fındık depolarında yılda 3 döl verdiği saptanmıştır.

Kuru üzüm güvesi: Erginleri kırmızı, ender olarak açık sarı renktedir. 24 gün yaşarlar, ergin dişi bu sürede 350 kadar yumurta bırakır. Larvalar 43 günde gelişir. Yılda 3- 4 döl verir.

Ekşilik böcekleri: Erginlerin kın kanatları üzerinde sarımsı gri renkli bantlar ve noktalar bulunur. İyi uçarlar ve bu özellikleri ile depolardan bahçelere uçarak olgun meyvelere yumurtalarını bırakırlar. Larva meyve içinde beslenerek 4 – 5 haftada gelişir. Ergin dişi 1000 kadar yumurta bırakır. Yılda 5 döl verir.

Ekşilik böcekleri bir taraftan kuru meyvelerde zararlı olurlarken diğer taraftan bu ürünlerde çürüme ve ekşimelere neden olan *Aspergillus* spp., *Alternaria* spp. ve *Penicillium* spp. gibi funguslara taşıyıcılık yaparlar. Bu taşıyıcılıkları kuru incirde son yıllarda ortaya çıkan ve dış satışta sorunlara yol açan aflotoksin oluşumuna neden olmaktadır. Ekşilik böceklerinin çok yönlü zararları sonunda ürünün kalitesinin düştüğü, ayrıca tüketimde sağlık yönünden sakıncalar ortaya çıktığı ve özellikle incirde kurdun oranının arttığı göze çarpmaktadır. Zarar verdikleri gıdalar şunlardır : kayısı, üzüm, elma, şeftali, armut, Trabzon hurması, portakal, nar, ayva vb. meyvelerin yaş ve kuru dönemleri, hububat ve mamulleri, ceviz, fındık, yer fıstığı, kakao.

Testereli böcek: Erginler 2 – 3 mm boyunda ve kızıl kahverengindedir. Bir dişi 200 – 250 yumurta bırakır. Bir dölünü 2 – 2. 5 ayda tamamlar ve yılda 5 – 6 döl verir. Özellikle uzun süre depolanan kuru üzümde ekonomik önemde zarara sebep olurlar. Hububat ve mamullerinde, kuru meyvelerde, badem, antepfıstığı, ceviz gibi ürünlerde zararlıdır. Yoğun olarak buldukları zaman üründe kızışma ve küflenmeye neden olmaktadır.

Kuru meyve akarı: 0.4 mm boyda, saydam renklidir. 40 – 50 gün yaşar ve bu sürede dişi 25 – 30 yumurta bırakır. Yüksek nemi ve sıcaklığı sever, uygun koşullarda yılda pek çok döl verir. Kuru meyve akarının son yıllarda Ege Bölgesi'nde kuru incir ve kuru üzüm depolarında zararı görülmektedir. Şeker içeren ve fermente olan ürünlerde zararlıdır. Özellikle incir, üzüm, kayısı vb kuru meyvelerin şeker salgıları üzerinde beslenirler. Ayrıca marmelat, peynir, maya, meyve suyu artıkları, süt, bira, şarap gibi fermente olan ürünlerde zarar yaparlar.

Depolanmış tahıl ve baklagillerde sorun olan zararlılar ise :

- Un güvesi, değirmen güvesi (*Ephesia kuehniella*) Lepidoptera : Pyralidae
- Arpa güvesi (*Sitotraga cerealella*) Lepidoptera : Gelechiidae
- Ekin kambur biti (*Rhizopertha dominica*) Coleoptera : Bostrychidae
- Buğday biti (*Sitophilus granarius*) Coleoptera : Curculionidae
- Piriç biti (*S. Oryzae*) Coleoptera : Curculionidae
- Khapra böceği (*Trogoderma granarium*) Coleoptera : Dermestidae
- Kırma biti (*Tribolium confusum*) Coleoptera : Tenebrionidae
- Tatlı kurt, tütün eksper (*Lasioderma serricornis*) Coleoptera : Anobiidae
- Ortadoğu mercimek tohum böceği (*Bruchus ervi*) Coleoptera : Bruchidae
- Fasulye tohum böceği (*Acanthocelides obtectus*) Coleoptera : Bruchidae

Un güvesi, değirmen güvesi: Güveler kül rengindedir. Dişi kelebekler yumurtalarını depodaki un ve mamulleri üzerine bırakırlar. Bir dişi yaşamı boyunca 200 adet yumurta bırakabilir. Yumurtadan çıkan larvalar hemen buldukları ortamda beslenir ve çıkardıkları ipeğimsi salgılarla beslendikleri ortamdaki partikülleri birbirine sararlar. Eğer populasyon çok fazlaysa bu topraklar yığın haline gelir. Ayrıca un ve mamullerinde beslenmeleri dışında kelebeklerin vücut ve kanatlarındaki gri pulların ürünün içerisine dökülmesiyle unun kalitesi düşer, gri bir renk almasına neden olurlar.

Arpa güvesi: Erginleri soluk kahverenkli. Dişiler yumurtalarını açık alanlarda tahılların başakları veya koçanları üzerine, daneler üzerine bırakırlar ve bir dişi ortalama 40 yumurta bırakır. Larva başakta dane içerisine girer, beslenmeye depoda devam eder. Yılda 4 – 5 döl verirler.

Ekin kambur biti: Parlak siyah ya da koyu kırmızı renktedir. Erginler 2.5 – 3 mm boyundadır. Yılda 3 – 4 döl verir, bir dölünü 5 – 6 haftada tamamlar. Bir dişi yaşamı boyunca 300 – 500 yumurta bırakır ve yumurtalarını tahıl tanelerinin üzerine bırakır. Yumurtadan çıkan larvalar kırık hububat daneleri ve unla beslenir.

Buğday biti: Vücudu 3 – 5 mm kadar, genç dönemde rengi açık kahve, yaşlandıkça koyu kıvrıla dönüşür. Bir dişi 120 – 280 yumurta bırakır. Yumurtadan çıkan larva danelerin içini yer. Ergin ise ağız parçalarıyla buğday danesine delik açar ve deliğin üzerini bir madde ile kapatır. Bu madde havayla temas edince sertleşir ve dışarıdan daneye bakılınca delik görülmez. Buğdayı özellikle seçer ve her bir buğday danesinde 1 larva beslenir. Larva danenin içini yediğinden hem ağırlık kaybına hem de tohumluk kalitesinin düşmesine neden olurlar. Bir dölünü 45 – 50 günde tamamlar. Erginleri 10 – 12 ay yaşarlar.

Pirinç biti: Buğday bitinden daha açık renklidir. Erginler 4 – 5 ay yaşar ve bu sürede bir dişi 200 kadar yumurtayı dane içine bırakır. Çeltiği tercih eder.

Khapra böceği: Erginler esmer, kırmızımsı kıvrıl renkte ve 2 – 3 mm boyundadır. Larvalar oldukça kıvrıldır, özellikle vücut sonundaki kıl demeti kendi boyunu geçer. Dişi ortalama 30 – 120 yumurta bırakır. Uygun şartlarda depolarda ayda 1 döl verir. Bütün tahıl türlerinde en çok da buğdayda zararlıdır. Ayrıca süt tozu, bira mayası, makarna ve yer fıstığında da zarar yapan polifag bir türdür. Zararlı için uygun şartlarda ürünü 6 ay içinde tümüyle tahrip eder. Kıvrıl larvalar her şeye kolayca tutundukları için yayılmaları çok kolaydır. Güneydoğu Anadolu Bölgesi silolarında yaygındır.

Kırma biti: Erginler 3 – 4 mm boyunda ve kıvrıl esmer renklidir. Bir dişi yaklaşık 400 – 450 yumurtayı un ve diğer hububat üzerine bırakır. Ergin ve larvaları unda ve özellikle kepekte çok iyi beslenir. Bu zararlının yoğun bulaşık olduğu depo ya da değirmenlerde ekşi bir koku hissedilir. Yılda 4 – 5 döl verir. Yurdumuzda Ege Bölgesi'nde yaygındır.

Tatlı kurt, tütün eksperisi: Tütün eksperisi denmesinin nedeni kaliteli tütünleri tercih etmesindedir. Vücut uzunluğu 2 - 3 mm, rengi kıvrıl kahvedir. Bir dişi 15 – 45 günlük yaşam süresinde ortalama 120 yumurta bırakır. Ülkemizde 3 döl verdiği saptanmıştır. Sıcaklık 20 °C'nin altına düşmezse yılda 6 dölde verebilir. Özellikle tütün zararlısıdır, ancak tahıllarda, tahıl ürünlerinde, kurutulmuş sebze ve meyvelerde, pamuk tohumunda, baharat ve baklagillerde de zarar yapar. Asıl zararını depolarda yapar. Tütünde beslendiğinde özellikle fermantasyona uğramış tütünleri tercih eder. Larvalar yaprakları delerek, yiyerek, pisleterek tütünün kalite ve kantitesini bozarlar.

Ortadoğu tohum böceği: Larvaları mercimek danelerinde zarar yapar, ergini ise mercimek bitkisinin çiçekleri ile beslenir. Zararı doğrudan daneye olduğundan

danenin çimlenme gücü azalmakta, Pazar değeri düşerek ihracatında sorun yaratmaktadır. Mercimeğin ihracata yönelik ürün olması nedeniyle bu zararlıyı sıfıra indirmek gerekir. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin tamamı bu zararlıyla bulaşmıştır.

Fasulye tohum böceği:

Ilıman ve tropik iklime sahip hemen her yerde, depolanmış baklagillerin önemli zararlısıdır. Erginleri tarla koşullarında yumurta bırakır ve tarladaki bulaşma ile depoya gelir ve bir danede birden fazla larva gelişebilir. Erginler fasulye kapsüllerine yumurta koyar ve bir dişi yaklaşık 50 kadar yumurta bırakır. Marmara Bölgesi'nde tarlada 2, depoda 3, toplam 5 döl verir. Fasulye ve barbunyanın önemli zararlısıdır. Bunlar dışında diğer konukçuları nohut, börülce ve diğer baklagillerdir. Marmara'da fasulyede % 20 oranında ürün kaybı yapar.

Depolanmış Ürün Zararlılarıyla Mücadele Yöntemleri:

Çeşitli mücadele yöntemlerinden ilki yasal karantina önlemleridir. Depo zararlılarının bir ülkeden diğer ülkeye bulaşması ihracat ve ithalatla olur. Son çalışmalar sonucunda gıda ışınlama ile bu zararlıların bulaşıklığının engellenmesi tüm dünyada yasal karantina önlemlerinden sayılmaktadır.

Yöntemlerin bir diğeri ise özellikle depoların temizliğinin ve ürün bulaşıklığının engellenmesini sağlayan kültürel ve fiziksel önlemlerdir. Ülkemizde en çok başvurulan yol ise metil bromür ve aliminyum fosfit (fostoksin) ile ürünlerin fumigasyonudur.

Gıda Işınlamanın Gıda Fumigasyonunun Yerini Alması:

Gıdaların etilen dibromür (EDB), metil bromür (MB) ve etilen oksit (ETO) gibi çeşitli kimyasallar ile fumigasyonu sağlık, çevre ve güvenlik nedeniyle çoğu gelişmiş ülkede ya yasaklanmış ya da artan oranda sınırlandırılmıştır. EDB 1984 yılından beri ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından yasaklanmış, çoğu ülkede ABD'ni izlemiştir. MB ise böceklere karşı gıda ve tarımsal ürünlerde en yaygın kullanılan fumiganttır. Ancak Montreal Protokolü'nde listelenmiş olup, ozon tabakasının incelmeye neden olan bileşiklerden biridir. MB'ün Eylül 1997'deki Montreal Protokolü'nde son kullanım takvimi şu şekilde revize edilmiştir :

Gelişmiş ülkelerde : 1995 yılına kadar % 25 azalma
 2001 yılına kadar % 50 azalma
 2003 yılına kadar % 70 azalma
 2005 yılında yasak

Gelişmekte olan ülkelerde : 2005 yılına kadar % 20 azalma
 2015 yılında yasak

Hububatlarda böceklenmeye karşı en geniş ve en etkili kullanılan diğer fumigantta fosfindir. Fosfin yavaş etkilidir, ancak tahıl fumigasyonunda da tam etkilidir. Bununla beraber depolanmış ürün zararlılarının fosfine direnç geliştirdiğine dair sürüyle rapor, araştırma vardır.

Fosfinle karşılaştırıldığında MB ün en büyük avantajı meyve ve tahılları böceklerden arındırmada çok kısa zamanda etkili olmasıdır. Bu süre MB için de 5 – 24 saat iken, fosfin için 5 – 12 gündür.

Hidrojen siyanid en zehirli böcek fumigantlarından biridir. Suda çözünürlüğünün çok olması nedeniyle sulu meyve ve sebzelerde kullanımı hiç güvenli değildir. Sodyum siyanid ise ancak belli dozlarda ve çok özel koşullar altında sadece akarların ve yüzeyde beslenen böceklerin (turunçgillerde beyaz sinek nimfleri, kabuklu bit ve koşnillerin) öldürülmesinde kullanılabilir.

Böceklerin birçok kimyasala dayanıklılık geliştirmesi, içlerinde ozon tabakasına zarar verenlerinde olması ve kalıntı problemi nedeniyle tüm bu geleneksel fumigantlar çok yakın tarihlerde yasaklanacaktır. Işınlama ise yukarıda belirtilen fumigantların yerini alabilecek etkili bir metot olarak görülmektedir. 0.2 – 0.7 kGy'lik düşük dozdaki ışınlama, tanede ve diğer depolanan ürünlerde böcek bulaşmasını etkili bir şekilde kontrol edebilmektedir. Fumigasyondan farklı olarak ışınlama ürünün içerisinde veya üzerinde herhangi bir kalıntı bırakmamaktadır.

Depolanma sırasında ışınlanmış ürünlerin yeniden böceklenmesini önlemek için ışınlama sonrası tesiste, ambalajlamada, paketlerde veya kaplarda izolasyon çok iyi olmalıdır. Işınlanmış gıdanın yeniden böceklenmesini engellemek için böceklere dayanıklı paketleme yöntemlerini araştıran bir çok çalışma yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda standart jüt çuvallara göre polivinil klorid (PVC) ve polietilen (PE) ile kaplanmış jüt çuvalların daha etkili olduğu saptanmıştır.

Ticarette karantina engellerinin üstesinden gelmek için taze tarım ürünlerinin EDB ve MB ile fumigasyonuna da alternatif olarak düşük dozda ışınlama önem kazanmaktadır. 0.15 kGy'lik minimum bir doz Tephritidae familyasından olan meyve sineklerine karşı taze meyve ve sebzelerde karantina uygulaması olarak etkilidir. Diğer tekniklerin aksine ışınlama, geniş spektrumlu bir karantina uygulamasıdır.

Gıda ışınlamanın taze bahçe ürünlerinde karantina uygulaması olarak kullanılması Uluslar arası Bitki Koruma Organizasyonu içerisinde yer alan, örneğin Kuzey Afrika Bitki Koruma Organizasyonu (NAPPO), Avrupa ve Akdeniz Bitki

Koruma Organizasyonu (EPPO), Asya ve Pasifik Bitki Koruma Komisyonu (APPPC) gibi bölgesel bitki koruma organizasyonları tarafından uygun görülmektedir. USDA 15 Mayıs 1996 yılında yayınladığı ilanla böceklenmenin olduğu gıdaları dikkate almaksızın meyve sineklerine karşı taze meyve ve sebzelerde karantina uygulaması olarak ışınlamanın kullanımına izin vermektedir.

Işınlama ile böcek dezenfeksiyonu gibi karantina uygulamaları için düzenleyici yasal kurallar konması da bir zorunluluktur. Böceğin tür ve cinsine bağlı olarak, uçma kapasitesine ve çoğalma gücüne sahip hiçbir böceğin ortaya çıkmamasını garanti eden bir minimum doz belirlenebilir. Ürünün tamamında güvenilir bu tip bir minimum doz uygulamasındaki herhangi bir başarısızlık, bu böceğin bulunmadığı bir bölgeye yayılmasıyla sonuçlanacaktır. Daha sonra bu böceği orada yok etmek için gereken masraf ve ekonomik kayıplar çok yüksek olabilir. Bu nedenle karantina kurallarını oluşturmada eğer ışınlama uygulanacaksa minimum dozu kontrol etmede ihtiyatlı olunmalıdır.

Gıda ışınlamanın bir karantina uygulaması olarak kabul edilmesi kuru incir, kuru kayısı, kuru üzüm ve fındık üretim ve ihracatında dünya lideri olan Türkiye için son derece önemlidir. Çünkü bu ihraç ettiğimiz ekonomik öneme sahip gıdalardaki en büyük problem, depolanmış ürün zararlıları tarafından bulaşık olmalarıdır. Türkiye’de depolanmış ürün zararlılarının kontrolünde MB kullanımı son derece fazla ve yaygındır. MB ün ozon tabakasını yok edici ilan edilmesi ve yakın zamanda, 2005’de de üretiminin tamamıyla yasaklanıyor olması Türkiye’yi kuru meyve ve fındığın ihracatında ciddi problemlerle karşı karşıya bırakacaktır.

Böceklerin değişik doz ve cinslerde radyasyon ile ışınlanmasıyla elde edilen sonuçlar çok farklı ve oldukça karmaşıktır.

Genelde radyasyon sonucu böceklerde; mutasyon, embriyoda anormal oluşumlar, deri değiştirme ve başkalaşımda aksamalar, anormal davranışlar, sakat yapıları vücut kısımlarının meydana gelmesi, küçük yapıları bireyler, üreme gücünde azalma, cinsel hücrelerin tamamen steril olması ve sonuçta ölüm görülür. Bu etkilerin bir kısmı hemen, bir kısmı ise daha sonra ortaya çıkmaktadır.

Işınlayarak böceklerin yok edilmesi için 2 metot geliştirilmiştir :

Böcekleri kısa sürede öldüren dozlarla ışınlamak özellikle paketlenmiş ve çuvala konulmuş ürünlerdeki böceklere karşı çok uygun bir metottür.

Böceklerin kısırlaştırılması ise çok daha düşük doz kullanılarak uygulanan diğer metottur. Tür, ırk, cinsiyet ve uygulama sırasındaki biyolojik dönem önemli rol oynar. Radyasyon ile ortaya çıkan kısırlık tipleri ise; dişilerin döllenme kabiliyetlerinin kaybolması (yumurtanın meydana gelmemesi), çiftleşme yeteneğinin yok oluşu, aspermi (spermin oluşmaması veya aktif olmaması), gerek erkek gerekse dişinin cinsiyet hücrelerindeki dominant lethal etkidir (döllenme olur, ancak meydana gelen zigot yaşayamaz). Bu tiplerden dişilerin döllenme kabiliyetlerinin kaybolması ve her iki cinsin cinsiyet hücrelerindeki dominant lethal etkiden mücadelede faydalanılmaktadır.

Zararlılara karşı kullanılan lethal ve steril edici dozlar, bazen de davranışlar üzerinde etkilidir. Örneğin hareket yeteneği ve beslenme üzerine etkisi gibi.

Zararlılar ile radyasyon ile savaşımında kullanılan dozlar zararlı türlerine göre değiştiği gibi aynı türün farklı dönemleri için değişik olmaktadır. Ürün üzerinde bulunan böceklerin radyasyona en toleranslı dönemi en gelişmiş olduğu dönemdir. Tablo 1’de, ürün üzerindeki böceklerin yok edilebilmesi için ışınlama uygulamasının tavsiye edilen en avantajlı dönemleri gösterilmektedir.

Tablo 1. Işınlamanın önerildiği en uygun böcek gelişim dönemleri

En uygun dönem	Uygulamanın amacı
Yumurta	1. larva dönemine geçmesini önlemek
Erken dönemler (basit metamorfozlular)	Geç larva dönemlerine ulaşmasını ya da ergin gelişimini önlemek
Erken dönemler (tam metamorfozlular)	Pupa dönemine geçişi önlemek
Geç larva dönemleri	Pupa oluşumunu ve ergin çıkışını engellemek
Pupa	Ergin sterilitesi
Ergin	Sterilite

Tablo 2’de görüldüğü gibi Diptera, Coleoptera ve Homoptera gibi sistematikteki önemli takımlara ait birçok zararlı grubu konukçuları olan bitkilerinde tolere edebildiği oldukça düşük dozlarla kontrol edilebilmektedir. Tetranychidae familyasından akarlar ve Lepidopterler gibi diğer önemli gruplarda 0.2 – 0.3 kGy gibi orta dozlarda kontrol edilebilmektedir.

Tablo 2. Bazı zararlı gruplarını absorbe edilmiş doz oranları

Zararlı grubu	Amaç	Doz (kGy)
Bruchidae	Steril ergin	0.07 - 0.1
Aphids, beyaz sinekler	Steril ergin	0.05 - 0.1
Tephritid sinekler	3. larva döneminden ergin çıkışını önlemek	0.05 - 0.25
Scarabaeidae	Steril ergin	0.05 - 0.15
Curculionidae	Steril ergin	0.1 - 0.2
Noctuidae and Tortricidae	Son larva döneminden ergin çıkışını önlemek	0.1 - 0.3
Pyralidae and Tortricidae	Steril pupa	0.2 - 0.3
Tetranychid akarlar	Steril ergin	~0.3
Depo zararlısı kınkanatlılar	Steril ergin	0.05 - 0.4
Acaridae	Steril ergin	~0.5
Depo zararlısı güveler	Steril ergin	0.1 - 1
Kök çürüklüğü nematodları	Steril ergin	~4

Zararlılarla mücadelede tüm uygulamaların etkinliği akut ölüm oranı ile ölçülür. 1 kGy ve çok az üzerindeki dozlar böceklerde hemen hemen %100'e yakın akut ölüm oranı verirler.

Kimyasal fumigasyonlar ile karşılaştırıldığında radyasyon uygulamasının çok kısa sürmesi, gıda da istenmeyen kimyasal kalıntı bırakmaması, fosfinin böceklerde neden olduğu dayanıklılığa karşı radyasyonun direnç oluşturmaması, uygulama yapılan ürünün besin değerlerinde ve fizyokimyasal yapısında önemli hiçbir değişikliğe uğratmaması radyasyon uygulamasının diğer avantajlarıdır. Araştırma ve geliştirmelerden elde edilen bilgilere göre; gıda ışınlamanın yararları onu fiyat açısından da rekabet edebilir yapmaktadır.

SONUÇ

Tarım ürünlerinin böceklerden korunmasında radyasyonun kullanılması çevresel, kültürel, ekonomik, ticari ve hükümet politikası tarafından etkilenmekte ve genelde diğer mücadele yöntemlerine göre açık bir üstünlük sağlamaktadır. Etkinlik ve ekonomiklik bunların içinde en önemli faktörlerdir.

Son kırk yıldır dünya çapında yapılmış araştırmalar, depolanmış ürünlerdeki böceklenmenin önlenmesi için radyasyon uygulamasının etkili ve güvenli bir yöntem olduğunu göstermektedir. Gıda ışınlama fumigantlarla karşılaştırıldığında etkili bir alternatif karantina uygulaması sunar ve sürdürülebilir özelliğinin yanında, iyi bir çevre dostudur.

Gelişmekte olan ve az gelişmiş ülkelerde hasat sonrası kayıpları etkili olarak azaltmada günümüzde kullanılan hasat sonrası kimyasal fumigantların kademeli olarak yasaklanması açısından bakıldığında, ne yalnız başına ışınlama ne de diğer hasat sonrası uygulama yöntemleri gıda güvenliği başarısının sonuca ulaşmasına katkıda bulunabilir.

İŞINLAMANIN MİKROORGANİZMALAR ÜZERİNE ETKİSİ

Dr. Hilal B. D. HALKMAN

TAEK Ankara Nukleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi

Istanbul yolu 30.km. Kazan/Ankara

Gıda endüstrisinde radyasyon, UV radyasyonu ve iyonize radyasyon olmak üzere yaygın olarak iki şekilde kullanılmaktadır.

UV Radyasyonu

Mikrobiyolojik açıdan en etkili UV radyasyonu 240-280 nm arasındadır. En yüksek mikrobisit etkisi 253.7 nm olup ve germisit olarak adlandırılmaktadır.

Gram negatif bakteriler UV ile kolaylıkla öldürülebilirken endosporlar, küfler ve virüsler ise UV'ye karşı daha dirençlidir. Çeşitli mikroorganizmaların UV dirençliliği pigment oluşumuna bağlıdır. Pigment oluşturan kok şeklindeki koloniler UV radyasyonuna renksiz kolonilerden daha dirençlidir. siyah konidi oluşturan küfler oldukça yüksek dirençlilik göstermektedir.

Düşük penetrasyon gücü ve belli bir noktadan sonra uygulama zorluğu UV radyasyonun gıda korumada kullanılmasını zorlaştırmaktadır.

UV radyasyonu ; İşletme havasının dezenfeksiyonu amacıyla; süt, bira, meyve suyu gibi gıdaların aseptik dolumunda; Sosis ve peynirlerin olgunlaştırma odalarında; Suyun dezenfeksiyonunda klor yerine,Dilimlenmiş ekmeklerin paketlenmesinde; Hidrojen peroksit ile paketlenme materyallerinin dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır.

İyonize Radyasyon (Işınlama)

Işınlama ise gıdaların soğuk pastörizasyonu olarak da adlandırılır ve diğer yöntemlere göre yeni bir gıda muhafaza yöntemidir. Işınlama bugün tuzlama, kurutma, fumigasyon, ısı işlem uygulaması, dondurma vb. gibi geleneksel gıda koruma yöntemleri içinde değerlendirilmektedir. Işınlama, halk sağlığı açısından değerlendirildiğinde gıdalardaki patojenleri yaklaşık % 100 düzeyinde elimine ettiği için güvenli bir koruma yöntemi olarak değerlendirilmektedir.

Işınlama gıda korumada kullanılmasının temel nedenlerinden birisi, bozulmaya neden olan veya tüketici üzerinde sağlık riski oluşturan patojen mikroorganizmaların inhibe edilmesidir.

Gıdaların dağıtımını oldukça zordur, soğutma sistemleri pahalıdır ve iyonize radyasyon gıdaların dağıtımını kolaylaştırmaktadır.

Gıda ışınlamada Gama ışınları, X ışınları ve Elektron hızlandırıcıları yaygın olarak kullanılmakta olup bu kaynakların kullanılma nedenlerini ise gıda üzerinde istenilen etkiyi oluşturmaları ve gıdada veya paketlenme materyalinde radyoaktiviteyi indüklememeleri oluşturmaktadır. Diğer radyasyon tipleri ise gıda ışınlamada kullanılmamaktadır.

Gıdalarda iyonize radyasyonun etkili bir şekilde uygulanmasının temeli, hücre bölünmesi sırasında DNA sentezini etkili bir şekilde inhibe etmesine dayanmaktadır. Işınlama ile mikroorganizmaların ölümü, DNA'nın zarar görmesinin bir sonucudur. Işınlama DNA'da purin, pirimidin ve deoksiriboz şekerine kimyasal olarak zarar verirken, fizikokimyasal zararlanmalar ile de fosfodiester bağlarında tek veya çift iplikcik kırılmalarına neden olur. Işınlamamın oluşturduğu çift iplikcik kırılmaları, tek iplikcik kırılmalarının %5-10'u kadardır. Birçok mikroorganizma tek iplikcik kırılmalarını onarabilmektedir. E. coli gibi ışınlamaya hassas mikroorganizmalar çift iplikcik kırılmasını onaramamaktadır. *Deinococcus radiodurans*'ın dirençliliği ise çift iplikcik kırılmalarını onarmasından kaynaklanmaktadır.

Işınlama hücre üzerinde direkt ve indirekt olmak üzere iki etki şekli söz konusudur. Direk etkide, ışınlama ile hücrenin kritik komponentleri (DNA) arasındaki interaksiyon önemlidir. DNA iyonize radyasyonun en kritik hedefini oluşturmaktadır. İndirek etkiyi ise, hücredeki diğer moleküllerden özellikle de sudan oluşan radyolitik ürünler olan serbest radikallerin etkisi oluşturmaktadır. Sudan oluşan radikaller arasında H, OH ve e^-_{aq} yer almaktadır. Bu üç radikalden en önemlisi OH iyonlarıdır ve DNA'nın çevresinde bir su tabakası oluşturarak DNA hasarının % 90'ından sorumludur. Böylece canlı hücrelerde indirekt radyasyon zararı baskındır.

Ayrıca hücre membranı üzerinde radyasyonun etkisi bulunmaktadır. Işınlamada meydana gelen serbest radikaller çiftleşmemiş elektronlara sahip olup hücre membranındaki protein ve lipitler gibi komponentlerle etkileşimde bulunmaktadırlar. Işınlama ile hasar görmüş hücrelerde stoplazmik membranın zarar görmesi ve seçici geçirgenliğini yitirmesinin sonucu olarak hücre içi komponentlerin, özellikle RNA'nın, hücre dışına çıkarak kaybı söz konusu olmaktadır. Radyasyon ile değişimler selüler düzeyde olup, mikroorganizmalara göre değişkenlik göstermektedir.

Işınlamaya karşı direnç ve hassasiyet mikroorganizmanın boyutu, fiziksel ve kimyasal yapısı ve radyasyon hasarlarını onarabilme yeteneği ile ilişkilidir. Böcek hücrelerindeki DNA, bakteri DNA'sından daha büyüktür. Memeli organizmaların DNA'sı ise bakteri ve böceklerden büyük olmasına rağmen radyasyona karşı daha duyarlıdır.

Tablo 1. Çeşitli organizmaları öldürmek için gerekli yaklaşık radyasyon dozları

Organizmalar	Dose (kGy)
Yüksek hayvanlar	0.005-0.1
Böcekler	0.01-0.1
Spor oluşturmeyen bakteriler	05-10
Bakteri sporları	10-50
Virüsler	10-200

Genelde, bazı gıdalarda yaygın olarak bulunan Gram negatif bakteriler ve özellikle enterik türleri içeren patojenler (Salmonella ve Shigella gibi), Gram pozitif bakterilerin vejetatif formlarına göre ışınlamaya karşı daha duyarlıdır.

Bacillus ve *Clostridium* cinslerinin sporları ise vejetatif formlarına göre daha dirençlidir. Bakterilerin vejetatif formları ile spor formları karşılaştırıldığında spor formlarının radyasyona daha dirençli olduğu görülmektedir. Bunun başlıca nedenleri ise, sporların su konsantrasyonlarının düşük olması, sporun koruyucu etkisi sebebiyle spordaki DNA'nın radyasyona daha dirençli olması, sporun yapısındaki bazı kimyasal substansların (S-S'ce zengin dipikolinik asit) radyasyona direnç sağlamasıdır. Germinasyon süresince su içeriği artarak sporlu bakterilerin, radyasyon dirençliliği kaybolur.

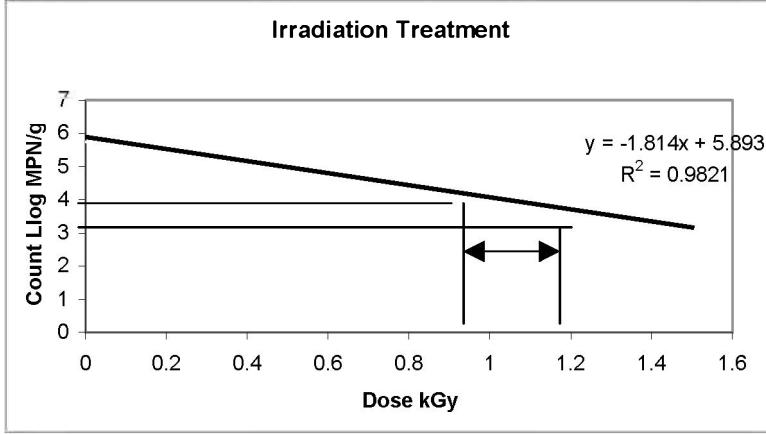
Işınlamaya karşı yüksek dirençlilik gösteren vejetatif formlar arasında *Deinococcus radiodurans* (Micrococcus radiodurans ve Gram negatif çubuk şeklindeki Deinobacter suşları bulunmaktadır.

Birçok küfün radyasyona karşı direnci bakterilerin vejetatif formlarına benzemekte olup sadece melanize hifleri olan küflerin dirençliliği bakteriyel sporlar ile karşılaştırılabilir.

Mayaların ışınlamaya karşı dirençliliği, dirençli bakteriler kadardır. Virüsler ise radyasyona karşı oldukça dirençlidir. Virüslerin direncinin, özellikle dehidrasyon dereceleri, ışınlama sırasındaki sıcaklık, buldukları ortamdaki organik materyallerin konsantrasyonu gibi bir kaç faktöre bağlı olduğu tespit edilmiştir.

D₁₀ Değerinin Hesaplanması

D₁₀ mikroorganizma sayısında bir desimal azalmayı sağlayan değer olarak tanımlanmaktadır. Sıcaklık direncine benzer olarak, mikrobiyel popülasyondaki radyasyon direnci desimal indirgenme ile açıklanabilir. Doz ve canlı mikroorganizma arasındaki ilişki grafiksel olarak ifade edildiğinde D₁₀ doğrunun eğiminin tersidir (1 / Eğim).



Ayrıca D_{10} değeri ; $D_{10} = \text{Radiation Dose} / \log N_0 - \log N$ formülü ile hesaplanabilmektedir.

N_0 ; Başlangıç mikroorganizma sayısı

N ; Belirli dozda ışınlama sonucunda canlı kalan mikroorganizma sayısı

Çevresel Faktörlerin Etkisi

Birçok çevresel faktörler mikroorganizmaların radyasyon dirençliliğini etkilemektedir. Fosfat tampon ortamında ışınlanan hücreler gıda içinde ışınlananlara oranla ışınlamaya karşı çok daha fazla hassastır.

Genelde ortamın kompleksliği arttıkça, ortamdaki sudan oluşan serbest radikaller için ortamdaki diğer komponentlerin yarışması artmakta, ışınlama ile oluşan moleküller aktive olmakta ve bu durum mikroorganizmalar için koruyucu etki oluşturmaktadır. Kompleks yapıya sahip gıdalardaki bakteriyel hücrelerin radyasyona dirençliliğini veya duyarlılığını tahmin etmek mümkün değildir.

Gıdanın nem içeriğindeki azalma (su aktivitesindeki azalma) mikroorganizmaları ışınlamanın öldürücü etkisinden korumaktadır. Aynı koşullar ısı işlem için de geçerlidir. Kuru şartlarda ışınlamada sudan oluşan serbest radikallerin oluşumu daha azdır ve indirekt etki ile oluşan DNA hasarı azalmaktadır.

İşılancak ürünün bulunduğu sıcaklık derecesi mikroorganizmaların radyasyona karşı direnç ve hassasiyetini etkilemektedir. Vejetatif hücreler için yükseltilmiş sıcaklık uygulaması (genellikle 45°C ' nin üzeri), sinerjistik olarak radyasyonun letal etkisini artırmaktadır. Bu durum tamamıyla DNA tamir mekanizması ile ilişkilidir ve gelişme sıcaklığının üzerindeki değerlerde inaktive olmaktadır.

Dondurma işlemi vejetatif hücrelerin radyasyona dirençliliğinde çarpıcı bir artışa neden olmaktadır. Mikroorganizmaların radyasyon dirençliliği dondurulmuş ortamlarda, oda sıcaklığına göre 2 veya 3 kat artmaktadır. Bu artışa ortam donduğu zaman serbest radikallerin immobilize olması ve serbest difüzyonun engellenmesi neden olmaktadır. Böylece dondurulmuş durumda, OH iyonları ile DNA indirekt hasarı önlenmekte ve daha fazla doz uygulaması gerekmektedir. Sıcaklık ile dirençlilikte değişme, su aktivitesi yüksek gıdalarda indirekt etkinin önemini göstermektedir.

Mikrobiyel hücreler üzerinde iyonize radyasyonun öldürücü etkisi oksijen varlığında artmaktadır. Nemli şartlarda ve oksijen yokluğunda genellikle radyasyona dirençlilik 2-4 kat artarken, kuru şartlarda ve oksijen yokluğunda 8-17 kat artmaktadır.

Teknolojik açıdan gıda ışınlamada minimum doz gereksinmesi söz konusudur. Uygulama amacına göre verilen doz değişmektedir. bazı durumlarda yüzeyin ışınlanması yeterli iken diğer durumlarda ise gıda için minimum dozu alması gerekmektedir.

Tablo 2. Dondurulmuş Gıdalarda Gıda Kaynaklı Vejetatif Bakteri Hücrelerinin D₁₀ Değerleri

Bakteri	Ürün	Sıcaklık ^{°C}	Atmosfer
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Karides	-20	Vakum
0.21			
	Balık eti	-15+2	Aerob
0.222-0.340			
<i>Campylobacter jejuni</i>	Sığır eti	-30	“
0.315			
	Yağsız sığır eti	-16+1	“
0.235			
	Hindi eti	-30+10	“
0.293			
<i>E.col</i>	Karides	-10+2	“
0.235			

<i>E.coli</i> O157:H7 0.39	Yağsız sığır eti	-16+1	“
0.307	Yağlı sığır eti	-16+1	“
<i>Listeria monocytogenes</i> 0.7	Karides	-20	Vakum
0.558-0.610	Yağsız sığır eti	-16+1	Aerob
0.524-0.575	Yağlı sığır eti	-16+1	“
<i>Salmonella enteritidis</i> 0.49	Karides	-10+2	“
<i>S.typhimurium</i> 0.45-0.70	Parça piliç	-20	“
0.48-0.79	Parça piliç	-20	Vakum
<i>Staphylococcus aureus</i> 0.29	Karides	-10	“
0.443-0.451	Yağsız sığır eti	-16+1	“
0.435-0.448	Yağlı sığır eti	-16+1	“
<i>Yersinia enterocolitica</i> 0.388	Sığır eti	-30	“
<i>Vibrio cholerae</i> 0.19	Karides	-20	Vakum

Tablo 3. Gıda ışınlamada çeşitli uygulamalar için gerekli dozlar.

Uygulama	Gerekli doz (kGy)
Radurizasyon(meyve, sebze, et, tavuk, balık)	0.5-10
Radisidasyon (dondurulmuş et, tavuk, yumurta diğer gıda ve yemler)	
Gıda katkılarında mikrobiyel yükün indirgenmesi	3.0-20
Radappertizasyon (et, tavuk, balık ürünleri)	25-60

Radurizasyon, bozulmaya neden olan mikroorganizmaların sayısının azaltılmasını ve gıdaların buzdolabındaki raf ömrünün uzatılmasını hedefler. 5 kGy' e yaklaşan yüksek doz uygulaması ile bozulmaya neden olan mikroorganizmalar elemine edilir ve ışınlamaya dirençli ve metabolik olarak yavaş türler (Moraxella, laktik asit bakterileri ve mayalar) kalır. Soğuk depolama süresince, bu canlı mikroorganizmalar, ışınlama sonrası ölenlere göre daha yavaş gelişir ve bu ürünlerin raf ömrü 3 veya 4 kez daha uzundur. Paketleme şekli önemlidir, anaerobik paketlemede laktik asit bakterileri ve mayalar baskın florayı oluşturur.

Radisidasyon, spor oluşturmeyen canlı patojenik mikroorganizmaları ve parazitlerin sayısını azaltmak için yapılan uygulamadır, böylece hijyenik kalite geliştirilir ve belirli patojenlerin oluşturduğu sağlık riski ortadan kaldırılır.

Radappertizasyon, Gıdada bulunan mikroorganizmaların çok azını yaşayabilir durumda kılan ve tamamen yok etmek için gerekli olan dozun gıdaya uygulanması işlemidir.

Kaynaklar

Anderson A W at al.1956.Radio-resistant micrococcus.I. Isolation, Morphology, Cultural Characteristics and Resistance to Gamma-Radiation. Food Technology 10:575-578

Anellis,A.,D.Berkowitz,C.Jarboe,and H.M.El-Bisi,Radiation Sterilization of Prototype military foods.2.Cured ham.Appl.Microbiol.,15:15(1967).

Anonymous 1999 High-Dose Irradiation: Wholesomenes of Food Irradiated with Dose Above 10 kGy.Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Study Group.Geneva,World Health Organization, (Technical Report Series,No.890),pp.50-75

Brynjolfsson,A.,Chemiclearance of food İrradiation:Its Scientific basis,in Combination Processes in food Irradiation,Procedings of a Symposium held in Colombo,Nov.1980,Internat.Atomic Energy Agency,Vienna,1981,p.367

- Çakmakçı,L.M,Mikrobiyolojiye Giriş,Ankara,1995
- Diehl,J.F.,Safety of Irradiated Food,1990,pp.95-124
- Doyle M.1997. Food Microbiology Fundamentals and Frontiers. Eds. M.P. Doyle, L.R. Beuchat, T.J. Montville pp. 357-382". ASM Press, Washington D.C., 768 p.
- Eklund,M.W.,Significance of Clostridium botulinum in fishery Products Preserved Short of Sterilization, Food Technology,36(12):107(1982)
- Gözükara M,E.1989.Biyokimya Ankara.
- Massa D.1966. Radiation İnaktivation of Food and Mouth Disease Virus in the Blood Lymphatic Glands and Bone Marrow of the Carcasses of İnfective Animals.In: Food Irradiation.Vienna,IAEA,pp.329-346
- Pollard,E.C. 1966. Phenomenology of Radiation Effects of Microorganisms,in Handbook of Medikal Radiology,Vol.272,L.Diethelm et al.,eds.,Springer,New York,1966,p.1

İŞINLAMANNIN GIDA BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

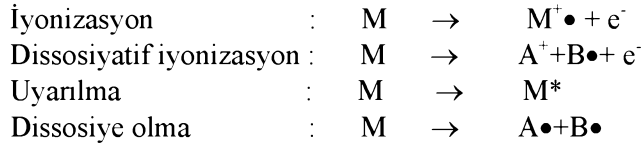
Dr. Hilal B. D. HALKMAN

TAEK Ankara Nukleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi

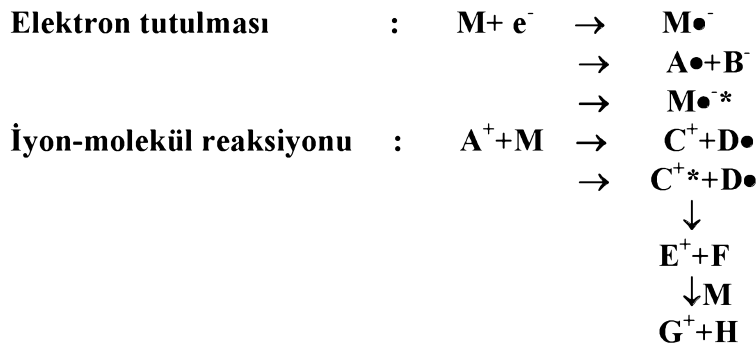
Istanbulyolu 30.km. Kazan/Ankara

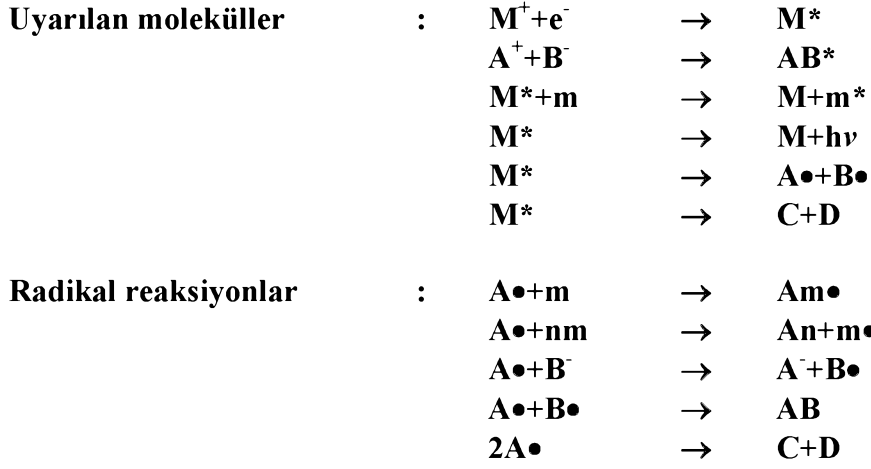
Işınlama, gıda ve tarım endüstrisinin bir çok alanında kullanılabilir bir muhafaza yöntemi olarak kendini göstermektedir. Işınlama, gıdanın başlangıçtaki olumlu özelliklerini korumak ve sürdürmek amacıyla kullanılmaktadır ve uygun dozda kullanımı ile başarıya ulaşır. İçerdiği enerjinin düşük miktarda olması sebebiyle iyonize edici ışınların gıdalardaki makro bileşenlerin besinsel değerine üzerine büyük bir etkisinin olmayacağı beklenmektedir.

Bununla birlikte günümüze kadar değişik besin öğelerinin ışınlamadan ne şekilde etkilendiğini belirlemeye yönelik bir çok deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. İyonize edici radyasyon sonucu iki temel proses oluşur. Primer ve sekonder proses. Primer proses; iyonların, uyarılmış moleküllerin veya moleküler fragmentlerin oluşumuna neden olur:



Sekonder proses ise primer proses ürünlerinin interaksyonunu içerir ve başlangıçtaki durumlarından farklı bileşenlerin oluşumuna yol açar. Primer proses, sıcaklığa bağlı olmadığı halde sekonder proses sıcaklık, gaz basıncı gibi diğer değişkenlere bağlıdır. Sekonder reaksiyon tipleri şunlardır:





Işınlandığında değişikliğe maruz kalan önemli bir bileşen de sudur. Çoğu biyolojik sistem ve gıda büyük oranda su içermektedir. Bu nedenle suyun yapısında meydana gelen değişiklikler, gıda ışınlanmanın fiziksel ve kimyasal etkilerini anlamak istiyorsak büyük önem taşımaktadır. Işınlanmanın saf su ve sulu solüsyonlar üzerine etkileri Şekil 1'de görülmektedir. Burada etkinlik, absorblanan radyasyon enerjisinin her 100 ev'u için üretilen moleküllerin sayısı ile (G-değeri) ifade edilmektedir ve tahmin edileceği gibi ışınlama koşulları, sıcaklık, pH değeri ve suyun saflığı büyük önem taşımaktadır.

İyonize olmuş ve uyarılmış maddeler (iyonlar, serbest radikaller) direk ve indirek etki oluştururlar (10^{-11} - 10^{-12}) ve saniye boyutundan saatlere hatta haftalara uzayabilecek bir sürede moleküler değişim başlar. Direk etki, iyonizasyon sonucu moleküller içinde aşırı enerji transferi yoluyla kimyasal bağlar kırıldığında oluşur. İndirek etki, kimyasal bileşenlere bağlı olarak faaliyet gösteren suyun radyoliz ürünlerinin kimyasal değişimi başlatmak için devreye girmesiyle oluşur. Genellikle direk ve indirek etki aynı zamanda oluşur ve solüsyonun konsantrasyonuna bağlı olarak faaliyet gösterirler. Bu nedenle direk etki, su içeriği azalırken nisbi olarak artmaktadır.

Suyun yanında temel gıda bileşenleri proteinler, karbonhidratlar ve lipidlerdir. Bu gıda bileşenlerinin ışınlanmadan ne şekilde etkilendiğinin tespitine yönelik bir çok araştırma gerçekleştirilmiştir. Minör bir gıda bileşeni olan vitaminler üzerine de bir çok araştırma bulunmaktadır. İyonize edici ışınlama uygulamaları, tiamin ve askorbik asit miktarını azaltmakta, esmerleşme reaksiyonları ürünlerini ve yağda çözünür karbonil miktarını artırmaktadır. Bununla birlikte yapılan araştırmalar sonucunda iyonize edici ışınların gıdalarda kalori kompozisyonları ve beslenme değerleri açısından önemli değişikliklere neden olmadığı tespit edilmiştir. Mineral maddeler ve iz elementlerin de biyoyararlılıklarının ışınlanmadan olumsuz yönde

etkilendiğine dair bir kanıt bulunmamaktadır. Bu nedenle bu elementlerin üzerinde durulmayacaktır.

Amino Asitler Ve Proteinler

Proteinler, peptid bağı ile bağlanmış amino asit zincirlerinden oluşmaktadır. Proteinler üzerine ışınlamanın etkisinin araştırılması, amino asitlerin radyasyon kimyasının anlaşılması üzerine dayandırılmalıdır. Basit alifatik amino asitlerin sulu solüsyonlarında oluşan temel radyolitik reaksiyonlar, deaminasyon ve dekarboksilasyondur. Ayrıca disülfid bağlarının redüksiyonu, sülfidril gruplarının oksidasyonu, amino asit parçalarının modifikasyonu, peptid zincirlerinin kırılması ve protein kümelenmesi gibi reaksiyonlar da oluşabilir. Bu reaksiyonlar sonucunda NH₃, CO₂, H₂, aminler, alifatik asitler ve aldehidler gibi çok sayıda ürün meydana gelir.

Tablo 1. Alaninin Oksijensiz Sulu Solüsyonlarının (1 M) Gamma Işınlaması Sonucu Oluşan Radyolitik Ürünler

Radyolitik ürünler	mg/kg her 10 kGy için
Pürivik asit	176
Propiyonik asit	80
Amonyak	79
Karbondioksit	27
Asetaldehit	27
Etilamin	8
Hidrojen	2.3

Amonyak ve pürivik asit miktarı, deaminasyonun dekarboksilasyondan daha fazla rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca ışınlama süresince oksijen varlığı, ürün miktarını etkilemesine rağmen radyolitik ürünlerin dağılımında köklü değişikliklere yol açmamaktadır.

Kükürt içeren amino asitler (sistein, sistin ve metiyonin) serbest radikallerle alifatik amino asitlerden çok daha kolaylıkla reaksiyona girebilirler. Genellikle kükürt kısımları okside olur ve H₂S, elemental S veya uçucu kükürt bileşenleri oluşmaya başlar. Bunlar da gıda ürünlerinde istenmeyen kokunun oluşmasına neden olurlar.

Diğer bir amino asit olan valinin oksijenli ve oksijensiz sulu solüsyonları ışınlandığında oluşan reaksiyon tipleri ve radyolitik ürünler Tablo 2'de yer almaktadır. Aromatik amino asitler fenil alanin ve tirozin de suyun radyolizi sonucu oluşan ürünlerle kolaylıkla reaksiyona girer. Esas reaksiyon aromatik zincirin hidrosilasyonudur. Fenil alanin varlığında o-, m- ve p-tirozin oluşabilir. Oksidasyon,

bu ürünleri dihidroksifenil alaninin (dopa) çeşitli izomerlerine dönüştürebilir. Tirozinle oluşan esas ürün 3,4-dihidroksi fenil alanindir. 3,4-dihidroksi fenil alaninin oksidasyonu ve polimerizsyon melanin tipi pigmentleri üretebilir.

Histidin de radyasyona oldukça duyarlı amino asitlerdendir. Histidinin deaminasyonu, diğer amino asitlere kıyasla daha fazladır. Hem kenar zincirler hem de imidazol halkası amonyak oluşumuna iştirak eder.

Tablo 2. 0.05 M Valinin Oksijenli ve Oksijensiz Sulu Solüsyonları Işınlandığında Meydana Gelen Radyolitik Ürünler

Radyolitik ürün	O ₂	N ₂	Reaksiyon tipi
Valin	+	+	
NH ₃	+	+	Deaminasyon
CO ₂	+	+	Dekarboksilasyon
Aminler (isobütiramin)	+	+	Dekarboksilasyon
Dimer (C ₁₀ diamino dikarboksilik asit)	+	+	Rekombinasyon
3-metil glutamik asit	+	+	Karboksilasyon
3-dimetil aspartik asit		+	Karboksilasyon
3-metil aspartik asit	+		Oksidasyon
3-hidroksi valin	+		Hidroksilasyon
4-hidroksi valin,alanin	+	+	Hidroksilasyon
Treonin	+	+	Dekompozisyon
Serin	eser miktar		Dekompozisyon
Ketoisovalerik asit	+		Deaminasyon
İsobütiraldehid	+		Dekarboksilasyon, Deaminasyon
Aseton	+		Bölünme

Suyun varlığında proteinler ışınlandığında amino asitlerle oluşan tüm reaksiyonlar bu amino asitleri içeren bir protein zinciri için de mümkündür. Ortamda su olmadığı durumda da ışınlama üzerine çalışılmıştır. Ancak gıda ışınlama konusunda fazla ilgi görmemiştir.

Gıda ışınlamada kullanılan doz aralığında proteinler üzerine olan etki genellikle düşük düzeydedir ve protein orijinine bağlı olmaksızın aynıdır. Bununla birlikte radyasyonun etkisi; proteinin yapısı, kompozisyonu, doğal veya denatüre olup olmadığı, sıvı veya donmuş olup olmadığı ve diğer maddelerin varlığı ya da yokluğu ile ilişkilidir.

Proteinlerin yapı taşı olarak yer alan 20 amino asit ve suyun radyolizi ile oluşan reaktif ürünler arasında oldukça kompleks interaksiyonlar mümkündür. Tek başına ışınlandığında radikal saldırılarına oldukça hassas olan amino asitler, bir protein yapısında derinlemesine gömülü iken daha az duyarlıdır ve bu nedenle radikal reaksiyonlara kolay kolay ulaşamaz.

Polipeptid zincirinde C-N bağlarının kırılması yanında disülfid köprülerinin yıkımı gibi diğer reaksiyonlar daha küçük proteinlere parçalanmaya neden olabilir. Işınlanmış proteinlerde saklanan radyasyon enerjisinin büyük bir kısmı protein denatürasyonu meydana getirir. Özellikle sekonder ve tersiyer yapıda değişiklikler oluşur. Bununla birlikte denatürasyon, ısıtmanın neden olduğu denatürasyondan çok daha azdır.

Besinsel açıdan gıda proteinlerinin değeri, büyük oranda onların amino asit kompozisyonuna bağlıdır. Düşük miktarda ışınlama dozları protein miktarında düşük miktarda azalmaya neden olmaktadır. Bununla birlikte protein miktarı içindeki amino asit yüzdesi artmaktadır. Işınlama ile sterilizasyonun amino asit kompozisyonu, sindirilebilirlik, biyolojik değer ve proteinlerin net kullanımı üzerine bir etkisi ise söz konusu değildir.

Karbonhidratlar

Karbonhidratlar, bir çok gıda maddesinin bünyesinde yer almaktadır. Kristalize materyal olarak radyasyona oldukça hassastır ve çok miktarda H₂, CO₂, aldehitler, ketonlar, asitler ve diğer karbonhidratları içeren ürünler oluşabilmektedir. Sulu solüsyonlarda ise oksidatif yıkım, radyasyonun hem direk hem de indirek etkisine bağlı olarak meydana gelmektedir. İndirek faaliyette esas rolü •OH radikali oynar. Çözünmüş elektronlar ve hidrojen atomlarının etkisi ise oldukça düşük orandadır. •OH radikalleri, C-H bağlarındaki hidrojeni bağlayarak su oluşturur.

Hidroksil radikalleri, glukozun 6 karbonundan hidrojen alabildiği için bir çok reaksiyon ürününün oluşabileceği bildirilmektedir. Bu reaksiyon ürünlerinin sayısı 34'e ulaşabilmektedir. En önemli reaksiyon ürünleri ise Tablo 3'de gösterilmektedir.

Glukoz, oksijen varlığında ışınlandığında deoksi bileşenlerinin oluşumu baskılanmaktadır. Buna rağmen şeker asitleri ve keto şekerlerin miktarı artmaktadır. Asitlerin oluşumu, ışınlanmış şeker solüsyonlarının pH'sında bir miktar azalmaya yol açmaktadır. 25 kGy'lik bir dozun, glukoz solüsyonunda pH değerini 3 birim azaltığı ifade edilmektedir.

Sulu şeker solüsyonlarından ziyade kristal şekerler ışınlandığında değişik sonuçlar elde edilmiştir. Gıda ışınlamada kristal şekerlerin ışınlanması için geçerli sebepler olmadığı için bu konu üzerinde fazla çalışılmamıştır. Bununla birlikte farmosötik alanda kristal şekerler, tabletlerde taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Eğer radyasyon işlemi, böyle tabletlerin sterilizasyonu için kullanılırsa kristal şekerlerin

radyasyondan ne şekilde etkilendiğine dikkat çekilmelidir. Örneğin; kristal D-fruktoz ışınlandığında baskın olarak oluşan ürün, 6-deoksi-D-threo-2,5-hekzadiulos'dur. Bu bir zincir reaksiyondan kaynaklanır ve bu reaksiyonlar D-fruktozun kristal yapısının temeline dayandırılarak açıklanabilir.

Glukoz dışındaki bir çok monosakkarit de araştırmalara konu olmuştur ve benzer reaksiyon mekanizmalarının olduğu belirlenmiştir. Disakkaritler veya polisakkaritler de ışınlandığında benzer reaksiyonlar oluşmaktadır. Buna ek olarak monosakkarit ünitelerini birbirine bağlayan glikozidik bağlar da kırılmaktadır. Örneğin nişastanın ışınlanması dekstrin, maltoz ve glukoz gibi daha küçük ünitelerin oluşmasına yol açmaktadır. Bu da solüsyonun viskozitesinin azalmasına ve dolayısıyla nişastanın sudaki çözünürlüğünün artmasına neden olmaktadır.

Kompleks bileşenlerde oluşan kırılmalar sonucu pektin ve selüloz gibi polisakkaritler de daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Böylece pektik materyaller molekül zincirlerinin kısalmasının bir belirteci olarak jelleşme kapasitelerini kaybetme eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte iyonice edici ışınlar yüksek karbonhidratlı gıdaların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bazı değişikliklere sebep olsa bile bu değişiklikler besinsel açıdan büyük önem taşımamaktadır.

Karbonhidratlar, bir gıda komponenti olarak ışınlandığında saf haldeki formlarına kıyasla radyasyona hassasiyet azalmaktadır. Örneğin saf nişastanın ve protein varlığı nedeniyle korunan buğday unu nişastasının radyoliz ürünleri karşılaştırıldığında; 5 kGy'de ışınlanmış nişastadan oluşan ürün miktarı, 50 kGy'de ışınlanmış unda oluşan ürün miktarı ile yaklaşık aynıdır.

Lipidler

Lipidler veya gıdaların yağ kısmı, esas olarak trigliseritlerden oluşur. Örneğin süt yağı %94, soya yağı %88 oranında trigliserit içermektedir. Suyun esas rolü oynamasıyla indirek reaksiyon etkilerinin görüldüğü gıda karbonhidratları ve gıda proteinlerinin aksine, lipidlerin suyun radyolizi ile oluşan herhangi bir reaktif ile reaksiyonu çoğu durumda pek de önem taşımamaktadır.

Işınlama ile yağlarda oluşan değişiklikler iki şekilde belirtilebilir: Otooksidasyon ve oksidatif olmayan değişiklikler. Işınlamadan kaynaklanan oksidatif değişiklik, ışınlanmamış üründe oluşan reaksiyon ile aynıdır. Bununla birlikte ışınlama işlemi reaksiyonu hızlandırır. Işınlama sonucu radikaller ve uyarılmış moleküller oluşur. Işınlamadan sonra bu serbest radikaller uzun bir periyotta O₂ ile reaksiyona girebilir ve serbest radikaller, alkoller, aldehytler, aldehyt esterleri, hidrokarbonlar, hidroksi ve keto asitler, ketonlar ve laktonları içeren çeşitli bileşenleri oluşturacak hidroperoksitlerin oluşumuna yol açar.

Oksidatif olmayan değişiklikler ışınlama süresince ve ışınlamadan sonra oksijenin bulunmadığı durumda oluşur. Radyolitik ürünler H₂, CO₂, CO,

hidrokarbonlar ve aldehitleri kapsamaktadır. Doymamış yağlarla hidrojenizasyon meydana gelir. Bir trigliseridin oksidatif olmayan radyolizi için genel mekanizma, molekülde seçilmiş 5 noktada ve nadiren yağ asidinin kenar karbon-karbon bağlarındaki kırılmayı içerir:

Böylece trigliseridlerin ışınlanmasına bağlı olarak bir çok hidrokarbon belirlenir. Esas bileşenler C_{n-1} ve C_{n-2} hidrokarbonlardır. Doymamış yağ asitleriyle elbette doymamış hidrokarbonlar oluşur ve çoğunlukla mono-doymamış yağ asitleri ile C_{n-2} hidrokarbonlar (triolein) ve di- veya tri-doymamış trigliseridler ile C_{n-1} hidrokarbonlar (trilinolein) önem kazanmaktadır. Bununla birlikte C_{n-1} hidrokarbon miktarı, doymuş trigliseridlerle kıyaslandığında çift bağların karbonil bölgesindeki mümkün olabilecek kırılmaları azaltması sebebiyle doymamış yağ asitlerinde genellikle daha azdır. Benzer şekilde aldehidler, metil ve etil esterler de oluşur.

Genellikle 50 kGy'in altındaki dozlar yağ kalitesinde çok büyük değişikliklere yol açmaz. Bununla birlikte 20 kGy'lik bir doz istenmeyen flavor değişikliklerine neden olmaktadır. Işınlanmış yağlarda artan oksidasyon eğer hava izole edilmezse peroksit değerinin yüksek seviyelere ulaşmasına neden olur. Eğer lipidler ışınlanacak gıda maddesinde toplamın sadece bir kısmını oluşturuyorlarsa meydana gelen değişimler o kadar da önemli değildir. Et ışınlanmasının gerçekleştirildiği çeşitli çalışmalardan elde edilen sonuçlar, proteinler veya mümkün olan protein-karbonhidrat interaksiyonunun radyasyon dozu ile artan güçlü bir antioksidan etki oluşturduğunu göstermektedir. Böylece oksidatif değişikliğe karşı lipidler korunmaktadır.

Sulu sistemlerde ışınlama özellikle oksijen varlığında hidrojen peroksit üretebilir. Işınlama sonrası depolama süresince sistemin diğer bazı bileşenleri okside olurken hidrojen peroksit kademeli olarak kaybolacaktır. Bazı okside olan maddeler ışınlamadan hemen sonra daha düşük konsantrasyonda bulunsunlar ya da bulunmasınlar, depolama süresi boyunca daha yüksek miktarlara ulaşabileceklerdir. Bu tip işlem sonrası etkiler, ışınlama ile sınırlandırılmamalıdır. Çünkü bir çok madde veya gıda maddesi pişirilip pişirilmediğine, dondurulup dondurulmadığına ve kurutulup kurutulmadığına bağlı olarak depolama süresince çeşitli kimyasal değişikliklere maruz kalabilirler.

Minör Bileşenler

Vitaminler

Vitaminler gıdalarda bulunan önemli minör bileşenlerdendir. Bir çok gıda muhafaza işlemi, bazı vitamin kayıplarına yol açabilmektedir. Işınlamanın sebep olduğu vitamin kayıpları üzerine yapılan çalışmaların sonuçları çelişkilidir. Bazıları saf vitamin solüsyonları ile elde edilen sonuçları esas aldıkları için kayıp miktarını çok fazla tespit etmişlerdir. Radyasyon kaynaklı vitamin kayıpları aynı dozda

ışınlanmış bir gıda ile karşılaştırıldığında saf solüsyonlarda çok daha fazladır. Örneğin sulu solüsyonda B₁ vitamini (0.25 mg/100 ml), 0.5 kGy'lik dozla ışınlamadan sonra %50 oranında kayba uğramıştır. Halbuki aynı dozda kurutulmuş tüm yumurtanın (B₁ miktarı 0.39 mg/100g) ışınlaması %5'den daha az bir yıkıma sebep olmuştur. Bu, çeşitli gıda komponentlerinin karşılıklı olarak birbirini korumasının nedenidir.

Bazı araştırma sonuçları da kayıpları olduğundan daha az değerlendirmiştir. Çünkü analizler, ışınlamadan hemen sonra gerçekleştirilmiştir. Işınlamanın sebep olduğu bazı vitamin kayıpları, çeşitli gıdalarda depolama süresince özellikle oksijen uzaklaştırılmamışsa devam edebilir. 1 kGy'e kadar ışınlanmış ve havanın izole edilmediği ortamda depolanmış yulaflar ışınlamadan hemen sonra %20 oranında E vitamini kaybına uğramıştır. Depolamanın 6. ve 8. ayında ışınlanmamış örneklerle karşılaştırıldığında kayıp %45'dir. Aynı materyal, ışınlanıp hava geçirmez paketlerde azot atmosferde depolandığında E vitamini kaybı 8 ay depolama sonunda bile önemsenmeyecek düzeydedir.

Yeterince göz önüne alınmayan diğer bir faktör de pişirme süresince oluşabilecek vitamin kayıplarıdır. Örneğin yulafta 100°C'de 10 dakika ısıtmanın neden olduğu vitamin kayıplarının 0.25 kGy'le ışınlanmış örnekteki vitamin kaybından çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Genellikle radyasyon dozunun artışı ile vitamin kayıpları arttığı için yüksek dozda ışınlama istenmeyen duyuşal etkileri minimize edecek uygulama koşullarını gerektirir. Bu koşullar vitamin kayıplarını azaltacaktır.

Suda çözünen vitaminler arasında tiamin radyasyona en hassas vitamindir. Bunu vitamin C, pridoksin (B6), riboflavin (B2) ve niasin takip eder. Bununla birlikte böyle bir genelleme yapmak pek de doğru değildir. Çünkü değişik vitaminlerin nisbi hassasiyeti, ışınlanmış materyale bağlıdır. Örneğin belli koşullar altında farklı tahıllarda riboflavin ve tiamin miktarı üzerine yapılan çalışmalarda tüm yulafta yaklaşık aynı oranda hassasiyet belirlenirken, tüm buğdayda tiamin, riboflavine kıyasla ışınlamaya çok daha hassas olarak tespit edilmiştir.

Yağda çözünen vitaminler arasında α -tokoferol, radyasyondan en çok etkilenen vitamindir. Bunu Vitamin A ve Vitamin K izler. Vitamin D ise diğerlerine nazaran daha stabildir.

Tuzlar

Değişik amaçlarla gıdalara ilave edilen genel tuzların çoğu (kloritler, sülfatlar, fosfatlar), suda oluşan primer radikallere karşı nisbi olarak duyarlı değildir. Kürlenmiş etlerde rengi korumak amacıyla kullanılan nitrat ve nitritler ise bunun dışındadır.

Kaynaklar:

- Anonymous 1972. Food Irradiation Information. November-1972. No:1.
- Anonymous 1975. Food Irradiation Information. November-1975. No:5.
- Anonymous 1978. Food Preservation By Irradiation. Iaea Proceedings Series. Vol:1.
- Adam, S., Paul, G., Ehlermann, D., 1982. Influence Of Ionizing Radiation On The Fatty Acid Composition Of Herring Fillets. Radiat. Phys. Chem. 20. 289-295.
- Anonymous 1982. Training Manual On Food Irradiation Technology And Techniques.
- Iaea Technical Reports Series No:114.
- Anonymous 1986. Ionizing Energy In Food Processing And Pest Control: I. Wholesomeness Of Food Treated With Ionizing Energy. Council For Agricultural Science And Technology. Report No.109.
- Diehl, J.F.1990. Safety Of Irradiated Foods. Usa.
- KISS, I.F. 1992. The Chemical Effects Of Ionizing Radiation On Food. Fao/Iaea Regional Training Course For Europe And The Middle East On Regulatory Control Of Food Irradiation. Hungary, 1992.
- Anonymous 1999. High-Dose Irradiation: Wholesomeness Of Food Irradiated With Doses Above 10 Kgy. Who Technical Report Series. 890. Geneva.

İŞINLANMIŞ GIDALARIN TEŞHİS METOTLARI

Dr. Hilal B. D. HALKMAN

TAEK Ankara Nukleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi

Istanbulyolu 30.km. Kazan/Ankara

Son yıllarda, gıda teknolojisinin bazı alanlarında iyonize radyasyonun kullanılmasına izin veren ülkelerin sayısında önemli artışlar olmuştur. Işınlanmış gıdaların teşhisi amacıyla geliştirilen yöntemler ise ışınlama yöntemlerinin doğal bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.

1980'li yılların ortalarından itibaren ışınlanmış gıdaların teşhisi için yöntem geliştirme konusunda önemli araştırmalar yapılmıştır. Işınlama işleminin giderek ticari hale gelmesi, ışınlanmış gıdaların uluslararası ticaret hacminin giderek büyümesi, bir çok ülkede bu teknolojinin kullanılması ile ilgili düzenlemelerin farklı olması ve tüketicilerin ışınlanmış gıdaların açık olarak işaretlenmesi konusundaki talepleri bu tür gıdalarda kullanılacak teşhis yöntemlerini kendiliğinden önemli hale getirmiştir.

İdeal bir yöntemin sahip olması gereken bazı özellikler şunlardır:

- Işınlama için spesifik olmalı ve diğer prosesler veya depolama tarafından etkilenmemelidir,
- Doğru ve yenilenebilir olmalıdır,
- Teşhis sınırı gıdaya uygulanması muhtemel minimum dozun altında olmalıdır,
- Geniş bir yelpazedeki ürünlere uygulanabilmelidir,
- Uygulaması hızlı ve kolay olmalıdır,
- Gıda maddesine absorbe edilmiş radyasyon dozu hakkında tahmini bilgi vermelidir.

Ancak bütün bu özellikleri bir araya getiren ideal bir yöntem geliştirilememiştir. Bu nedenle ışınlanmış gıdaların teşhisi için birden fazla yöntemin kullanılması gerekli görülmektedir. Bir gıda maddesinin iyonize radyasyonla, yöntemine uygun olarak muamele edilip edilmediğinin gösterilmesi ise gıda maddesinde ışınlamaya bağlı olarak oluşan spesifik değişikliklerin belirlenmesiyle oluşmaktadır.

Teşhis Yöntemleri **Fiziksel Yöntemler**

Elektron Spin Rezonans (Esr Veya Epr) Tekniği

İyonize radyasyon ışınlanmış materyallerdeki, yumuşak dokularda radikaller, radikal-iyonlar vb. oluşturur. Ancak bunların çoğunun stabil olmaması nedeniyle

ışınlamanın teşhisinde ESR (EPR) kullanılamaz. Buna karşın katı biyolojik materyallerde tohumlar, kabuklar, hücreler ve dokular (kemik vb.) gibi gıdaların sert matrikslerinde oluşan paramagnetik merkezler (radikaller gibi) stabil olup, oda sıcaklığında ESR tarafından belirlenebilirler. Mineralize olmuş dokularda ışınlamadan sonra gözlenen spesifik ESR sinyalleri kristal selüloz molekülleri üzerindeki serbest radikallerin neden olduğu zarardan, zarar görmüş hemiselüloz ve ilişkili polimerlerden (lignin gibi) kaynaklanmaktadır ve yıllarca süren depolama süresince stabil kalabilirler.

Siklo Bileşiklerin (2-Alkil Siklo Bütanon) Tespiti

Bu bileşikler normal olarak yağ asitlerinden oluşmayan bileşikler olup sadece ışınlama sonucunda doymuş trigliseritlerin radyolizisi ile ortaya çıkmaktadır. Işınlama süresince bir yağ asidi veya trigliseritin karbonil grubu üzerindeki oksijenden bir elektron ayrılması sonucu akil-oksijen bağı ayrılır ve 2-alkil siklo bütanonlar oluşur. Hekzan yardımıyla yağ içeren gıda örneğinden 2-DCB (2-Dodesil siklo bütanon) ve TCB (2-Tetradesil siklo bütanon) ekstrakte edilir ve GC-MS tekniği ile bu bileşikler saptanır. Bu güne kadar yapılan araştırmalarda, bu bileşiklerin ışınlanmamış veya mikrobiyolojik olarak bozulmuş bir örnekte bulunmadığı, sadece ışınlanmış örneklerde oluştuğu bildirilmiştir. Araştırmalar bu bileşiklerin pişirme, havalı, vakum veya karbondioksit atmosferinde ambalajlama veya uzun süreli depolama sonucu da oluşmadığını göstermiştir.

O-Tirozinin Tespiti

O-Tirozin ışınlama sonucu oluşan radyolitik bir üründür. Doğal proteinlerde O-tirozin ve M-tirozin bulunmazken fenilalanin veya fenilalanin içeren protein yada proteinli gıdaların (et, tavuk, balık ve balık ürünleri) ışınlaması sonucu Orta-, Meta- ve Para-hidroksi-fenilalanin meydana gelir. Bu nedenle, bu radyolitik ürünler ışınlanmış gıdaların belirlenmesine bir indikatör görevi yapar. O-tirozin teşhisinde GC-MS ve HPLC teknikleri kullanılmaktadır.

Lipit Peroksitlerin (H₂O₂ Ve Organik Peroksitler) Tespiti

Lipit peroksitler ışınlama sonucu oluşan radyolitik ürünlerdir. Doymamış yağ asitlerinin hava bulunan bir ortamda radyolizisi sonucu Lipit Hidroperoksit (LHP) meydana gelir. Bununla birlikte (LHP) otooksidasyonla üretilir ve stabil değildir. Gıdada bulunan antioksidan ve oksijen düzeyi ürünleri etkileyecektir. Peroksidasyon hızı gıda içinde bulunan radikaller ve oksijenin konsantrasyonlarına bağlıdır. İyonize radyasyon lipit içeren gıdanın peroksidasyonunu hızlandırabilir. Işınlamanın neden olduğu peroksidasyon hızı otooksidasyondan çok daha fazladır.

Gaz Oluşumunun Tespiti

Hidrojen ve karbon monoksit ışınlama sonucu oluşan radyolitik ürünlerdir. Su içeren gıdaların radyolizisi sonucunda birçok düşük molekül ağırlığına sahip gaz oluşur. Gıdada sıkışmış olarak bulunan radyolitik gazlar ısıtma veya parçalama sonucunda serbest kalır ve bu gazlar GC veya gaz sensörleri ile tespit edilebilir. Yöntemin dezavantajı, düşük molekül ağırlığına sahip bu gazların teşhisten önce örnek tipi, gıda tipi, depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak atmosfere difüze olabilmeleridir.

DNA Yöntemleri

DNA‘Comet-Assay’ Tekniği

Işınlanmış gıdalarda iyonize radyasyonun nükleik asitler üzerine etkisiyle mikroorganizmaların inaktivasyonu, böceklerin dezenfeksiyonu, filizlenmenin inhibisyonu veya olgunlaşmanın geciktirilmesi mümkündür. Bu etkiler ışınlama sonucu gıdalarda bulunan böcek ve mikroorganizmaların DNA’larında görülebilir.

DNA ışınlamaya karşı duyarlı bir hedef olup iyonize radyasyonun etkisiyle DNA fragmentlere parçalanır (24). DNA’da ortaya çıkan değişikliklerin teşhisi ise ışınlama için bir indikatör görevi yapar. DNA’da radyasyon kaynaklı değişikliklerin teşhisi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlarla DNA baz zararı, DNA denetürasyonu ve kopan bağların teşhisi 8-hidroksi-guanin veya 8-hidroksi-adenin gibi dekompozisyon ürünlerinin tespiti yapılabilmektedir. Ancak DNA’nın gıdadan izolasyonu (genelde mitokondrial DNA), gıdanın görmüş olduğu işlemler (Isıtma, tekrarlanmış dondurma vb.), işlemlerin uzun olması, enzimatik parçalanma v.b. faktörler bu yönemin dezavantajlarıdır.

Işınlanmış gıdaların teşhisinde tek hücrelerin (Comet assay) mikrojel elektroforozisi basit ve hızlı bir yöntemdir. Bu yöntem bir elektrik alanına maruz kalan bir agaroz jelde DNA’nın taşınması esasına dayanır. Tek hücreler veya çekirdekçikler agarozaya yerleştirilir ve lizisten sonra, sağlam, zarar görmemiş DNA elektroforozis üzerinde hücrenin dışına taşınmaz (büyük boyut-oldukça yavaş hareket). Oysa, eğer DNA fragmente olursa fragmentler (nükleik asit) taşınabilir (küçük boyut-oldukça hızlı hareket) ve ‘Comet’ler akridin oranj ile yeşil fluoresan renk vererek görünür hale gelir.

Mitokondrial - DNA Tekniği

Hücre enzimlerine karşı DNA’nın duyarlı olması nedeniyle, DNA zararlarının teşhisinde bu tür engellemeleri ortadan kaldırmak amacıyla çevresinde mitokondrial duvarlar bulunan Mt-DNA kullanılmaktadır. Mitokondri içinde 3 tip DNA (linear DNA, helezon DNA, dairesel DNA bulunmakta olup, DNA iplikçiklerinde ortaya

çıkan kırıklar ışınlamaya karşı spesifikdir. Bu iplikçiklerde meydana gelen kırılmaların belirlenmesi ışınlamanın teşhisini olanaklı kılar.

Biyolojik Yöntemler

Çimlendirme Tekniği

Meyve ve tahılların ışınlanmasına böceklenmenin önlenmesi ve depolama süresinin uzatılması amacıyla bir çok ülkede izin verilmiş olup, ışınlama dozu ise 1 kGy'in altındadır. Çoğu teşhis yöntemi ile bu dozun belirlenmesi zordur. Çimlenme gama ışınlama ile inhibe edilir. Ancak bunun teşhis amacıyla kullanılmasını; ürün cinsi, hasat zamanı ve depolama koşulları nedeniyle değişkenlik gösterdiğinden engellenmekte ve teşhis için oldukça uzun süre gerektirmektedir. Bu nedenle çimlenme testi modifiye edilerek yarı embriyo testi geliştirilmiştir .

Mikrobiyolojik Yöntemler

DEFT/APC Tekniği

DEFT canlı mikroorganizma oranına bakılmaksızın gıda üzerindeki toplam mikroorganizma sayısının belirlenmesinde kullanılır. DEFT, çiğ süt örneklerindeki mikroorganizmaların hızlı sayımı için geliştirilmiş bir tekniktir (30). Bu teknikte (DEFT) mikroorganizmalar (aktif + inaktif) bir membran üzerinde tutulur ve akrinin oranj boyası ile mikroorganizma çekirdeğindeki amino asitler (DNA ve RNA) boyanarak epifluoresent mikroskop ile sayılır. Aerob Plate Count agar (APC) üzerinde koloni oluşturma yeteneğindeki canlı aerobik mezofilik mikroorganizmalar sayılır. Işınlamadan önce fluoresens oranj renk veren canlı mikroorganizmalar ışınlamadan sonrada aynı rengi vermeye devam eder.

Soğutulmuş ve bu sayede mikroorganizma sayısı sabit kalabilen gıdalarda kullanılan bu yöntemde, ışınlanmış gıda örneklerinde DEFT sayısı ile APC sayısı arasındaki fark oldukça fazla olmaktadır. DEFT/APC sayısı; $\text{Log DEFT/APC} = \text{Log}_{10}(\text{DEFT Sayı/g}) - \text{Log}_{10}(\text{CFU/g})$ formülü ile hesaplanırken; ışınlanmamış örneklerde $\text{Log DEFT/APC} \leq 4$; ≥ 5 kGy düzeyinde ışınlanmış örneklerde ise $\text{Log DEFT/APC} > 4$ olarak belirlenmiştir.

İmmunolojik Yöntemler

Dihidrotimidin'in Tespiti

DNA'da görülen iyonize radyasyon ürünlerinden birisi de, ışınlama sonucu timidinden oluşan dihidrotimidin'dir. Dihidrotimidin anoksik koşullarda sudan kaynaklanan serbest radikaller ve timidin interaksyonu ile üretilir(34).Dihidrotimidin başka herhangi bir etki sonucu üretilmeyip, ışınlamaya spesifikdir. Dihidrotimidin

teşhisinde; dihidrotimidine spesifik bir antibadının kullanıldığı ELISA (enzyme linked immunosorbat assay) yönteminden yararlanır.

Protein Denatürasyonu'nun Tespiti

Işınlama sonucunda proteinlerin denatürasyonu ortaya çıkar ve bunun sonucunda molekül ağırlıklarında, elektroforetik modellerinde ve inaktivasyonda değişiklikler olur. Ancak ışınlama sonucunda proteinlerin molekül ağırlıklarında, elektroforetik modellerinde ortaya çıkan değişiklikleri ısıtma sonucu oluşan denaturasyondan ayırt etmek oldukça güçtür. Ancak yinede ışınlamaya spesifik olan degrade olmuş bir protein fragmentasyonu oluşmakta ve protein ve peptit antijenler spesifik antibodiler kullanılarak immuno-kimyasal yöntemlerle belirlenebilmektedir.

Işınlanmış gıdaların teşhisi için yukarıda belirtilen yöntemlerin kullanılabilir olup olmadığını tespit etmek amacıyla birçok kordineli çalışma yapılmıştır.

Yapılan araştırmalarda elde edilen başarılı sonuçlar göz önüne alınarak 5 yöntem Avrupa Standardizasyon Komitesine (CEN) sunulmuştur:

- Yağ İçeren Işınlanmış Gıdaların Teşhisi; 2-alkil siklo bütanon'ların Gaz Kromatografik/Mass Spektrofotometrik Analizi,
- Yağ İçeren Işınlanmış Gıdaların Teşhisi; Hidrokarbonların Gaz Kromatografik Analizi,
- ESR Spektroskopi ile Selüloz İçeren Işınlanmış Gıdaların Teşhisi,
- Termoluminesens Yöntemi ile Silikat Minerallerin İzole Edilmesi ile Işınlanmış Gıdaların Teşhisi,
- ESR Spektroskopi Yöntemi ile Kemik İçeren Işınlanmış Gıdaların Teşhisi.

Kaynaklar

Anonymous, 1990. Co-Ordinated Research Programme On Analytical Detection Methods For Irradiation Treatment Of Foods (Admit). First Research Co-Ordinating Meeting, Poland, 25-29 June 1990, Iaea, Vienna.

Anonymous, 1992. Co-Ordinated Research Programme On Analytical Detection Methods For Irradiation Treatment Of Foods (Admit). Second Research Co-Ordinating Meeting, Hungary, 15-19 June 1992, Iaea, Vienna.

Anonymous, 1994. Co-Ordinated Research Programme On Analytical Detection Methods For Irradiation Treatment Of Foods (Admit). Third Research Co-Ordinating Meeting, Belfast, 20-24 June 1994, Iaea, Vienna.

Stevenson M.H. And E.M., Stewart, 1999. Identification Of Irradiated Foods: The Current Status. Fao/Iaea/Who International Conference On Ensuring The Safety And Quality Of Food Through Radiation Processing. Radiat.Phys.Chem. 46,4-6.

Deighton, N., S.M., Glindewell, B.A. ,Goodmann And I.M., Morrison, 1993. Electron Paramagnetic Resonance Of Gamma Irradiated Cellulose And Lignocellulosic Material. Int. J. Food Sci. Tech. 28,45-55.

YÜKSEK DOZ DOZİMETRESİ

Mehmet Doğan TARAKLI

TAEK Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi

Istanbul yolu 30.km. Kazan/Ankara

Endüstride radyasyon uygulamaları, 1950'li yıllardan bu yana hızlı bir gelişme göstermiş ve geniş kullanım alanlarına ulaşmıştır. Gıda ışınlaması, radyasyonla sterilizasyon ve polimer endüstrisi en önemli uygulama alanlarıdır.

Radyasyonla sterilizasyon, 1970'li yıllardan itibaren uygulanmaya başlanmış ve günümüzde tüm Dünyada üretilen tek kullanımlık tıbbi malzemelerin %50'den fazlası radyasyonla steril edilmektedir. Polimer endüstrisinde, radyasyon polimerleştirme, çapraz bağlanma ve özel nitelikte yeni malzeme elde etmek için polimer moleküllerine çeşitli monomer aşılama işlemlerinde kullanılmaktadır.

Yüksek doz dozimetresi bütün bu radyasyon uygulamalarında doz hızı ve ışınlanan malzemeler tarafından soğurulan dozun ölçülmesinde kullanılan temel bir araçtır.

Gama ışınlayıcılarının ve elektron hızlandırıcılarının endüstriyel ölçekte kullanılmalarının yaygınlaşması sonucu işlem kontrolünde dozimetre kullanımı önem kazanmıştır. Tıbbi ürünlerin radyasyonla sterilizasyonunda ve gıda ışınlamasında toplum sağlığı açısından soğurulan doz ölçümlerinin tam ve hassas olarak yapılması gereklidir.

Soğurulan dozun ölçümünün kesinliği dozimetrik sistemin kalitesi ile doğrudan ilgilidir.

TANIMLAR

Soğurulmuş doz (D)

Işınlanan maddenin birim kütlesi (dm) tarafından soğurulan radyasyon enerjisi (dE) miktarıdır.

Soğurulmuş doz birimi gray (Gy)'dir.

!Gy= 1Joule/kg (eski birim; radiation absorbed dose, rad=0.01 Gy)

Soğurulmuş doz hızı (D')

Soğurulmuş dozun (dD) birim zamandaki (dt)değişimidir.

$D' = dD/dt$

Soğurulmuş doz hızı birimi Gy/s(rad/s)

Durdurma gücü (S) (stopping power)

Belirli bir enerjiye sahip yüklü bir parçacığın madde içinde kat ettiği yol (dx) boyunca kaybettiği enerji (de) miktarıdır.

$$S=dE/dx \text{ J m}^{-1}$$

Parçacığın enerjisine ve maddenin kalınlığına göre değişir

Radyokimyasal verim (G-değeri)

Kimyasal dozimetride önemli bir büyüklüktür. Işınlanmış bir malzemede ortalama radyasyon enerjisinin (e) oluşturduğu yok ettiği veya değişime uğrattığı molekül, iyon, atom veya serbest radikal sayısıdır.(N)

$$G=N / e \text{ mol J}^{-1}$$

Molar lineer soğurma katsayısı (e)

Standart konsantrasyondaki bir çözeltinin ölçülen dalga boyundaki absorbansının (A) molar konsantrasyonuna (M) ve kullanılan küvetin içinde ışığın kat ettiği yola (pathlength) (d) bölümüdür.

$$e=A/Md \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

SOĞURULMUŞ DOZ ÖLÇÜMÜ

Radyasyon prosesinde ışınlanan her hangi bir ürün için prosesin tam olarak yerine getirilmesi ve prosesin kontrollü soğurulan dozun kontrolüne dayanır.

Soğurulmuş dozun tespitinde kullanılan dozimetre radyasyona karşı ölçülebilir ve tekrar üretilebilir etkileşme sahip cihaz yada malzemedir.

Radyasyon uygulamalarında dozimetri proses kontrolü için dolaylı bir metoddur. Dozimetre okumalarından elde edilmiş soğurulmuş doz, dozimetrenin kendisi tarafından soğurulmuş dozdur. Soğurulmuş doz radyasyon enerjisinin miktarına ve soğurucunun atomik kompozisyonuna bağlı olduğu için, ışınlanan malzemelerin radyasyon soğurma özelliklerinin bilinmesi gerekir. Işınlanan malzemelerin radyasyon soğurma özellikleri dozimetrenin soğurma özelliklerinden farklı olduğundan dozimetre okumalarından elde edilen soğurulmuş doz, aynı radyasyon alanında ışınlanmış olmalarına rağmen malzeme tarafından soğurulmuş doza eşit değildir.

Bu nedenle dozimetre okumalarından elde edilen doz değeri teorik bir hesaplama ile malzeme tarafından soğurulmuş doza dönüştürülür. Ancak bu işlemler rutin uygulamalarda pratik değildir. Bu nedenle okunan doz su tarafından soğurulan doza dönüştürülür. Pratikte ışınlanan malzemelerin ve kullanılan dozimetrelere

radyasyon soğurma özelliklerine yakın olduğu için okunan doz malzeme tarafından soğurulmuş doz olarak ifade edilir.

DOZİMETRELERİN SINIFLANDIRILMASI

Dozimetreler kullanım amaçlarına göre sınıflandırılırlar; referans standart dozimetreler, rutin dozimetreler ve referans transfer dozimetreler

Referans standart dozimetreler

Kalorimetreler ve iyon odaları birincil dozimetrelerdir. Soğurulmuş doz ölçümü iyon akımı ve sıcaklık gibi temel fiziksel büyüklüklerin veya standart kimyasal çözeltilerin radyo kimyasal veriminin (G-değeri) ölçümüne dayanır.

Kalorimetre (birincil standart) ve fricke (ikincil standart) çözeltisi radyasyon alanlarında ve rutin dozimetrelerin kalibrasyonunda kullanılır.

İyon odaları, standart dozimetre olarak radyasyon terapisinde ve radyasyon korunmasında kullanılan, uygulanabilir doz aralığı geniş ve yüksek doz hızlarında hassas doz ölçümler yapabilen bir dozimetredir.

Kalorimetre

Kalorimetreler, termal olarak izole edilmiş bir soğurucu kütlede soğurulan radyasyon enerjisi tarafından depolanan ısının oluşturduğu sıcaklık değişiminin ölçümü prensibine dayanan dozimetrelerdir. Oluşan sıcaklık değişimi radyasyonla orantılıdır. Kalorimetreler, doz hızlarının yüksek olması nedeni ile elektron hızlandırıcılarında kullanılırlar. Soğurulmuş dozu $\pm 1-2$ hassasiyetle ölçerler

$$D = \Delta E / m = \Delta T \times C \times m$$

ΔT : sıcaklık değişimi

C : soğurucu kütlenin özgül ısısı

m : soğurucu kütle

Bir çok kalorimetre vardır, ancak en çok kullanılan kalorimetreler su kalorimetresi ve karbon kalorimetreleridir. Karbon kalorimetreleri karbonun özgül ısısının düşük olmasından dolayı daha hassastır. Bu nedenle düşük enerjili elektron hızlandırıcılarında kullanılırlar.

Kalorimetrenin avantajları:

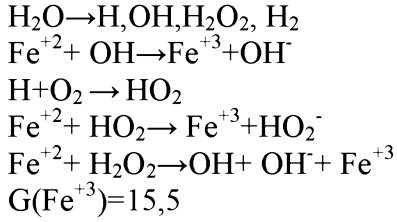
-Radyasyon enerjisinin tamamına yakını soğurucu tarafından soğurulur ve hızla ısıya dönüşür ve sıcaklık yükselmesine neden olur. Bu sıcaklık farkı dozla orantılıdır.

-Yüksek doz hızlarında ışınlandıklarında, büyük ölçüm hatalarına neden olabilecek saturasyon ve tekrar birleşme gibi etkiler yoktur.

-Soğurucu maddeki sıcaklık yükselmesi, radyasyonla etkileşir etkileşmez oluşur ve izole olmuş bütüne yayılır.

Ferro sülfat (Fricke) dozimetresi

Kimyasal bir dozimetredir. Dozimetre çözeltisi, 10^{-3} mol/lit demir (II) sülfat veya demir(II) amonyum sülfat, 0,4 mol/lit sülfürik asit ve bu çözelti organik safsızlıklara çok hasas olduğu için 10^{-3} mol/lit sodyum klorürün, iki kere damıtılmış su ile 1 lt'ye tamamlanması sonucu oluşturur. Fricke dozimetresi, demir(II) iyonlarının oksidasyon yolu ile demir (III) iyonlarına yükseltgenmesi temeline dayanır. Oksidasyon aşağıdaki tepkimeler yolu ile oluşur.



Demir (III) iyonlarının konsantrasyonu UV-visible spektrofotometresinde 304 nm'de optik densitenin ölçümü ile hesaplanır. Demir(III) iyonlarının molar linear soğurma katsayısı (molar linear soğurma katsayısı) ve radyo kimyasal verimi kullanılarak soğurulmuş doz hesaplanır.

$$\begin{aligned} D &= \Delta A / G(\text{Fe}^{+3}) \epsilon_m \rho \\ \Delta A &: \text{absorbans değişimi} \\ G(\text{Fe}^{+3}) &: 15,5 \text{ iyon } (100\text{eV})^{-1} \\ \epsilon &: \text{Fe}^{+3} \text{ ün molar zayıflama katsayısı} = 2130(\text{ion.cm})^{-1} \\ \rho &: \text{çözeltinin yoğunluğu} = 1,020\text{gr/lt} \\ t &: \text{ölçüm sıcaklığı} = 20^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$D = 2,85 \times 10^2 \times \Delta A \text{ Gy}$$

Fricke dozimetresinin okuma sıcaklığı bağımlılığı $\% \pm 0,7$ 'dir. Sistem soğurulmuş dozu $\pm 1-2$ 'lik hata ile ölçer. Fricke çözeltisinin tek dez avantajı uygulanabilir doz aralığının (30-400Gy) çok kısıtlı olmasıdır.

Gama ışınlama tesislerinde doz hızı tesbitinde ve rutin dozimetelerin kalibrasyonunda kullanılır.

RUTİN DOZİMETRELER

Rutin dozimetrelerin performansları referans dozimetreler kadar iyi değildir çevre faktörlerinden etkilenirler. Rutin dozimetrelerin belirsizlikleri $\% \pm 5$ düzeyindedir. ucuz ve kullanımların kolay olması nedeni ile çok sayıda dozimetre

kullanımı gerektiren doz haritalama ve rutin doz kontrollü için uygun dozimetrelere. Rutin dozimetrelere bir referans dozimetre kullanılarak kalibre edilmeli ve bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmalıdır.

Sıvı kimyasal dozimetrelere

Kimyasal dozimetre, radyasyonun neden olduğu reaksiyonlar sonucu oluşan kimyasal değışikliklerin ölçümüne dayanır. Bir kimyasal dozimetre genellikle, soğurulmuş enerjinin çoğunu depolayan bir çözücü ve bu çözücünde radyasyon etkisi ile oluşan ürünlerle etkileşerek ölçülebilir kimyasal değışiklikler oluşturan çözünen maddeden oluşur.

Serik seroz dozimetresi

Dozimetre çözeltisi, 0,4 mol dm⁻³ sulu sülfirik asit ve serik sülfat veya serik amonyum sülfattan oluşur. Serik sülfat ve serik amonyum sülfat konsantrasyonu 2x10⁻⁴ mol dm⁻³ (uygulanabilir doz aralığı 0,1-0,6 kGy) ile 5x10⁻² mol dm⁻³ (uygulanabilir doz aralığı 40 -200 kGy) arasında değışir. Radyokimyasal verimi serik iyonlarının başlangıç konsantrasyonuna bağımlıdır. Işınlanan çözeltide serik iyonları seroz iyonlarına indirgenir.

Spektrofotometrik ölçüm öncesi çözelti 0,4 mol dm⁻³ sülfirik asit ile 50-100 defa seyreltilmelidir. Spektrofotometrede 320 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değışimi soğurulmuş dozla hemen hemen linner olarak artar. Elektron ve gama ışınları için kullanılabilir.

Serik seroz dozimetresinin dezavantajları

- safsızlıklara hasaslık,
- konsantrasyon bağımlılığı,
- ışığa karşı hasaslık(özellikle spektro fotometrik analizde, seyreltmeden sonra çok hasas),
- raf ömrü kısadır.(bir ay)

Ethanol klorobenzen dozimetresi (ECB)

Dozimetre çözeltisi, 240 ml klorobenzen (C₂H₅Cl), 40 ml damıtılmış su ve saf ethanol (C₂H₅OH)' dan oluşur. Dozimetrenin temeli, ışınlanan çözeltide elektron yakalanması sonucu hidroklorik asit (HCl) oluşumuna dayanır

$e^- + C_6H_5Cl \rightarrow Cl^- + C_6H_5$ ve Cl⁻ iyonu ortamdaki su ve alkol ile etkileşerek HCl açığa çıkar

$Cl^- \rightarrow HCl$

Oluşan HCl asit soğurulmuş dozla doğrudan ilişkilidir. Dozimetre okuma yöntemleri:

- Klor veya hidrojen iyon konsantrasyonunun titrasyon ile belirlenmesi,
- İletkenliğin yüksek frekans analizi ile ölçümü (osilometrik metod),
- spektrofotometrik analiz.

Uygulanabilir doz aralığı; titrasyon metodu ile 0,4-400 Gy, osilometrik metod ile 100 Gy-100 kGy ve spektrofotometrik analiz ile 10 Gy -10 kGy'dir

Elektron hızlandırıcıları ve gama ışınlama tesislerinde kullanılabilen ECB dozimetre çözeltisinin ışınlama sıcaklığı ve nem etkisi gibi çevre faktörleri etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Çözelti 2ml veya 5ml'lik ampüllerde ışınlanır. Osilometrik okuma metodu ile ölçüm yapıldığında ampül açılmadan değerlendirildiği ve aylarca kararlılığını koruması nedeni ile ışınlanan ürünlerin soğurduğu doz için bir kanıt teşkil eden arşivleme için uygundur.

Potasyum dikromat

Dozimetre çözeltisi, $2 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3}$ potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ gümüş dikromat ve distile sudan oluşur. Işınlanan çözeltide dikromat iyonları (Cr_2O_7)⁻² kromik (Cr^{+3}) iyonlarına indirgenir. Dikromat iyonlarının konsantrasyonunun azalması ile soğurulan doz arasında lineer bir ilişki vardır. Hazırlanan çözelti 1 kGy'lik doza kadar safsızlıkların giderilmesi amacı ile ön ışınlama yapıldıktan sonra kullanılabilir.

Spektrofotometrede 440 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değişimi yardımı ile soğurulmuş doz hesaplanır. Elektron ve gama ışınları için kullanılabilen bu dozimetrenin uygulanabilir doz aralığı yukarıda verilen dozimetre çözeltisi için 5-40 kGy'dir.

Radyokromik boyar madde çözeltileri

Bu çözeltiler renksiz boyalardan oluşur ve radyasyonla etkileştiklerinde derin ve kalıcı bir renklenme meydana gelir. En çok kullanılan çözeltiler; trifenil metan boyar maddelerinin renksiz siyanidleridir. Organik sıvı çözeltiler elde etmek için trifenil metan hidrofobik ve hidrofilik çeşitlerinden pararosanilin siyanid ve kırmızı boya çözeltileri kullanılır. Seyreltik zayıf asit (karboksilik asit gibi) ve polar organik çözücü (alkoller, alkol esterleri ve N, trietil fosfat, olimetil sülfat gibi) ortamlarda iyonize radyasyon bağ kopmasına neden olur ve siyanid radikali ayrılır. Ortamdaki fazla H^+ iyonları tarafından yakalanarak geri reaksiyon engellenir bu nedenle renklenme kalıcıdır. Optik densitedeki artış soğurulan dozla lineer olarak artar.

Uygulanabilir doz aralığı 10-30 kGy'dir. Radyo kimyasal verim değeri (G-değeri) boyar maddenin konsantrasyonuna, çözücülere ve oksitleyicilere göre

değişmektedir. Molar lineer absorpsiyon katsayısı boyar madde ve çözücüye bağlı olarak $10-14 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{mol}$ arasında değişir.

Katı dozimetreler

Bir çok katı yada inorganik kristal (amino asitler gibi), veya amorf malzemeler yüksek doz dozimetrisinde kullanılmaktadır. Bu malzemeler rutin ölçümler için kullanışlı olmakla beraber tamlık ve kesinlikleri referans dozimetreler kadar iyi değildir. Bununla beraber, sıvı sistemlere karşı boyutlarının küçük olması nedeni ile doz dağılımı ölçümlerinde yüksek resolüsyon sağlaması, endüstriyel proses koşullarına dayanıklı olması ve kullanım kolaylığı gibi avantajları vardır.

Katı dozimetreler için spektrofotometrik analiz en yaygın dozimetre okuma yöntemi olmasına rağmen elektron spin rezonans (ESR) spektrometresi, spektroflorimetre, ısı analiz, kemoluminüsans fotometri ve çeşitli potansiyometreler kullanılmaktadır.

Boyali polimetilmetakrilat (PMMA) dozimetreler

Çeşitli boyalar içeren polimetil metakrilat radyasyonla etkileştiğinde renk koyulaşması meydana gelir. Ticari olarak çeşitli tiplerde üretilen bu dozimetrelerin uygulanabilir doz aralığı dozimetre tipine göre değişmektedir.

<u>Dozimetre</u>	<u>doz aralığı (kGy)</u>
red perspex	5-50
amber perspex	1-30
gamma chrome	0,1-3
gammex	5-50

PMMA dozimetreler sıcaklık ve nem gibi çevre faktörlerinden etkilenirler. Bu nedenle alüminyum poşetler içinde saklanır ve ışınlanırlar. Dozimetre kalınlığının birkaç milimetre olmasından dolayı elektron hızlandırıcılarında kullanılmayan bu dozimetreler yalnızca gama ışınlama tesislerinde kullanılır.

Spektrofotometrede, dozimetre çeşidine göre değişik dalga boylarında absorbans ölçümü yapıldıktan sonra, elde edilen absorbans değeri kalınlığa bölünerek spesifik absorbans değeri bulunur. Kalibrasyon eğrisi kullanılarak doz hesaplanır.

Selüloz triasetat (CTA) dozimetre

Radyasyonla etkileşme sonucu oluşan absorbans değişiminin 289 nm'de ölçülmesi ile soğurulmuş doz hesaplanır. Uygulanabilir doz aralığı 0,05-100 kGy'dir.

Ticari olarak 8mm genişliğinde rulo halinde üretilen CTA dozimetreleri ışınlama sıcaklığına ve nem etkisine duyarlıdır.

Radyokromik film dozimetreler

Çeşitli plastik tutucu malzemeler ile ince film haline getirilmiş başlangıçta renksiz, radyasyonla etkileştiğinde kalıcı bir renklemenin olduğu aminotrifenil ve metoksitlerini içeren dozimetrelerdir. Film kalınlığı birkaç mikrometre ile bir milimetre arasında değişir.

Uygulanabilir doz aralığı: 0,1-100 kGy

Uygulanabilir doz hızı : $\leq 10^{13}$ Gy/s

Ölçüm donanımı : UV/visible spektrofotometre

Çevre etkileri:

Sıcaklık: pozitif ışınlama sıcaklığı bağımlılığı

Nem: hassastır (plastik poşetler içinde korunmalıdır)

Işık : özellikle 370 nm'den büyük dalga boylarına hassastır.

Radyokromik dozimetreler düşük atom numaralı hidrojenli katkı maddeleri içerdiğinden biyolojik doku eşdeğeri atomik soğurma tesir kesitine sahiptir. Radyokromik dozimetreler elektron ve gama ışınlamalarında kullanılabilirler.

Termolüminesans dozimetreler (TLD)

Kristal yapıya sahip bir çok madde de, radyasyonla etkileşme sonucu uyarılan elektronlar ve bunun sonucu oluşan boşluklar valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki tuzaklar tarafından yakalanabilirler. Bu yolla madde içine depolanan enerji; UV ışık, kristalin uygun bir çözücü içersinde çözülmesi ve ısı gibi çeşitli yöntemlerle optik radyasyon olarak serbest bırakılır. Bunlardan ısının kullanılması en çok kullanılan dozimetri yöntemidir ve **TermoLüminesans Dozimetrisi (TLD)** olarak adlandırılır. Uygulanabilir doz aralığı 0.02 Gy- 1 kGy'dir.

Dozimetre olarak kullanılan termolüminesans malzemeler bazı safsızlıklarla katkılanmış kristallerdir. Genellikle kullanılan TL malzemeler; Mg ve Ti katkılanmış LiF (LiF: Mg, Ti), (CaF₂), (CaF₂:Dy, Li₂B₄O₇) ve (CaSO₄:Dy). Dozimetreler kristal, toz, pelet şeklinde kullanılmaktadır.

TL dozimetreler çeşitli ısıtma teknikleri kullanarak çıkan ışığı ölçen TLD okuyucularında değerlendirilir ve elde edilen 'foton şiddeti - sıcaklık ' grafiği (glow curve) yardımı ile soğurulan doz hesap edilir (parlı pikleri altında kalan alan hesabı veya piklerin yüksekliğinin hesaplanması yolu ile).

TLD, doz ve TL sinyaller arasında doğrusal bir ilişkinin olması, ışınlama sonrası oda sıcaklığında aylarca kararlılığını koruması, doku eşdeğeri radyasyon soğurma özellikleri, çevre faktörlerinden etkilenmemesi ve boyutlarının küçük olması gibi avantajları ile personel dozimetresinde, radyoterapide ve gıda ışınlanmasında kullanılmaktadır.

Amino asitler (alanin,glutamin)

Alanin ve glutamin gibi amino asitlerin radyasyonla etkileştiklerinde oluşan kararlı serbest radikallerin, elektron spin rezonans spektrometresi (ESR) ile elde edilen spektrumlarının kuantitatif analizine dayanan dozimetrik sistemdir.

ESR yöntemi; bir manyetik alan içerisinde bulunan paramanyetik bir maddedeki çiftlenmemiş elektron spininin farklı enerji seviyeleri arasındaki geçişlerine karşı gelen elektromanyetik enerjinin soğurulması temeline dayanır.

Bu dozimetrik sistemin okuma yönteminin pahalı olması dışında bir çok avantajı vardır. Bunlar;

- çevre faktörlerinden etkilenmezler,
- okunan doz doku eşdeğeri dozdur,
- okuma yöntemi hasarsızdır ve dozimetre tekrar kullanılabilir,
- belirsizlik $\pm 3\%$ düzeyindedir,
- 100 keV'lük foton enerjilerinin üzerinde enerji bağımlılığı yoktur,
- dozimetre maliyeti düşüktür,
- yüzey kirlenmelerine duyarlı değildir,
- toksik etkisi yoktur.

Çok ayrıntılı ve pahalı bir ölçüm donanımına gerek duyulmasına rağmen, bu dozimetrik sistem en güvenilir dozimetre tekniklerinden birisidir. Alanin laboratuvarlar arası doz karşılaştırma amacı ile referans transfer dozimetre olarak kullanılmaktadır.

KALİBRASYON ve DOZİMETRE SEÇİM KRİTERLERİ

Kalibrasyon

Dozimetrik sistemin parçası olan bütün cihazlar (spektrofotometre, kalınlık ölçer gibi) kalibre edilmelidir. Spektrofotometreler en çok kullanılan dozimetre ölçüm cihazlarıdır ve hem absorbans hem de dalga boyu skalaları kalibre edilmelidir. Absorbans skalası için üretici firma tarafından temin edilen nötr yoğunluk filtreleri kullanılır. Dalga boyu skalası kalibrasyonu için ise özel filtreler (holminyum oksit gibi) kullanılır.

Rutin dozimetreler bilinen dozlarda ışınlanmış dozimetre örnekleri kullanılarak okuma sistemleri için kalibre edilir. Kalibrasyon sırasında kullanılan dozimetreler sterilizasyon dozu olarak kullanılan dozdan daha yüksek dozlarda ışınlanmalıdır. Genellikle farklı üretim partilerinde üretilmiş dozimetrelerin radyasyona karşı tepkileri aynı değildir. Bu nedenle her farklı üretim partisinde üretilmiş dozimetre için kalibrasyon gereklidir.

Ölçülen doz su tarafından soğurulmuş doz olarak ifade edilmeli ve dozimetre sistemlerinin sahip olduğu tamlık ve kesinlik seviyelerini sağlamak için sıcaklık ve nem gibi çevre faktörleri ve doz hızı etkisi hesaplanmalıdır.

Dozimetre seçim kriterleri

Kullanılacak dozimetrenin seçiminde aşağıda verilen hususlar dikkate alınmalıdır:

- sistemin güvenilir kalibrasyonu ve standardizasyonu,
- çalışılan doz aralığında soğurulmuş doz ve doz hızı etkisinin dozimetre üzerindeki etkisi,
- uygulanan radyasyon enerjisine bağımlılık,
- tekrar üretilebilirlik,
- çevre faktörlerinin dozimetre üzerindeki etkisinin bilinmesi,
- ışınlanan malzeme ile benzer radyasyon soğurma özellikleri,
- kolay okuma sistemi,
- dozimetre boyutlarının standard olması,
- dozimetrelerin üretim partileri arasındaki farklılıkların sınırlı olması,
- kolay temin edilebilir ve ucuz olmaları,
- sistemin uluslararası ve ulusal laboratuvarlarca onaylanmış olması.

İŞLEM KONTROLU

Dozimetri doz ölçümlerinde kilit rol oynar. Radyasyon işlemciliğinde aşağıdaki amaçlar için dozimetre kullanılır:

- **İşletme alma (Comissioning);** ışınlama işleminin istenen amaca ulaşması için doz limitleri, ortalama doz ve doz dağılım değerleri belirlenir ve ışınlayıcının işletme parametreleri (konveyör hızı, dwell time gibi) ile ilişkilendirilir. Bu koşullardan herhangi birinde meydana gelecek değişiklikler sonrası işleme alma prosedürü tekrar edilir.
- **İşlem geçerliliği(Proses validation);** ışınlanacak herhangi bir ürün için ışınlayıcının doz limitleri, ortalama doz ve doz dağılım değerlerinin bu ürün

ve bu ürünün ışınlayıcıya yükleme modeli için test edilmesi işlemidir. Her ürün yipi ve yükleme modeli için doz haritalama çalışması yapılır. Değişik kompozisyonlar içeren ürünlere özel dikkat gösterilmelidir. En yüksek ve en düşük doz pozisyonları ve doz kontrol noktaları belirlenerek rutin doz kontrolü çalışmalarında kullanılır.

- **Rutin kontrol** ; üretim partileri arasındaki doz değerleri belirlendikten sonra, ürünlerin önceden belirlenen doz değerlerinde ışınlandığının kanıtlanması gerekir. Her ne kadar işleme parametreleri işlem kontrolü için teorik değerler sağlasa dahi, ürün şekilleri, yoğunluklar değişebilir. Bu nedenle en güvenilir sonuçlar dozimetrik ölçümler sonrası elde edilir. İşlem geçerliliği çalışmaları kapsamında yapılan doz haritalama çalışması sonrası elde edilen veriler doğrultusunda dozimetreler minimum doz pozisyonlarına ya da referans pozisyonlara yerleştirilir. Maksimum minimum doz oranını tespit etmek amacıyla maksimum doz pozisyonlarına da dozimetre yerleştirilir.

RADYASYON MİKROBİYOLOJİSİ

Dr. Hilal B. D. HALKMAN

TAEK Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi

Istambul yolu 30.km. Kazan/Ankara

Sterilizasyon bir ortamda bulunan tüm canlı organizmaları öldürme veya ortamdaki ayırma işlemidir. Başlıca sterilizasyon yöntemleri

- 1) Otoklav
- 2) Kuru hava ve yüksek sıcaklık
- 3) Filtrasyon
- 4) Radyasyon

Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları şunlardır ; Yüksek sıcaklık ile bozulan malzemeleri otoklav ve kuru hava ile steril etmek mümkün değilken, filtrelerle sadece sıvı maddeler sterilize edilebilmektedir. ETO gazı ile sterilizasyonda birçok kriterin ayarlanması gerekmektedir. Örneğin, işlemden önce belli oranda nem ve sıcaklıkla malzemenin muamelesi, kapalı bölmeden havanın çıkarılması, buraya ETO' nun enjeksiyonu sonra bu gazın uzaklaştırılması, işlem süresince atmosferik basıncın ve havanın kontrolü gerekmektedir. ETO gazının toksik ürünleri olan B-kloroetanol veya etilen glikolün tamamının uzaklaştırılması, vakumla veya depolama sırasında iyi havalandırma yapılmalıdır. Bu nedenle ETO gazı ile steril edilmiş malzeme için 14 gün depolama gerekmektedir.

Yüksek radyasyon enerjisi başlıca 3 mekanizmayla etkileşime girer;

- a) Foto elektrik etki, düşük fotonlarla
- b) Compton saçılması
- c) Eşleşmelerin oluşumu

Bu 3 mekanizmanın genel özelliği gama fotondan, ışınlanan materyale enerjinin transferini takiben bir elektron çıkışı veya girişiyle iyon çiftinin oluşmasıdır.

İyonlaştırıcı ışınlar biyolojik bir materyale absorbe olduğunda hücre içerisindeki kritik hedef bölgeler üzerine etki göstermektedir. Bütün hücreler bilindiği üzere hayatın sürekliliğini sağlamak için genetik materyalle donatılmıştır. Bu genetik materyal nükleik asit molekülleridir. Nükleik asitler kalıtsal bilginin dölden dölle aktarılması, hücrede meydana gelen tüm faaliyetleri denetleme yeteneğine sahip moleküller olup, faaliyetler zincirini başlatan, sentez ve metabolizmaları kontrol eden ve hücrede ihtiyaç duyulan enzim ve moleküllerin otokontrolünü yapabilen materyallerdir.

Bu biyolojik moleküllerde iyonlaştırıcı ışınların etkilerini görebilmek için yapıları üzerinde durmak gerekir. Bu moleküller DNA ve RNA olmak üzere iki türe ayrılır.

Radyasyonun Etkisi

Radyasyonun mikroorganizmalar üzerinde direkt ve indirekt olmak üzere iki etki şekli söz konusudur. Direkt etki molekülün çıkan enerjisiyi alıp iyonize olmasıdır. İndirekt etki ise diğer bir molekülden transfer edilen enerjiyle oluşan etkidir.

Radyasyonun hücreleri etkilemesinde rol oynayan mekanizmalar ve olaylar ise tam olarak anlaşılacakla beraber aşağıda belirtilen etki şekilleri üzerinde durulmaktadır.

- 1- Hücre membranında lokalize olan ve transferde görev alan materyallerin değişiminde etkili olması.
- 2- Enzimler üzerindeki etkisi
- 3- Sentez prosesleri, özellikle de DNA ve RNA sentezi, üzerindeki etkisi
- 4- Fosforilasyonu azaltarak enerji metabolizmasını etkilemesi
- 5- Hücre DNA'sında dahil olmak üzere, normal hücre fonksiyonlarını etkileyecek yapısal değişikliklere neden olması.

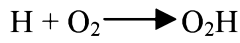
Değinen bu mekanizmalar içinde ışınlanmanın DNA üzerinde değişikliklere neden olması en önemli etki mekanizması olarak görülmektedir. İyonize radyasyonun DNA üzerine etkileri hem serbest radikal oluşumu hem de direkt etki mekanizmalarıyla ortaya çıkmaktadır. Işınlanmanın DNA'da oluşturduğu değişiklikler şöyle özetlenebilir:

- Zincirlerden birinde veya her ikisinde kırılma olması
- Bazlarda kayıp veya bazların zarar görmesi (mutasyonlar)
- DNA'nın kendi içinde veya proteinlerle çapraz bağlar oluşturması (4, 6)

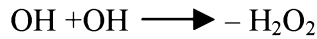
İyonize radyasyon DNA'yı direkt veya indirekt yolla etkileyebilmektedir. Direkt etkide hızla hareket eden yüklü parçacıklar biyolojik materyale veya moleküle çarptıklarında enerjilerini bunlara aktarmaktadırlar. Bu da etkilenen materyalin biyolojik fonksiyonlarını değiştirmekte veya yok etmektedir. En kritik hedef ise hücrenin hayati merkezi olan, bölünme veya gelişme ile ilgili genetik bilgileri taşıyan

DNA molekülleri olduğundan hücrenin ölümüne veya ciddi değişikliklere uğramasına neden olmaktadır. Etkinin derecesi enerji miktarı ile bağlantılı olarak değişmektedir. İndirekt etki ise su ihtiva eden materyallerin ışınlanmasıyla, su moleküllerinin bir kısmının iyonize olması ve çok reaktif hidrojen ve hidroksil radikallerinin oluşumuyla ortaya çıkmaktadır. Su içeren ortamlarda iyonize radyasyonun biyolojik etkisine katkıda bulunan serbest radikallerin meydana getirdiği bu etki, indirekt etki olarak ifade edilmektedir. Hidrojen ve hidroksil radikalleri kimyasal olarak çok reaktif redüktan ve oksidan olarak etki yapabilen, karbon - karbon bağlarını açabilen ajanlar olarak bilinmektedirler.

Işınlamanın sekonder ürünleri de mikrobiyel tahribatta aynı derecede öneme sahiptirler, çünkü çözülmüş oksijen varlığında hidrojen atomu, moleküler oksijen ile birleşerek çok reaktif peroksit radikallerini (O_2H) oluşturabilmektedir.



Peroksit radikali hidrojen peroksit'e dönüşebildiği gibi hidroksil radikalleri de hidrojen peroksit'e dönüşebilirler.



Suyun radyasyonun indirekt etkisindeki rolü sıcaklığa, yani farklı sıcaklıklarda suyun fiziksel durumuyla ilgili olarak mevcut radikallerin hareketliliğine bağlıdır. Aynı zamanda kuruluk ve donmanın mikroorganizmaları radyasyona karşı korudukları saptanmıştır. Bu, indirekt etkinin sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

Dondurulmuş ortamlarda mikroorganizmaların D_{10} değerleri artmaktadır. Bu artış serbest radikallerin hareketlerinin donmuş ortamlarda sınırlanmasının sonucudur. Buna karşın düşük sıcaklık derecelerinde enzimatik tamir mekanizması ancak yavaş bir şekilde çalışabilmektedir. Işınlamanın indirekt etkisiyle sudan aktif radikallerin oluşmasının yanı sıra karbohidrat ve lipit gibi bileşenlerden de mikroorganizmalar üzerine etkili bazı bileşikler oluşabilmektedir. Örneğin karbohidratlarca zengin ortamlarda kimyasal reaksiyonlar sonucunda formaldehit gibi toksik komponentler açığa çıkabilmektedir.

Lipitlerde ise oksijenli ortamda yapılan ışınlama sonucu uzun zincir yapı bozularak düşük molekül ağırlığına sahip oksidasyon ürünleri oluşmaktadır. İlk etapta oluşan peroksit ve hidroperoksitler daha sonra keton ve aldehitlere dönüşmektedirler.

Amino asitlerde ışınlama ile meydana gelen deaminasyon sonucunda NH₂ gruplarının alfa karbon atomundan ayrılmasıyla bağımsız radikaller oluşmakta ve bunlar çözeltilerde farklı oksidasyonlara neden olmaktadır. Bu oksidasyonlar sonucu örneğin glisin, formaldehit, ve asetaldehit oluşmaktadır.

Işınlamada meydana gelen serbest radikaller çiftleşmemiş elektronlara sahip olup hücre membranındaki protein ve lipitler gibi komponentlerle etkileşimde bulunmaktadır. Işınlama ile hasar görmüş hücrelerde stoplazmik membranın zarar görmesi ve seçici geçirgenliğini yitirmesinin sonucu olarak hücre içi komponentlerin, özellikle RNA'nın, hücre dışına çıkarak kaybı söz konusu olmaktadır.

Lizozomlar membran üzerinde bulunmaktadır ve DNA'da üreme sırasında hücre membranının belli bir bölgesine yapışarak replikasyonu başlatmaktadır. bu nedenle membranda meydana gelen bozukluklar hücrenin solunum fonksiyonunu ve çoğalmayı etkilemektedir. Membran hasarı çoğalmayı engellediği için ölüme neden olmaktadır.

Mikroorganizmaların radyasyona duyarlılığına etki eden faktörler mikroorganizmaların radyasyona dirençlerinin farklı olması, sahip oldukları DNA'nın büyüklüğü ve zarar görmüş DNA'ların tamir edilebilme oranına bağlıdır. DNA'nın büyüklüğü radyasyon direncini etkileyen temel faktördür. Virüsler en küçük nükleik asite sahip patojenlerdir.

Virüsler, cansız biyolojik moleküller ile canlı hücreler arasında bulunurlar. Yapılarında tek nükleik asit bulundurup, genellikle kapsid adı verilen protein bir kılıfla örtülüdürler. Canlı bir hücrede sadece parazit olarak üreyebilirler ve her virüs spesifik bir organizmaya özgül hücrelere ihtiyaç duyarlar. Bitki virüsleri sadece bitki hücrelerine saldırırken, belirli hayvansal virüsler insan hücrelerinde çoğalabilme yeteneğine sahip olup, potansiyel olarak insanlar için tehlike olutururlar. Yapılarında RNA veya DNA'dan sadece birini bulundururlar.

Virüslerin D₁₀ değerleri 10– 50 kGy arasında değişmektedir. Şu an elimizdeki verilere dayanarak virüslerin radyasyona karşı bakterilerden daha fazla dirençli olduklarını bilmekteyiz. Bununla birlikte bunların direnci, özellikle dehidrasyon dereceleri, ışınlama sırasındaki sıcaklık, buldukları ortamlardaki organik materyallerin konsantrasyonu gibi birkaç faktöre bağlı oldukları tesbit edilmiştir. Virüsler radyasyona maruz kaldıklarında DNA ve RNA'da zincir kırılmaları olur.

Eğer ışınlama ve ısıyla yapılan prosesler birlikte uygulanırsa virüslerin inaktivasyonunda etkili olduğu yapılan araştırmalarda gözlenmiştir. Belirli virüsler şunlardır: Echovirüsler(diyare,özellikle çocuklarda aseptik menenjit),Reovirüs (Colorado-Tick), Coxsackie virüsleri(aseptik menenjit, herpetik anjin,çocuklarda-yetişkin myokarditis), Arbovirüsler(merkezi sinir sistemi hastalıkları)'dir.

Bakterilerin vejetatif formları ile spor formları karşılaştırıldığında spor formlarının radyasyona daha dirençli olduğu görülmektedir. Bunun başlıca nedenleri ise,

1. Sporların su konsantrasyonlarının düşük olması
2. Sporun koruyucu etkisi sebebiyle spordaki DNA'nın radyasyona daha dirençli olması
3. Sporun yapısındaki bazı kimyasal substanzların (S-S'ce zengin dipikolinik asit) radyasyona direnç sağlamasıdır.(7)

Bakteri sporlarının protoplazmasında düşük miktarda su içermeleri sporların radyasyona direncinde büyük bir faktör olarak görülmektedir. Böylece hücre içi sıvıdan oluşan OH radikallerinin neden olduğu DNA hasarları bakteri sporlarında çok düşük seviyededir. Sporların germinasyonu süresince protoplastdaki sıvı içeriği çoğalır ve böylece radyasyona direnci kaybolur.

Mikroorganizmaların Işınlamaya Karşı Duyarlılık Derecelerini Etkileyen Faktörler

Mikroorganizmaların ışınlamaya karşı duyarlılıklarını etkileyen faktörler 3 ana grupta toplanmıştır. Bunlar sırasıyla;

1. Işınlamadan önceki etkenler

- Mikroorganizmaların değişik formları(vejetatif, sporlu ve sporlu olmayan)
- Işınlamadan önceki kültür sıcaklığı ve germlerin depolama sıcaklığı
- Oksijenin etkisi
- Kültür ortamının ön ışınlaması

2. Işınlama sırasındaki

- Işınlamanın tabiatı
- Işınlama kaynağının dozu
- Işınlama için tespit edilen dozun etkileri
- Oksijenin tesiri
- pH' nın etkisi
- İyonik denge ve yoğunluk
- Su miktarı
- Sıcaklık
- Işınlama ortamı

3. Işınlama sonrası

- Sıcaklığın etkisi
- Fotoreaktivasyon
 - Ortamın bileşimi

DNA molekülü üzerinde bulunan hataların pek çoğu tamir edilmektedir. Çünkü genetik bilgi heliks yapıdaki DNA'nın her iki sarmalında da hayatın bir sırrı olarak saklanmaktadır. Bu sarmallardan birinin belirli bir bölgesinde meydana gelen bir kayıp, öteki sarmalında aynı bölgesinde bir kayıba neden olmaktadır. DNA molekülü üzerinde iyi anlaşılan tamir mekanizmalarından birisi pirimidin dimerlerinin kesilip çıkarılmasıdır.(Şekil-3)

Böyle bir timin dimeri meydana geldiği zaman bu dimer heliks yapıdaki DNA çift sarmalı yapısına uymadığı gibi, bu hata tamir edilinceye kadar DNA replikasyonu ve bu DNA parçasının gen ürünü olan mRNA sentezi bloke edilmektedir. Bir Timin dimerinin tamir edilmesi için 4 enzimatik kademe gerekmektedir. DNA üzerinde meydana gelen böyle Timin dimerlerinin nasıl tamir edildiği Şekil-3'te şematik olarak anlatılmıştır. DNA parçacığının ortasında bir Timin dimeri meydana gelmiştir. Timin dimeri 5' ucundan itibaren spesifik Endonükleaz tarafından koparılır. DNA tek

sarmalının koparıldığı 3' ucundan itibaren DNA Polimeraz'larla 5' -3' yönüne doğru yeni bir DNA sentezi yapılır.

DNA Polimerazların 5'-3' Eksonükleaz aktivitesi ile Timin dimerinin bulunduğu parça sarmaldan tamamen koparılır. DNA Ligaz tarafından DNA tek sarmalının 3'-OH ve 5-fosfat grubu arasında bir fosfodiester bağı oluşturularak Timin dimerli bölge tamir edilmiş ve zincir birbirine bağlanmış olur. Hemen hemen bütün hücreler Fotoreaktivasyon enzimi adı verilen bir enzim ihtiva etmektedirler ve bu enzim Timin dimerlerinin bulunduğu bölgeyi tanımakta, dimeri kopararak normal bazların bu bölgeye gelmesini sağlamaktadır.

Radyasyona hedef olduğu öne sürülen hücre komponentleri ve kriterlerin bazıları şunlardır:

- 1-DNA içeriği, baz oranı
- 2-Baz kompozisyonu
- 3-Bakteri hücre membranı
- 4-Biyolojik moleküllerin molekül ağırlıkları

DNA içeriği fazla olan organizmaların az DNA içeren organizmalara göre radyasyondan daha fazla zarar görür. Yani fazla DNA içeren organizma daha radyosensitiftir. RNA virüsleri ve tek zincirli DNA virüslerinde hedef molekül nükleik asittir. Nükleik asit molekülündeki tek bir etkileşimin virüsü öldürdüğünü gösterir. Hedef hacminin nükleik asit miktarına oranı yaklaşık 1'dir. Haploid organizmalarda hedef hacminin nükleik asit içeriğine oranı 0,033 yani %3'tür. Bu durumda DNA'nın sadece %3'ü hayati önemdedir. Geri kalan DNA'da oluşan hasarın %97'si etkin bir mekanizma ile onarılmaktadır. DNA'nın %3'ü radyasyonun etkisine maruzdur. Geri kalan %97'lik kısmı proteinlerce korunmaktadır. Çift zincirli DNA virüslerinde hedef hacim/nükleik asit oranı 1/8 dir. Toplam DNA'nın 1/8 i hayati öneme sahiptir. Tek bir virüsün ölümüne neden olurken hayati önemde olmayan DNA bölgesindeki etkileşimler ölüme neden olmaz. Sekiz etkileşimden ancak bir tanesi öldürücü olmaktadır.

Kaynaklar

Akın, S., 1995. Radyasyonun Mikroorganizmalar Üzerine Etkisi. Alınmıştır, “Endüstride Radyasyonla Sterilizasyonda Kalite Kontrolü ve Kalite Temini Uygulamalı Kursu”.TAEK-ANTHAM. Ankara

Caner, T., 1986. A Master’s Thesis Effect of Gamma Radiation on Salmonella and *E. coli*, METU, Ankara

FAO, IAEA, WHO, 1999. International Conference on Ensuring The Safety and Quality of Food Through Radiation Processing, Antalya

Gürsel, B., 1986. A Master’s Thesis Gamma Radiation Sensitivity of *L. monocytogenes*, METU, Ankara

Montelase, B.A., 1998. Division of Biology, Kansas State University, ABD

TAEK, 14 – 16 Kasım 1994. Gıda İşinlama Kurs Programı, Ankara

Urbain, W. M., 1986. Food Science and Technology Food Irradiation, Michigan State University.

RADYASYONUN POLİMERLERE ETKİSİ

ÖMER KANTOĞLU

TAEK Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi

Istanbul yolu 30.km. Kazan/Ankara

Polimerlerin iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşmesi ile meydana gelen ara ürünler, bir dizi tepkimeye girerek yeni kararlı ürünler verirler. Böylece polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bazı değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikler büyük ölçüde polimerlerin yapısına bağlı olmakla birlikte kullanılan ışının cinsine, ışınlanmanın yapıldığı ortama, sıcaklığa ve ışınlanan polimerin fiziksel haline bağlı olarak değişir. Polimerik maddeler genellikle katı halde kullanıldıklarından, burada sadece radyasyonun katı hal üzerine etkileri incelenecektir.

Polimerlerin katı halde ışınlanmaları sonucunda, özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin başlıcaları şunlardır:

A. Kimyasal özellikler

1. Zincir kesilmesi ve/veya çapraz bağlanma
2. Gaz oluşumu
3. Çift bağ oluşumu
4. Oksijen etkisi
5. Tutuklanmış radikaller ve ışınlama sonrası etkiler
6. Katkı maddelerinin etkisi

B. Fiziksel özellikler

1. Mekanik özelliklerin değişimi
2. İletkenlik değişimi
3. Kristalinite değişimi
4. Renk oluşumu
5. Isıl geçişler

RADYASYONUN POLİMERLERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Zincir Kesilmesi ve Çapraz Bağlanma

Polimerlerin yüksek enerjili ışınlarla ışınlanması sonucu meydana gelen kimyasal değişmeler arasında en etkin olanı zincir kesilmesi (chain scission) ve/veya çapraz bağlanma (crosslinking) dir. Çapraz bağlanma ve zincir kesilmesinin polimer yapısına bağlılığı hakkında çeşitli yaklaşımlar ileri sürülmüştür.

Miller, ana zincirdeki her karbon atomunda en az bir alfa hidrojeni içeren vinil polimerleri ışınlandığı zaman çapraz bağ yapacağını, hidrojen içermeyip ana zincirdeki karbona dört takısı olan polimerlerin ise zincir kesilmesine uğrayacağını ileri sürmüştür. Bu kurala göre ($\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\sim$) veya ($\sim\text{CH}_2\text{-CHR}\sim$) türü polimerler çapraz bağlanma, ($\sim\text{CH}_2\text{-CR}_1\text{R}_2\sim$) yapısındakiler ise zincir kesilmesine uğrarlar. Bu durum zincirdeki takıların sterik itmelerden ötürü zincirdeki C-C bağının zayıflaması ile açıklanabilir.

Wall ise radyasyonun polimere etkisi ile polimerizasyon arasında bir ilgi kurulabileceğini ileri sürerek, düşük polimerizasyon ısısına sahip polimerlerde zincir kesilmesi, yüksek polimerizasyon ısısına sahip polimerlerde de çapraz bağlanma olacağını belirtmiştir.

Polimerlerin bozunması esnasında monomere dönüşme eğilimleri ile radyasyona karşı duyarlılıkları arasında da bir ilişki vardır. Zincir kesilmesine uğrayan polimerlerin, ısıl bozunma ile monomere dönüşme eğilimleri de fazladır. Charlesby bir karbon atomuna bağlı iki yan zincir içeren polimerlerin zincir kesilmesine uğruyacağını, bir yan zincir içeren veya hiç zincir içermeyen polimerlerin çapraz bağ yapacağını ileri sürmüştür. Bu kural uygulanırken hidrojen dışındaki tüm atom ve gruplar (örneğin klor ve flor atomları gibi) yan zincir olarak düşünülmektedir. Polimerlerin iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanması sonucunda tamamen zincir kesilmesi veya çapraz bağlanmanın olduğu durum çok azdır. Bir çok polimerlerde her ikisi birlikte yürümektedir.

Çapraz bağlanmanın etkin olduğu polimerlerde, doz arttıkça polimerlerin molekül kütlesi de artar. Önce dallanma ve giderek üç boyutlu ağ yapısı (network) oluşur. Ağ yapısı meydana geldiğinde çözünürlüğün azalması gibi polimerin birçok fiziksel özelliği de değişir.

Zincir kesilmesinde doz arttıkça polimerin molekül kütlesi azalır. Daha düşük molekül kütleli polimer veya bazen monomer oluşur. Oda sıcaklığında yapılan radyoliz çalışmalarında monomer oluşumuna neden olan depolimerizasyon (unzipping) verimi genellikle çok düşüktür. Daha çok gelişmiş bozunma (degradation) meydana gelir.

Çapraz bağlanma ve zincir kesilmesi verimleri molekül kütlesi tayin yöntemleriyle saptanabilir. Polimerlerin başlangıçtaki molekül kütlesi dağılımı “en olası dağılım” ise, ışınlama esnasında sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının doğrudan dozla değişimi eşitlik 1 ve 2 ile ifade edilebilir. $G(S)$; bir gram polimer tarafından soğurulan 100 eV enerji başına polimerde meydana gelen zincir kesilmesi verimini, $G(X)$ ise yine bir gram polimer tarafından soğurulan 100 eV enerji başına polimerde meydana gelen çapraz bağlanma verimini ifade eder.

$$1/M_n = 1/M_{n,o} + [G(S) - G(X)] D / 100 N_A \quad (1)$$

$$1/M_w = 1/M_{w,o} + [G(S)/2 - 2G(X)] D / 100 N_A \quad (2)$$

Burada,

- D : Soğurulan doz (eV/g)
G(S) : Zincir kesilmesi verimi
G(X) : Çapraz bağlanma verimi
M_{n,o} : Baflangıçtaki sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_{w,o} : Baflangıçtaki ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_n : D(eV/g) dozu almış örneğin sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w : D(eV/g) dozu almış örneğin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
N_A : Avogadro sayısıdır.

Eşitlik 1 her türlü molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler için geçerlidir.

Gaz Oluşumu

Polimerlerin radyoliz çalışmalarının tümünde gaz ürünlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan gaz ürünlerinin belirlenmesinde gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi sık sık başvurulan yöntemlerdendir.

Polimerlerin ışınlanması esnasında meydana gelen gaz ürünleri cinsi daha çok yan dalın yapısına, gaz oluşum hızı ise sıcaklığa ve doza bağlıdır. Polimerik yapıdan gaz ürünlerin çıkışı, yüzey pürüzlülüğünü artırmakta ve polimer yüzey morfolojisini değiştirmektedir.

Çift Bağ Oluşumu

Bir çok polimerlerde ışınlama sonucunda çift bağ oluşur. Doz arttıkça çift bağların sayısı, yani doymamışlık artar. Çift bağların miktarı halojenleme gibi kimyasal yöntemlerle saptanabilir. Bunun dışında UV-GB ve IR spektroskopileri de çift bağların saptanmasında yaygın olarak kullanılır. Birçok polimerde ışınlama sonucu oluşan konjuge çift bağlar, polimerlerin renklenmesine neden olur. Işınlama ile polimerin renklenmesinin çapraz bağlanmayla birlikte olduğu durumlarda, jelleşme dozunun spektroskopik olarak tayin edilebileceği yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

Oksijen Etkisi

Polimerlerin radyolizi sırasında meydana gelen tepkimelerin çoğu radikalik mekanizma ile yürüdüğünden, radyoliz oksijen varlığında yapılırsa, oluşan radikallerle oksijen reaksiyona girerek peroksi radikallerini oluşturur. Peroksi radikalleri kararsız olduğu için yeniden düzenleme ile karbonil ve hidroksil yapılar oluşur ve polimer bozunmaya başlar. Bu tür bozunmalara oksidatif bozunma (oxidative degradation) adı verilir. Oksijen varlığında oluşan reaksiyonlar zincir kesilmesini artırırken, çapraz bağlanmayı azaltır.

Vakumda veya inert gaz atmosferinde ışınladıkları zaman çapraz bağ yapan birçok polimer, oksijen atmosferinde ışınladığı zaman zincir kesilmesine uğrayabilirler. Ancak zincir kesilmesi mekanizmasına bağlı olarak, oksijenin zincir kesilmesini yavaşlattığı durumlar da mevcuttur.

Katkı Maddelerinin Etkisi

Polimerlerin kullanıma hazır ürün haline gelme aşamasındaki işlenmeleri sırasında içerisine, boyar maddeler, plastikleştiriciler ve dış etkilere karşı kararlılığını artırıcı maddeler eklenir. Bu katkı maddelerinin bazıları radyolize karşı koruyucu etki, bazıları da radyoliz ürünlerinin oluşumunu kolaylaştırıcı etki gösterirler. Koruyucu etkiye sahip maddelere antirad adı verilir. Özellikle aromatik halka içeren benzokinon, anilin ... v.b. katkı maddeleri bozunmayı azaltır. Plastikleştiriciler, genellikle radyasyon etkisini artırır. Çapraz bağ yapan polimerlerde katkı maddeleri, genelde özellikleri iyileştirici rol oynarlar.

Tutuklanmış Radikaller ve Işınlama Sonrası Etkileri

Polimerik malzemenin radyolizi sonrası yapılan ESR çalışmalarında, radikalik yapıların varlığı tespit edilmiştir. Radikalin türüne göre kararlılığını uzun süre koruyabilirler. Çalışılan koşullarda, polimerler camsı halde ise veya kristalitesi yüksek bir polimer ise radikallerin ömürleri daha uzundur. Radikaller kafes etkisi nedeniyle veya yakınındaki bir başka radikalle birleştiğinde ışınlama sonrası olumsuz bir etkiye neden olmazlar. Fakat kristalin bölgelerde tutuklanmış radikaller amorf bölgelere göç ettiğinde, oksijenin amorf bölgelere difüzyonunun daha kolay olması nedeniyle oksijenle reaksiyona girebilirler. Oksijenle olan bu sonlanma bir çeşit bozunma veya bozunma olaylarının başlangıcı olduğu için polimerik malzeme ışınlama sonrası da özelliklerini yitirmeye devam eder.

RADYASYONUN POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Mekanik Özelliklerin Değişimi

Radyasyonun polimerlerin mekanik özelliklerine etkisi, polimerin ışınladığı zaman çapraz bağlanma veya zincir kesilmesine uğramasına göre değişir. Çapraz bağlanma olan polimerlerde ışınlama ile mekanik özelliklerde bağlı bir iyileşme olur. Polimer sertleşir, esneklik modülü artar. Polimerin bu özelliği nedeni ile radyasyonla iyileştirme (radiation curing) endüstride oldukça sık kullanılan yöntemlerden biridir. Ana zincirdeki kesilmeler genellikle mekanik özelliklerin bozunmasına neden olur, gerilme kuvveti ve esneklik modülü azalır.

Renk Oluşumu

Işınlama sonucu polimerin yapısında meydana gelen çift bağlar, tutuklanmış radikaller renk oluşumuna neden olurlar. Renk oluşumu, polimerin yapısına, ışınlama sıcaklığına, katkı maddelerinin varlığına ve ışınlamanın yapıldığı atmosfere bağlıdır. Işınlandığı zaman renklenen polimerlere örnek olarak, PE, PVC ve PMMA verilebilir. Polimerlerin radyasyonla renklenmeleri ve yapısında çeşitli boya içeren plastiklerin renk değişimi göstermesi, dozimetre olarak kullanılmalara da olanak sağlar.

İletkenlik Değişimi

Polimerlerin ışınlaması sonucu oluşan konjuge çift bağlar ve/veya artan yük taşıyıcı konsantrasyonu elektriksel iletkenliğin artmasına neden olur. Bu nedenle, polimerlerin radyasyon bulunan alanlarda yalıtkan olarak kullanılacağı durumlarda bu özelliklerinin bilinmesi önem kazanır.

Kristalinite Değişimi

Polimerlerde ışınlama ile kristalinitenin değiştiğini belirten bir çok yayın mevcuttur. Kristalinitenin değişmesi, ışınlamada kullanılan radyasyonun türüne ve ışınlama sıcaklığına çok bağlıdır. Işınlama polimerin kristalin erime sıcaklığına yakın yapılırsa, çok düşük dozlarda bile kristalinite bozunma olur. Bazı durumlarda ise ışınlama ile polimerin kristalinitesinin arttığı gözlenmiştir. Bunun en çarpıcı örneği PTFE'nin kristalinitesinin artmasıdır.

Isıl Geçişler

Düşük molekül ağırlıklı maddeler, ısıtıldıklarında erime, kaynama ve faz dönüşümlerinin olduğu fiziksel hal değişimleri gösterir. Bu faz değişimleri termodinamik olarak belli bir entalpi değişimiyle tanımlanabilir ve deneysel olarak basit yöntemlerle ölçülebilir.

Makromoleküllerdeki hal değişikliklerini ise basit gözlemlerle saptamak mümkün değildir. Amorf polimerler sert ve kırılğanken, ısıtıldıklarında yumuşak ve esnek (rubbery) bir hal alırlar. Bu geçiş kesin bir hal değişiminin sözkonusu olduğu erime değildir. Gözlenen geçişe camsılaşma geçişi (glass transition) ve geçişin olduğu camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir.

Polimerlerde ısı geçişler zincir hareketliliğinin sıcaklığa bağlı olmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Camsılaşma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda moleküllerdeki bazı hareketler engellenmiştir. Kristalin yapıda ise, molekül belli bir kristal düzen içerisinde bulunacağından hareketler daha da sınırlıdır. Bunun doğal sonucu olarak, yüzde yüz kristalin polimerlerde camsılaşma geçişi gözlenmez. Yarı kristalin polimerlerde ise hem camsılaşma hem de erime geçişleri olur.

Radyasyonun polimerler üzerine etkilerini incelemenin bir yolu da radyasyonun moleküler hareketliliğe etkilerini saptamaktır. Bu amaçla en çok başvurulan yöntemlerin başında ısı analiz yöntemleriyle camsılaşma ve erime sıcaklıklarındaki değişimin incelenmesi gelir. Işınlama esnasında kimyasal değişimler ile ısı geçişler arasında bir ilişki kurulabileceği için, bu yöntem oldukça yararlı bilgiler sağlar.

Özellikle zincir kesilmesi için kimyasal değişimler, yarı kristalin ve amorf polimerlerin erime sıcaklığında bir düşmeye neden olur. Işınlamanın camsılaşma sıcaklığına etkisi ise bu kadar basit değildir. Çapraz bağlanmanın varlığı T_g 'nin artmasına neden olur. Zincir kesilmesi ise polimerlerin molekül kütlesi azalacağı için T_g 'yi düşürür. Camsılaşma sıcaklığının, ışınlama ile değişimi her iki durumda da T_g 'nin molekül kütlesinin bir fonksiyonu olması ile açıklanabilir. Bununla birlikte, T_g örneğin kristalinitesi, taktisitesi ve saflığına da bağlı olduğundan, sonuçların yorumlanmasında radyoliz esnasındaki bu özelliklerin değişimleri de göz önüne alınmalıdır.

RADYOLİZE SICAKLIK VE FİZİKSEL HALİN ETKİLERİ

Polimerlerin iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanmaları, çapraz bağlanma, zincir kesilmesi ve diğer radyokimyasal bozunmalar için uygun bir ortam hazırlar. Ancak bu dönüşümlerin olabilmesi tamamen polimerin fiziksel haline bağlıdır. Örneğin moleküller arası yeni bağların oluşabilmesi, moleküllerin etkileşebilecek kısımlarının uygun yönlendirmeleriyle ve bu konuda bir süre kalabilmeleri ile mümkündür. Gaz oluşumu, meydana gelen ürünlerin uzaklaşabilme hızı ile sınırlıdır. Polimer içinde çözünmüş katkı maddelerinin radyokimyasal dönüşümlere etkisi, bu maddelerin polimer içine difüze olabilmeleriyle sınırlıdır.

Polimer çözeltilerinde ise hem polimerin hem de çözücünün verebileceği tepkimeler önem kazanır. Çözeltideki çeşitli etkileşimlere bağlı olarak, polimerde katı halden farklı kimyasal ve fiziksel dönüşümler olabilir.

Sıcaklığın Etkisi

Polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyonlarla ışınlanması sırasında meydana gelen radyokimyasal dönüşümlerin hızları sıcaklığa çok bağlıdır. Tek başına ısı uygulandığında polimerlerin çoğunun ısıl bozunmaya uğradığı bilinmektedir. Bu nedenle iyonlaştırıcı ışınların yüksek sıcaklıklarda uygulanması daha belirgin ve şiddetli dönüşümlere neden olur. Sıcaklığın, polimerlerin radyolizine etkileri üç açıdan ele alınabilir.

a. Radyasyonun neden olduğu tepkimelerin hızları ve ürünlerin miktarı moleküler hareketlilikteki değişimlere çok bağlıdır. Moleküler hareketliliğin artmasının bir sonucu olarak; camsılaşma sıcaklığında azalma, radyokimyasal verimde ve gaz radyoliz ürünlerin miktarında ani bir artma gözlenir.

Sıcaklığının artması ile moleküler hareketlilik arttığı için oda sıcaklığında meydana gelen tüm tepkimelerin hızları sıcaklıkla artar. Bu nedenle polimerlerin yüksek sıcaklıkta ışınlanmaları sonunda uğrayacakları hasarın miktarını önceden kestirmek oldukça güçtür. Moleküler hareketliliğin artması bir yandan radikallerin yeniden birleşme tepkimelerini artırırken, diğer yandan kafes etkisini azaltacağı için radikallerin sonlanmaları zincir kesilmesine neden olacaktır. Radyasyonun sadece zincir kesilmesine neden olduğu PMMA ve PİB gibi polimerlerde, zincir kesilmesi veriminin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir.

Sıcaklığın radyolize etkisi incelenirken yüksek sıcaklığın bağıl bir kavram olduğu unutulmamalıdır. Örneğin 80°C, PMMA için $T_g = 105^\circ\text{C}$ düşük bir sıcaklık sayılabilir. Oysa elastomerler için $T_g < 0^\circ\text{C}$ oldukça yüksek bir sıcaklıktır.

b. Yüksek enerjili ışınlar, ısıl bozunmaya yatkın olan polimerlerde, depolimerizasyonun başlaması için uygun bir ortam hazırlar. Oda sıcaklığında hiç olmayan veya çok az olan bazı zincir tepkimeleri yüksek sıcaklıklarda önemli olabilir veya radyasyonun etkisi ile depolimerizasyon tepkimelerinin başlama sıcaklıkları oldukça düşebilir.

c. Polimerlerin ısıl dayanıklılıkları ile radyasyona karşı dayanıklılıkları arasında genel bir ilişki yoktur. Örneğin, poli(siloksanlar) ve PTFE ısıya karşı dayanıklı oldukları halde radyasyona karşı farklı davranış gösterirler. PTFE düşük dozlarda bile kolayca bozunur. Poli(siloksan)lar çapraz bağ yaparlar. Poli(imid)ler gibi aromatik halka içeren bazı polimerler hem ısıya hem de radyasyona karşı dayanıklıdırlar.

Fiziksel Halin Etkisi

Polimerlerin ışınlanması esnasında meydana gelen kimyasal dönüşümlerin fiziksel hale bağımlılığı çeşitli çalışmalarla ortaya çıkarılmıştır. Deneysel veriler genellikle radikalik mekanizma ile ilgilidir. Serbest radikallerin aktifliği, ömrü ve vereceği tepkimelerin, polimerin kristalinite derecesi, morfolojisi ve örnek şekline son derece bağlı olduğu bilinmektedir.

Çapraz bağlanma ve zincir kesilmesine kristalinitenin etkisi, polietilen (PE) üzerine yapılan çalışmalarla ayrıntılı olarak incelenmiştir. PE’de faz halinin etkisi aynı zamanda sıcaklığa bağlıdır. Orta sıcaklıklardaki ışınlamalarda amorf ve kristalin polimerlerde çapraz bağ miktarının eşit olduğu gözlenmiştir. 100 °C’ın üzerindeki sıcaklıklarda ise amorf örneklerin çapraz bağ veriminde hemen hemen değişme olmazken kristalin örneklerde iki katına çıktığı saptanmıştır.

POLİMERLERİN RADYASYON DİRENÇLERİ

Polimerlerin radyasyon direnci denildiğinde fizikokimyasal kararlılığı anlaşılmaktadır. Fizikokimyasal kararlılık, polimerik maddelerin başlangıçtaki fiziksel özelliklerini, kimyasal makro ve mikro yapısını koruyabilmesi olarak tanımlanır. Genel olarak polimerlerin radyasyon direnci, yeniden yapılanma ve bozunma gibi herhangi bir radyo-kimyasal dönüşüme karşı dirençtir.

Radyasyona karşı direnç genellikle, mekanik özelliklerin yarı doz değeri ile tanımlanır. Yarı doz değeri, izlenen mekanik özelliğin belirtilen şartlarda % 50 azalma gösterdiği doz değeri olarak tanımlanır. Birimi, uluslararası birim sisteminde (SI) gray (Gy), eski birim sisteminde ise rad (rad) olarak kullanılmaktadır.

Her mekanik özellik radyasyondan farklı şekilde etkileneceğinden, yapılan çalışmalarda birden fazla özellik göz önünde tutulmalıdır. Bir çok durumda radyasyona karşı direnci tanımlamak için, uygun mekanik özellik olarak; esnek plastiklerde ve elastomerlerde kopmada uzama, sert plastiklerde bükülme direnci kullanılır.

POLİMERLERİN RADYASYON DİRENÇLERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Radyasyon direnci, polimerin kimyasal yapısı, formülasyonu ve çevre koşulları (atmosfer, sıcaklık, mekaniksel ve elektriksel gerilim, doz hızı) gibi birçok parametreye bağlıdır.

Polimerlerin Türü ve Formülasyonu

Polimerlerin radyasyona karşı dirençleri genel olarak yapılarına bağlıdır. Eğer makromoleküler yapıları biliniyorsa, radyasyonla etkileşmeden sonra göstereceği

davranış hakkında fikir yürütülebilir. Polimerlerin elementel bileşiminin bilinmesi, nötronlarla çalışıldığında büyük önem taşımaktadır.

Yapısında aromatik veya konjuge ikili bağ içeren polimerler, doymuş hidrokarbon zinciri içeren polimerlere göre iyonlaştırıcı radyasyona karşı daha az hassasiyet gösterirler. Bu durum iyonlaştırıcı radyasyonun enerjisinin yapısı bilinen bir makroradikalın üzerinde dağıtılmasıyla gözlenir. Radyasyon kimyasında bu etki sünger etkisi (sponge effect) olarak tanımlanır. Aromatik halkalarda bu tür dağılımlar, aromatik halkaların bir yapısal karakteristiği olarak gözüktür. Fenil halkasının rezonans yapısı, yan etki olmaksızın enerjiyi kolayca absorplayan geniş bir enerji düzeyine sahiptir. Burada iyonlaştırıcı radyasyonun enerjisi, tek bir bağ üzerinde yoğunlaşmamakta, rezonans nedeniyle bağ sistemi üzerine dağıtılmaktadır.

Polimerlerde radyasyonun etkisi, camsı halden yüksek elastikliğe dönüşümlerde artış gösterir ve viskoz hale dönüştüklerinde en yüksek etkinliğe sahip olmuş olurlar. Eğer polimer yapısında, kristalin ve amorf bölgeler birlikte bulunuyorsa, yani yapı yarı kristalinse radyasyonun kimyasal etkisi amorf bölgede kristalin bölgedekine göre daha fazladır.

Yapısında C-F, C-Si ve C-O bağı bulunduran polimerler, radyasyona karşı daha düşük direnç gösterirler. Polimerik maddeler, termoplastikler, elastomerler ve termosetler olarak gruplara ayrılabilir. Termosetlerde farklı dolgu maddeleri radyasyon direncini oldukça farklı şekilde etkiler. Genel olarak, inorganik dolgu maddeleri radyasyona karşı direnci artırır, organik dolgu maddeleri ise azaltır. Termoplastiklerde ve elastomerlerde dolgu maddesinden başka diğer katkı maddelerinin de radyasyon direnci üzerine etkisi göz önünde tutulmalıdır.

Polimerlere normal konsantrasyonda antioksidant katılması, havada ve düşük doz hızında havaya açık olarak yapılan ışınlamalar sırasında radyasyon direncini artırır. Radyasyon direncini artırmada aromatik bileşiklerin etkisi alifatik bileşiklerden daha fazladır.

Radyasyonun Türü

Polimerlerde, radyasyonun neden olduğu etkiler, radyasyonun türüne bağlı değildir. β , γ , X , Hızlandırılmış elektronlar veya diğer yüklü parçacıkların tümü aynı etkiyi yaparlar. Radyasyonun polimerlere etkisi sadece absorpladıkları doz ile değişir. Polimerlerin absorpladığı doz LET'e , LET ise radyasyonun giriciliğine bağlıdır.

Bu durum radyasyonun türüyle, sadece radyasyonun polimerde etkiliyeceği birimin sayısını artırır, polimer üzerinde oluşturacağı etkiyi değiştirmez. Poliimidlerin radyasyona karşı oldukça dirençli oldukları bilinmektedir. Bunun yanında floroplastikler, özellikle politetrafloroetilen (PTFE) radyasyona karşı düşük direnç gösterirler. Bütün apolar polimerler havadaki ışınlama sürecinde oksitlenirler.

Oksidasyon hızı, havadaki oksijenin difüzyonuna bağlıdır. Difüzyon ise örnek boyutu, absorplanan doz ve örneğin kristalinite derecesine bağlıdır. Dolayısıyla difüzyona etki eden etmenler, oksidasyonu da etkiler.

Yapısal Bozukluklar

Gerçek katı polimerlerde daima yapısal hatalar bulunur. Bunlar düşük LET değeri nedeniyle iyonlaştırıcı radyasyonun enerjisinin belirli bir bölgede yoğunlaşmasını sağlar. Bununla birlikte polimerlerin radyasyon karşı direnci geçmişine, yani üretiminden radyasyona maruz bırakıldığı ana kadar görmüş olduğu etkilere de bağlıdır.

Doz Hızı ve Atmosfer

Işınlama havaya açık olarak yapıldığında, radyasyonun direnci polimerin kimyasal yapısına bağlı olarak ve doz hızının bir fonksiyonu olarak değişir. Oksijen etkisi zamana bağlı bir süreç olduğu için doz hızının azalması ile etkinliği artar. Bu nedenle düşük doz hızında radyasyon direnci azalır.

Polimerlerde yüksek kristalinite ve yüksek çapraz bağ yoğunluğu, oksijenin difüzyon hızının azalmasına neden olur. Oksijenin difüzyon hızının azalması, düşük doz hızlarındaki etkinliğini de azaltır. Bu nedenle normal koşullarda az olan radyasyonun direnci, yüksek kristalinite ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuyla daha da azalmış olur.

Işınlama esnasında ortamda oksijen yok ise radyasyon direncinin doz hızına bağlı olmadığı görülmektedir. Yine de, ışınlama sonrası maddenin havaya temasıyla yapıda kalan artık serbest radikaller, oksijen ile reaksiyona girerek ışınlama sonrası yükseltgeme (post-irradiation oxidation) reaksiyonlarına neden olurlar.

Sıcaklık

Sıcaklık artışı, radyasyonun polimerlerdeki neden olduğu kimyasal dönüşümü artırır. Bu durum camı geçiş sıcaklığı veya erime sıcaklığında çalışıldığında daha belirgin gözlenir. Genel olarak artan sıcaklık ile radyasyon direncinin azaldığı söylenebilir.

Basınç

Polimerlerin radyo-kimyasal dönüşümlerinin hızı ve yönü dış basınçtan son derece etkilenir. Örneğin yüksek basınçta (3 Gpa) polimerlerin bozunmasında azalma gözlenir. Elastomerler, yüksek basınç altında, normal atmosferik koşullardan 3-15 kez daha fazla radyokimyasal verimle çapraz bağlı elde edilirler.

RADYASYON DİRENCİNİN ARTIRILMASI

İç Koruma

Yapısında aromatik halka, konjuge bağ sistemleri bulunduran polimerler, rezonansın etkisiyle iyonlaştırıcı radyasyonun enerjisini çeşitli enerji düzeylerinde absorplayarak, radyasyonun tahrib edici etkisini azaltırlar. Bu tür yapılar, genelde iç koruma gösterirler.

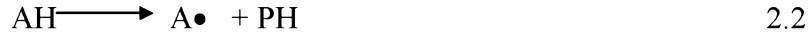
Eğer iç korumayı tipik bozunma eğilimi gösteren poliizobütilen örneği üzerinde inceleyecek olursak, radyasyon direncini artırmak amacıyla zincir yapısına stiren monomer birimleri yerleştirilir. Böylece geliş güzel, doğrusal izobütilen/stiren kopolimeri elde edilmiş olur. Radyasyonla parçalanarak bozunma eğilimi gösteren poliizobütilen, stiren monomerinin yapı içerisindeki oranı arttıkça, ana zincirdeki radyo-kimyasal zincir kesilmesi veriminde (G(S)) azalma gözlenir. G(S)'deki azalma, yapıya yerleştirilen stiren birimlerinin koruyucu etkisini gösterir. Benzer sonuçlar çapraz bağlı polietilende (LDPE) de gözlenmiştir. Ayrıca radyasyona karşı direnci artıran grupların polimer zinciri üzerindeki konumunun da, radyasyona karşı korumada önemli rol oynadığı bilinmektedir.

Dış Koruma

Dış koruma, polimerlerin radyasyona karşı direncini artıran anti-rad veya koruyucu madde ilavesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu katkı maddeleri, makromoleküler yapıyı oluşturan bileşimin bir parçası olmayıp, yapıda makromolekülden bağımsız bulunurlar. Yapı içerisinde çok az bulunmalarına rağmen, varlıklarıyla etkili bir koruma gösterirler. Anti-rad katkı maddeleri, aynı zamanda canlı mikroorganizmaları radyasyona karşı koruma reaktifleri olarak radyobiyojide de kullanılmaktadır.

İç korumayla karşılaştırıldığında, dış korumada anti-rad türünden maddelerin polimer yüzeyine göç etmesi gibi bir dezavantaj söz konusudur ve zamanla koruyucu etkisinde azalma gösterir.

Anti-rad katkı maddeleri gelişen olayların mekanizmasına göre iki gruba ayrılır. Birinci grup katkı maddeleri kullanıldığında, kimyasal yapı değişmeksizin polimerden katkı maddesine enerji transferi olur. Katkı maddesi de bu enerjisi yapı üzerinde dağıtır veya yok eder. Bir sonraki basamakta devre dışı kalarak, feda edilmiş (sacrificial) katkı maddesine dönüşür. İkinci grup anti-rad katkı maddeleri, yapıdaki bozuklukları düzeltir. P• polimer radikali oluşmuşsa, anti-rad katkı maddesi (AH) hidrojenini kaybeder ve düşük aktivite gösteren A• radikaline dönüşür ve radyasyona karşı korumayı sağlar.



Eğer polimerden radikal oluşturulduysa, diğer reaksiyonlar gerçekleşmeden önce katkı maddesi polimer radikaliyle reaksiyona girer. Örneğin; katkı maddesi molekülleri, çapraz bağlı polimer radikalleriyle reaksiyona girebilir ve kararlı yan grupların oluşması sağlanabilir.

Parçalanmış polimerlerdeki etkisi ise, A katkı maddesi herhangi iki sonlu radikali birleştirerek, radyasyon sonucu meydana gelen tahribatı düzeltir.



Eğer ışınlama esnasında makromolekülden elektron uzaklaştıysa, katkı maddesi elektron verici olarak da görev yapar. Anti-rad katkı maddeleri çapraz bağlanmadan çok bozunmaya karşı korumada etkindir. Bu etki havada inert ortama göre daha fazla gözlenir.

RADYASYONUN MALZEMEYE ETKİSİNİN ÖLÇÜLMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖMER KANTOĞLU

TAEK Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi
İstanbul yolu 30.km. Kazan/Ankara

Radyasyonla sterilizasyonda, yüksek enerjili ışınlar maruz bırakılan polimer moleküllerinde bazı uyarılmalar ve iyonlaşmalar sonucunda kararsız ara ürünler oluşur. Bu ara ürünler daha sonra bir dizi tepkimeye girerek kararlı radyoliz ürünlerine dönüşür. Bu süreç sonunda polimerik yapının fiziksel, kimyasal ve yüzey özelliklerinde bazı değişiklikler gözlenir. Aşağıdaki analiz yöntemleriyle oluşabilecek değişimleri belirlemek mümkündür.

ANALİZ YÖNTEMLERİ

Radyasyonla etkileşim sonucunda polimerlerin yapısal özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesinde kullanılan başlıca test yöntemleri Tablo 1' de verilmiştir.

Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımının Önemi

Bir polimerin molekül ağırlığı ve bunun dağılımı, kullanımını karakterize edebilmesi ve sınıflandırabilmesi açısından büyük önem taşır. Polimerik maddelerin özellikle mekanik davranışları ile molekül ağırlığı arasında yakın bir ilgi vardır. Hangi yöntemle elde edilirse edilsin, bir polimer sisteminde bulunan polimer zincirlerinin hepsi aynı uzunlukta değildir. Kullanılan yöntemle bağlı olarak her boyda zincirlerin bulunabildiği sistemlerin yanında, nispeten sınırlı bir dağılımla belli bir boydaki zincirlerin çoğunlukta olduğu sistemler elde edilebilir. Aynı zamanda polimere herhangi bir dış etki sonucu makromoleküler yapısında yani zincir boyutunda bir takım değişiklikler olabilir. Bunları belirlemek için viskozimetri ve büyüklükçe ayırma kromatografisi kullanılır.

Viskozimetri: Molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılan bağıl bir yöntemdir. Bütün bağıl yöntemlerde olduğu gibi sonuç kalibrasyon eğrisi yardımıyla bulunur. Molekül ağırlığı ile viskozite arasındaki ilişki Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliği yardımıyla hesaplanır. (Eşitlik 1).

$$[\eta] = K.M^a \quad (1)$$

Burada,
K ve a: Sıcaklığa, çözücüye ve polimerin stereo-regüleritesine bağlı sabitler,
M: Molekül ağırlığıdır.

Polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesi için genellikle kapiler viskozimetreler (Ostwald ve Ubbelohde) kullanılır.

Büyükölçek Ayırma Kromatografisi (GPC): Polimerlerin moleköl ağırlığı ve dağılımın bulunmasında kullanılan bağıl bir yöntemdir. Ayırma kolonlarda gerçekleşir ve moleköl büyüklüklerine göre ayırım yapılır. Genel olarak,

- Polimer çözeltilerinde küresel yumaklar halinde olur.
- Polimer ile kolon dolgu maddeleri arasında hiç bir enerjik etkileşim olmaz.
- Ayırma (alınma) yumak büyüklüğüne bağılıdır.

Çözelti halindeki polimer yumakları kolondaki entropik etkileşmeler sonucunda ayırma uğrar ve ilk önce büyük moleköl ağırlıklı zincirler kolondan çıkacak şekilde sıralanırlar.. Kolondan çıkan polimer zincirleri, çıkış zamanlarına göre uygun bir dedektör (kırılma indisi UV-spektrofotometre, ışık saçılması vb.) tarafından algılanır. Elde edilen kromatogram değerlendirilerek o polimerin moleköl ağırlığı ve dağılımı hakkında bilgi elde edilmiş olur.

Tablo 1. Analiz Yöntemleri

YAPISAL DEĞİŞİMLER	ANALİZ YÖNTEMLERİ
Molekül Ağırlığı	Viskozimetri Büyükölçek Ayırma Kromatografisi (GPC)
Gaz Oluşumu	Kütle Spektroskopisi (MS)
Radikal Oluşumu	Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR)
Mekanik Özellikler	Mekanik Test Cihazı
Renk Oluşumu	UV-Visible Spektroskopisi
Yapısal Değişim	İnfrared Spektroskopisi
Katkı Maddeleri	Termo Gravimetri Analizi (TGA)
Kristalinite	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)
Camsı Geçiş Sıcaklığı	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)
Yüzey Pürüzlülüğü ve Yüzey Gözenekliliği	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)
Yüzey Hidrofilitesi/Hidrofobitesi	Temas Açısı Ölçümü (Goniometre)

Büyükölçek ayırma kromatografisinin bağıl bir yöntem olması nedeniyle elde edilen kromatogramın yorumlanmasında bir kalibrasyon eğrisine ihtiyaç vardır. İki türlü kalibrasyon yöntemi kullanılır;

- i) monodispers standart polimerlerin kullanıldığı kalibrasyon yöntemi
- ii) evrensel kalibrasyon yöntemi.

Monodispers standart yöntemde, heterojenite indeksi 1.1 olan, değişik moleköl ağırlığındaki standart polimerlerin çözeltileri kullanılır. Bu kalibrasyon yönteminin, ancak standart olarak kullanılan polimerle, analizi yapılacak polimerin aynı olması durumunda geçerlidir. Burada çözeltiler kolonundan geçerken alıkonma hacimleri ölçülür ve V_r (alıkonma hacmi) - $\log M$ karşı kalibrasyon eğrisi çizilir. Buradan da moleköl ağırlığı dağılımı bulunur.

Evrensel kalibrasyon yönteminin temeli, ayırmanın moleküllerin boyutlarına göre olduğu şeklindedir. Evrensel kalibrasyon yönteminin en büyük özelliği, kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılan polimerin türüyle analizi yapılacak polimerin türünün aynı olmasının gerekmemesidir. Bu yöntemde V_r 'ye karşı $\log(\eta) \cdot M$ grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Viskozitesi (η) bilinen polimer çözeltilerinin moleköl ağırlığı dağılımları bulunur.

Kütle Spektrometresi (MS): Kütle spektrometresinin temel uygulamaları, oluşan gaz ürünlerinin analizi ile polimerlerin bozunma çalışmalarıdır. Oluşan gaz ürün birden fazla ise doğrudan kütle spektrometresi ile tayin edilemez. Bu durumda gaz kromatografisiyle önce ayırma işlemi yapılır daha sonra kütle spektrometresi ile analize geçilir. Alınan spektrumlar pik şiddetlerine göre değerlendirilir.

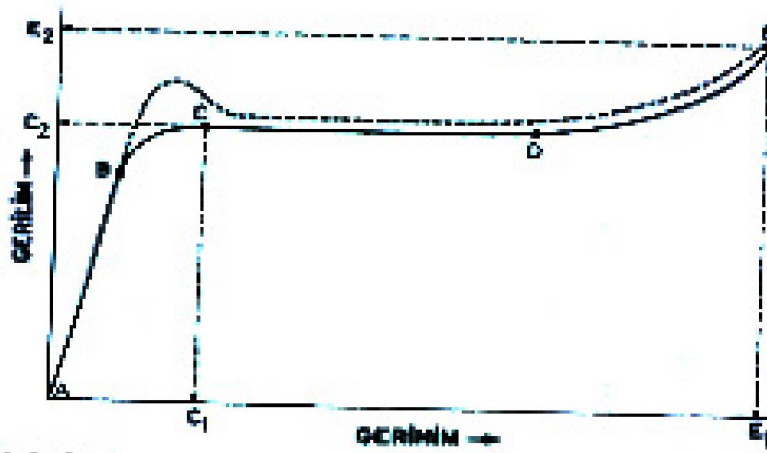
Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR): Bu yöntem, çiftlenimsiz elektronların manyetik alandan etkilenmeleri sonucu spin düzeyleri arasındaki geçişleri ölçer. Polimerlere herhangi bir dış etki sonucu makromoleköl yapılarındaki bozunları ve polimerizasyon işlemi sırasında oluşan radikallerin incelenmesine olanak sağlar. Ayrıca, kararlı polimer radikalleri ve makromoleküllerin hareketliliğinin inceler. Oluşan radikallerin ömrü, türü ve miktarının belirlenmesine yardımcı olur.

Mekanik Test Cihazı: Mekanik analiz statik olarak yapılır. Statik analizde polimerik malzeme biri sabit, diğeri hareketli iki çene arasında bulunur. Bu yöntemde çekme, sıkıştırma, bükme ve kayma testleri yapılabilir. Uzun süre (germe) karşı gerilim grafiğinde elde edilen eğrilerden, polimerik malzemelerinin mekanik özellikleri ile ilgili yoğun bilgi alınabilir (Şekil 1). Eğrinin AB bölgesi doğrusaldır ve polimerik malzemedeki elastik deformasyonu ifade eder. AB eğrisinin eğimi polimerik malzemenin elastik modülüsünü verir.

Elastik modülüs deformasyona karşı gösterilen dirençtir. C noktasına akma verimi denir. C_2 noktasından okunan değer polimerin önemli bir deformasyon olmadan taşıyabileceği yükü gösterir. C_1 noktasından okunan değer ise polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değeri gösterir. CD bölgesinde, uygulanan yük değişmeden malzeme önemli oranda uzamaktadır. Bu bölgede zincirler birbiri üzerinden akmaya başladığından bu bölgeye soğuk akma bölgesi denir. DE bölgesinde gerilim önemli ölçüde artar.

Bu artış polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlendirmelerin sonucu sertliğin artmasını ifade eder. E noktasında kopma gözlenir. E_1 noktasından okunan değer "kopma noktasında uzama" olarak adlandırılır ve ne kadar büyükse malzeme o kadar dayanıklıdır. E_2 noktasından bulunan gerilim değeri ise polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği yükü gösterir. ABCDE eğrisinin altında kalan alan dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Genellikle yarı kristalin polimerlerde çekme deneylerinde soğuk akma başlamadan önce boyun oluşumu gözlenmektedir (Şekil 1' de kesikli çizgilerle belirtilen eğri). Çapraz bağlanma oranının artması deformasyona karşı direnci (elastik modülüs) artırır, dayanıklılık azalır. Mekanik testlerle, polimerin radyasyonla etkileşim sonrası yapısal değişimlerin mekanik özelliklere etkisi hakkında yoğun bilgi toplamak mümkündür.

Şekil 1. Mekanik Testlerde Alınan Örnek Gerilim - Gerinim (Uzama) Eğrisi



Eriyik Akış İndeksi: Mekanik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan bir başka yöntem eriyik akış indeksidir. Eriyik akış indeksi (Melt Flow Index, MFI), polimerin erimiş halde belirli bir sürede ne kadar aktığını gösteren değerdir. Eriyik akış indeksi her ne kadar molekül ağırlığı dağılımına karşı duyarsızsa da ağırlıkça molekül ağırlığına karşı oldukça duyarlıdır. Polimerlerin molekül ağırlığındaki artış, eriyik akış indeksinde azalmaya neden olur.

UV-Görünür Spektroskopisi: Bu yöntem, makromoleküllerdeki çift bağ ve aromatik konjugasyonlar hakkında bilgi verir. Polimerler 400-800 nm arasında görünür ışığı absorblar. Polimerlerde UV-görünür spektroskopi uygulamaları, yapılarında bulunan fonksiyonel grupların (kromoforlar) varlığına bağlıdır. Polimer yapısında bulunan önemli kromofor gruplar Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. Tipik kromoforlar ve karakteristikleri

Kromofor Grup	Dalga Boyu, λ_{\max} (nm)
C=C	185
C≡C	223
C=O	280

İnfrared Spektroskopisi (IR): Polimerin infrared absorpsiyonu moleküldeki vibrasyon değişimleri ile ortaya çıkar. Polimerdeki farklı bağlar (C=C, C=C, C-O, C=O, O-H, N-H) farklı vibrasyon frekanslarına sahiptir. Bu farklı bağlar, spektrumda absorpsiyon bandları olarak tespit edilmesini sağlar. Polimerde infrared spektroskopisinin uygulamaları 400-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında yer alır. İnfrared spektroskopisi ile fonksiyonel grup teşhisi yapılır.

Termo Gravimetri Analizi (TGA): Sıcaklıkla ağırlık değişimini inceleyen bir tekniktir. Azot ve/veya oksijen atmosferinde çalışılarak polimerlerin bu atmosferlerdeki yanma reaksiyon ürünleri hakkında bilgi toplanılır. Ayrıca bu yöntem, hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri ve polimerlere oksijen difüzyonu gibi çalışmaların yapılmasına olanak sağlar.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Bu yöntemde, inert (azot, helyum) ve/veya inert olmayan (oksijen) atmosferlerinde kontrollü ısı artışıyla polimerlerin ısı özelliklerindeki değişim takip edilir. Bu sistemde örnek ve referans hücrelerindeki sıcaklığın eşit olabilmesi için örnek veya referansa ek ısıtma yapılır.

Yapılan ek ısıtmanın şiddetine göre entalpi değerlerindeki değişim belirlenerek o polimer örneğine ait termogram elde edilmiş olur. Elde edilen termogramdan, polimere ait camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme ve/veya erime sıcaklığı, bozunma ve parçalanma sıcaklığı, çapraz bağlanma ve sertleşme sıcaklığı, ve de bu ısı geçişlere ait entalpi değerleri belirlenebilir. Aynı zamanda polimerin yüzde yüz kristalin olduğu haldeki entalpi değeri biliniyorsa, kristalinite değeri de hesaplanabilir.

$$\% \text{ Kristalinite} = \frac{[\Delta H \text{ / } \Delta H \text{ (%100)}]}{.100} \dots \dots \dots (3)$$

Burada;

ΔH : Ölçülen erime ısısı,

ΔH (%100)]: Polimerin %100 kristalin olduğu durumda erime ısıdır.
Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ile oksijenli ortamda polimerin oksidatif kararlılığı da bulunabilir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) : Elektron Mikroskobu görüntüleme kaynağı olarak elektron demeti kullanarak görüntüyü büyütür. Bu yöntemde yüzeyin iletken olması gerektiğinden yüzey altın ile kaplanır. Tarama yapılan yüzeyde gözlenmek istenen mikroskopik özelliğe göre büyütme yapılarak, bölgenin daha detaylı gözlenmesi sağlanır. SEM yüzey analiz yöntemiyle, polimerlerin ağ yapısı, kesit alanı, yüzey pürüzlülüğü, gözenekliliği ve yüzey kırılmaları incelenebilir. SEM/EDX (Energy-Dispersive X-ray) veya SEM/WDX (Wavelength-Dispersive X-ray) spektroskopisi ile birleştirildiğinde topografik ve elementel analiz imkanı sağlar.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM): AFM, polimerlerin yüzey morfolojisi analizinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Taramalı elektron mikroskobunda olduğu gibi iletken bir yüzeye ihtiyaç duymaz. Bu teknik atomik yapıda, üç boyutlu görüntü alınmasını sağlar. AFM takılacak olan proba bağı olarak farklı amaçlarda kullanılabilir. Fakat en yaygın kullanılan türü "contact mode" ile yüzeye ait topografik görüntü elde edilmesine yardımcı olur. AFM'nin bir diğere ölçüm türünde "non-contact mode" dur ve van der Waals etkileşiminin ölçülmesi presibiyle çalışır. Bu uygulama türü, genellikle yumuşak ve uygulanan kuvvet ile bozunma eğilimi gösteren yüzeylerin analizi için tercih edilir. AFM ile yüzey üzerindeki pik yüksekliği ve krater derinliği, gözenek çapı nanometre ölçeğinde ölçülerek yüzey pürüzlülüğü, gözenek çapı, gözenek yoğunluğu ve polimerin sertliği hakkında bilgi toplanabilir.

Temas Açısı Ölçümü (Goniometre): Temas açısı kısaca bir sıvı veya gazın bir katı yüzey ile teması sonucu yüzeyde yayılmasına bağı olarak yaptığı açı olarak tanımlanmakta ve malzemenin yüzey hidrofilitite/hidrofobisite oranı hakkında bilgi vermektedir. Temas açısı ölçümlerinde, "Yakalanmış Kabarcık Yöntemi" ve "Durgun Damla Yöntemi" olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Yakalanmış kabarcık yönteminin temeli katı/sıvı/gaz veya katı/sıvı/sıvı üçlü faz dengesine dayanmaktadır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen sıvı (su) içerisinde kalacak şekilde sisteme yerleştirilir. Su içerisindeki katının alt yüzeyine hava/sıvı kabarcıkları bir mikroşırınga yardımıyla gönderilir. Hava kabarcığının yüzey ile yaptığı temas açısı doğrudan yada kabarcığın yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek bu fotoğraftaki kabarcıkların hassas olarak değerlendirilmesiyle saptanır.

Durgun damla yöntemi katı/sıvı ikili faz sisteminden oluşur. Bu sistem katı örneğin açı ölçer (Goniometre) üzerine yerleştirilerek, mikroşırınga ile yüzeye sıvı (su) damlası damlatılması prensibine göre çalışır. Su damlasının yüzeyle yaptığı açı doğrudan ya da damlanın yüzey ile kesitinin bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilmesiyle hesaplanır.