

TAEK TR-2011-07



**ELEKTRON SPİN  
REZONANS (ESR) ve  
TERMOLÜMİNESANS  
(TL) TEKNİKLERİ ile  
GIDALARIN GAMA  
IŞINLARI ile IŞINLANIP  
IŞINLANMADIKLARININ  
TESPİT EDİLMESİ**

**TEKNİK RAPOR**



**TÜRKİYE ATOM ENERJİSİ KURUMU**

**TEKNİK RAPOR**

**ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) ve  
TERMOLÜMİNESANS (TL) TEKNİKLERİ İLE GIDALARIN  
GAMA IŞINLARI İLE IŞINLANIP IŞINLANMADIKLARININ  
TESPİT EDİLMESİ**



2011

# TÜRKİYE ATOM ENERJİSİ KURUMU

2690 sayılı kanun ile kurulmuş olan Türkiye Atom Enerjisi Kurumunun ana görevi; atom enerjisinin barışçıl amaçlarla ülke yararına kullanılmasında izlenecek ulusal politikanın esaslarını ve bu konudaki plan ve programları belirlemek; ülkenin bilimsel, teknik ve ekonomik kalkınmasında atom enerjisinden yararlanılmasını mümkün kılacak her türlü araştırma, geliştirme, inceleme ve çalışmayı yapmak ve yaptırmak, bu alanda yapılacak çalışmaları koordine ve teşvik etmektir.

Bu çalışma TAEK personeli tarafından gerçekleştirilmiş araştırma, geliştirme ve inceleme sonuçlarının paylaşımı amacıyla Teknik Rapor olarak hazırlanmış ve basılmıştır.



Teknik Rapor 2011/07  
Türkiye Atom Enerjisi Kurumu yayınıdır.  
İzin alınmaksızın çoğaltılabılır.  
Referans verilererek kullanılabilir.

## TÜRKİYE ATOM ENERJİSİ KURUMU

Adres : Eskişehir Yolu 9 .km 06530 Ankara/Türkiye  
Tel : +90 (312) 295 87 00  
Fax : +90 (312) 287 87 61  
Web : [www.taek.gov.tr](http://www.taek.gov.tr)

## ÖNSÖZ

*Bütün ülkeler halkın ihtiyaç duyduğu sağlıklı ve besleyici gıda maddelerini doğrudan veya dolaylı olarak sağlamakla yükümlüdür. Bu maddelerin çok çeşitli ve yüksek kalitede olması insan sağlığı açısından son derece önemlidir. İklim şartlarındaki değişimler, teknolojik yetersizlikler, çoğu gıdaların mevsimlik olması ve bunlarda oluşan doğal bozulmalar ülkelerin her an yüksek kalitede gıda maddelerini bulmalarını zorlaştırır. Bu nedenle tüm ülkeler, gıdaların bozulmadan uzun süre saklanabilmelerini sağlayacak gıda koruma yöntemleri üzerinde önemle durmaktadırlar. Bu amaca yönelik olarak tarihsel süreç içerisinde kurutma, tuzlama, mayalama, konserve gibi yöntemler oldukça yaygın bir şekilde kullanılmış ve halen de kullanılmaktadır. Son 20-30 yılda bilinen eski yöntemlere alternatif olarak gıdaların iyonlaştırıcı radyasyona tutularak korunması önerilmiştir. Işınlama ile gıdaların korunması hem uygulama alanları ve hem de yaratabileceği sağlık sorunları açısından tartışmaya açılmış ve diğer gıda işleme yöntemlerinde olmadığı kadar tartışılmıştır. Her ne kadar günümüzde, bu konu ile ilgili olarak geniş bir veri tabanı oluşturulmuş ise de, ışınlama yöntemi ile besinlerin korunması yine de yoğun tartışmaların yapıldığı bir uygulama alanıdır. Günümüzde ülkemiz de dahil 40 kadar ülke, iyonlayıcı ışınlama ile gıdaların korunması ve raf ömürlerinin uzatılması uygulamalarına izin vermektedir[1]. 1980 yılında WHO önderliğinde Genova' da toplanan FAO/IAEA/WHO birleşik komitesinin 1981 yılında yayınlanan raporunda, ortalama 10 kGy'lik doz değerinde ışınlanmış gıdaların toksikolojik olarak herhangi bir değişime uğramadığını ve bu nedenle 10 kGy' lik doz değerinin altında ışınlanmış gıdalar için toksikolojik testlerin yapılmasına gerek olmadığını bildirmiştir [2]. Ayrıca, bu doz değerlerinde yapılan ışınlamaların gıdalarda mikrobiyolojik ve besin değeri açılarından da herhangi bir problem yaratmadığı belirtilmiştir. Bu nedenle ışınlanmış gıdaların teşhis edilmesi ve ışınlama işleminde WHO, FAO ve IAEA gibi uluslararası kuruluşların belirlemiş oldukları doz limitlerine uyulup uyulmadığının tespiti büyük önem taşımaktadır. Teşhis yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere üç kategoride toplanmaktadır. Teşhis için en yaygın olarak kullanılan fiziksel teknikler Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termolüminesans (TL) teknikleridir. Bu rapor kapsamında kurumumuz laboratuvarlarında çeşitli gıda örneklerinin ESR ve TL teknikleri ile teşhisi gerçekleştirilmiştir.*

# İÇİNDEKİLER

Tablolar Dizini.....	i
Şekiller Dizini.....	ii
Yönetici Özeti.....	v
Executive Summary.....	vi
Kısaltmalar.....	vii
Terimler.....	vii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ESR ve TL TEKNİKLERİ ile ÖLÇÜMLER.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 ESR ve TL Teknikleri ile Işınlanmış Gıdaların Belirlenmesi.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Deneysel İşlemler.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1 Örnek Hazırlama.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1.1 ESR Ölçümleri İçin Örnek Hazırlama.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1.2 TL Ölçümleri İçin Örnek Hazırlama.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.2 ESR ve TL Ölçümleri.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.2.1 ESR Spektrum Parametrelerinin Belirlenmesi.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.2.2 ESR Spektrumlarının Alınması.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2.3 TL Ölçüm Parametreleri.....</b>	<b>7</b>
<b>3. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>8</b>
<b>3.1 ESR Ölçümleri İçin Sonuç ve Değerlendirme.....</b>	<b>8</b>
<b>3.1.1 Doz-Cevap Eğrilerinin Oluşturulması.....</b>	<b>8</b>
<b>3.1.2 Zamana Bağlı Sönüm Eğrileri.....</b>	<b>16</b>



<b>3.1.3 Gıda Örneklerinde Isıl İşlem Sonucunda Oluşan</b>	
Serbest Radikallerin Davranışı.....	22
<b>3.2 TL Ölçümleri için Sonuç ve Değerlendirme.....</b>	<b>24</b>
<b>4. KAYNAKÇA.....</b>	<b>27</b>

## TABLolar DİZİNİ

**Tablo 1.** ESR Spektrometre Parametreleri ve Kullanılan

Spektrometre Parametre Değerleri.....7

## ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 1.** Mercimek Örneği için ESR Alan-Mikro Dalga Güç Grafiği.....6
- Şekil 2.** Işınlanmamış, 5kGy ve 8 kGy Doz Alacak Şekilde  
Işınlanmış Şeker Örneklerinin ESR Spektrumları.....8
- Şekil 3.** Şeker Örneğine Ait Doz-Cevap Eğrisi, Deneysel Verilere  
Uyan En İyi Matematiksel Fonksiyon ve Bu Fonksiyona  
Ait Parametreleri.....9
- Şekil 4.** a) Işınlanmamış, b) Işınlanmış Yeşil Çay Örnekleri için  
ESR Spektrumları, c) Selüloz Pikleri.....9
- Şekil 5.** Yeşil Çay Örneğine Ait Doz-Cevap Eğrisi, Deneysel  
Datalara Uyan En İyi Lineer Fit ve Fonksiyon Parametreleri.....10
- Şekil 6.** Işınlanmamış ve Işınlanmış Mercimek Örnekleri için ESR  
Spektrumları.....11
- Şekil 7.** Mercimek Örneğine Ait Doz-Cevap Eğrisi, Deneysel  
Datalara Uyan En İyi Lineer Fit ve Fonksiyon Parametreleri.....12
- Şekil 8.** Işınlanmamış ve Işınlanmış Karides Örnekleri için ESR  
Spektrumları.....13
- Şekil 9.** Karides Örnekleri Ait Doz Cevap Eğrisi, Deneysel Datalara  
Uyan En İyi Saturasyon Fiti ve Fonksiyon Parametreleri.....14
- Şekil 10.** a) Işınlanmamış (kontrol), b) 4 kGy Gama Dozu ile Işınlanmış  
Ada Çayı Örnekleri için ESR Spektrumları, c) b de'ki Spektrumun  
Yüksek Algıç Kazancında Alınmış Hali. Yıldız ile İşaretlenmiş  
Pikler Işınlamayı Karakterize Eden Selüloz Pikleridir.....15

<b>Şekil 11.</b> Ada Çayı Örneğine Ait 0.5-10 kGy Doz Aralığında Elde Edilmiş Olan Doz-Cevap Eğrisi.....	16
<b>Şekil 12.</b> 1 kGy Işınlanmış Beyaz Toz Şeker Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği.....	17
<b>Şekil 13.</b> 5 kGy Işınlanmış Beyaz Toz Şeker Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği.....	17
<b>Şekil 14.</b> 8 kGy Işınlanmış Beyaz Toz Şeker Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği.....	18
<b>Şekil 15.</b> 1 kGy Işınlanmış Yeşil Çay Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri.....	18
<b>Şekil 16.</b> 5 kGy Işınlanmış Yeşil Çay Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri.....	19
<b>Şekil 17.</b> 8 kGy Işınlanmış Yeşil Çay Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri.....	19
<b>Şekil 18.</b> 1 kGy Işınlanmış Kırmızı Mercimek Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri.....	20
<b>Şekil 19.</b> 5 kGy Işınlanmış Kırmızı Mercimek Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri.....	21

<b>Şekil 20.</b> 10 kGy Işınlanmış Karides Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri.....	22
<b>Şekil 21.</b> Değişik Sıcaklıklarda Tavllanmış Kırmızı Mercimek Örnekleri için Kaydedilen ESR Spektrumları.....	23
<b>Şekil 22.</b> Kırmızı Mercimek Örneklerinde Isıtma Sonucunda Oluşan ESR Sinyal Şiddetinin Isıtma Sıcaklığına Bağlı Değişimi.....	23
<b>Şekil 23.</b> Spektroskopik Yarıлма Çarpanı g- Değerinin Tavlama Sıcaklığına Bağlı Değişimi.....	24
<b>Şekil 24.</b> Boş TL Kabının TL Işıma Eğrisi.....	25
<b>Şekil 25.</b> Kırmızı Pul Biber Örneklerinden Çıkarılan Silikat Minerallerinin Işıma Eğrisi (TL1).....	25
<b>Şekil 26.</b> Kırmızı Pul Biber Örneklerinden Çıkarılan Silikat Minerallerinin 1 kGy Gama Dozundan Sonra Kaydedilen Işıma Eğrisi (TL2).....	25

## YÖNETİCİ ÖZETİ

Bu çalışmada selüloz, kemik ve şeker içeren çeşitli gıda örneklerinin Elektron Spin rezonans (ESR) tekniği ile teşhisi yapılmıştır. Teşhiste kullanılan ESR sinyal şiddetlerinin radyasyon dozuna ve zamana bağlı değişimleri takip edilmiştir. Şeker, yeşil çay, ada çayı, mercimek ve karides örneklerinin ışınlama sonucu oluşan ESR sinyallerinin şiddetleri artan doz ile artmıştır. Şeker örneklerinde ışınlama ile oluşan ESR sinyal şiddetleri ortam sıcaklığında zamana bağlı dikkate değer bir değişme göstermemiştir. Ancak diğer örneklerde ışınlama ile oluşan ESR sinyal şiddetleri ortam sıcaklığında zamanla azalmıştır. Bu çalışmada kırmızı mercimek örnekleri için, ısıtma işlemi sonucunda oluşan serbest radikal ESR sinyallerinin spektrum parametrelerinin ısıtma sıcaklığı ile değişimleri de araştırıldı.

Bu çalışmada aynı zamanda Türkiyedeki marketlerde satışı sunulan kırmızı pul biber örneklerinin muhtemel bir ışınlama işlemine maruz kalıp kalmadığı Termolüminesans tekniği ile TS EN 1788:2007 (Gıda Maddeleri-Silikat Minerallerinin Ayrılabilirdiği Gıdalarda Işınlamanın Belirlenmesi-Termolüminesans Yöntemi) standardı temel alınarak araştırılmıştır. Kırmızı pul biber örneklerinden yukarıdaki standarda göre ayrıştırılan silikat minerallerinin önce doğal termolüminesans ışımaya eğrilerine (TL1) daha sonra aynı örneklerin 1 kGy gama dozu aldıktan sonraki termolüminesans ışımaya eğrilerine (TL2) bakılmıştır. Işıma eğrilerinin şekilleri ve TL1/TL2 oranları değerlendirilerek kırmızı pul biber örneklerinin ışınlanmamış olduğu sonucuna varılmıştır.

## EXECUTIVE SUMMARY

In this study, the identification of irradiated food samples containing cellulose, bone and sugar was done by Electron Spin Resonance (ESR) technique. The change of ESR signal intensities using in this identification process with radiation dose and storage time was followed. The radiation induced ESR signal intensities of sugar, green tea, sage tea, lentil and shrimp samples increased with increasing dose. It was not observed any significant change on the ESR signal intensities of sugar samples with storage time at ambient temperature. But the radiation induced ESR signal intensities for the other samples decreased with time at ambient temperature. In this work, for red lentil samples, the changes of ESR spectral parameters of heat-induced free radical ESR signals with heating temperatures were also investigated.

It has investigated also that whether a possible radiation treatment could be identified of red pepper samples sold in Turkish markets using Thermoluminescence method which have been adopted or proposed TS EN 1788:2007 Standard (Foodstuffs-Detection of Irradiated Food From Which Silicate Minerals Can be Isolated-Method by Thermoluminescence). Firstly, the glow curve of silicate minerals isolated from the red pepper samples has been recorded (TL1), and after a subsequent exposure of the already measured minerals to a defined radiation gamma dose (1kGy) has been recorded as a second glow curve (TL2). It has been concluded that the red pepper samples have not been irradiated evaluating the glow curve shapes and the TL glow ratios (TL1/TL2).

## KISALTMALAR ve TERİMLER

### KISALTMALAR

- ESR** : Elektron Spin Rezonans  
**TL** : Termolüminesans  
**g** : Spektroskopik Yarılma Çarpanı

### TERİMLER

- Elektron Spin Rezonans** : Fiziksel bir spektroskopi dalıdır.
- Termolüminesans (TL)** : Kristale verilen enerjinin (radyasyonun), ısı ile (termal) uyarılıp, ışımaya elde edilmesi yolu ile açığa çıkarılması (okunması) yöntemidir.
- TL Işıma Eğrisi** : Sıcaklığa karşı TL sinyallerinin şiddetini gösteren eğridir. Glow curve olarak da bilinir.

# 1. GİRİŞ

Son 20-30 yılda gıdaların radyasyonla ışınlanarak filizlenmelerinin önlenmesi, olgunlaşmalarının geciktirilmesi, bunlarda ortaya çıkan bakteri ve böceklerin öldürülmesi ve bu yolla raf ömürlerinin uzatılması, yeni bir gıda koruma yöntemi olarak kabul görmüştür. WHO, FAO ve IAEA gibi uluslararası örgütlerin önderliğinde yapılan gıda ışınlama çalışmalarında 10 kGy'lik doz değerine kadar olan ışınlamalarda, gıdaların besin değerlerini yitirmediği ve kullanım için risk oluşturmadıkları saptanmıştır [2]. Pratikliği, yüksek girginliği, ucuzluğu, çok düşük sıcaklık artışı yaratması vb. nedenlerden dolayı gıdaların radyasyonla sterilizasyonu dünyada ve ülkemizdeki gıda sektörlerinde gittikçe artan bir biçimde kullanılmaya başlanmıştır. Bu yüzden gıda örneklerinin ışınlanıp ışınlanmadıklarının ve ışınlanmış iseler uluslararası kurumların belirlemiş oldukları doz limitlerine uyulup uyulmadığının tespiti büyük önem taşımaktadır. Birimizde Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termolüminesans (TL) teknikleri ile gıdaların yukarıda adı geçen uluslararası örgütlerin öngördüğü doz aralığında ışınlanıp ışınlanmadıklarının tespiti çalışmaları yapılmaktadır. Bilindiği gibi ESR tekniği, çiftlenimsiz elektrona sahip atom, molekül, iyon ve molekül parçalarını inceleyen bir spektroskopi dalıdır. ESR spektroskopisi terminolojisinde, bünyesinde çiftlenimsiz elektron bulunduran atom, molekül, iyon ve molekül parçalarına radikal denmektedir. ESR tekniği ile ışınlanmış gıda örneklerinin teşhisi ışınlama sonucunda gıda örneklerinde oluşan serbest radikallerin verdiği ESR sinyalleri ile mümkün olabilmektedir [3-13]. Doğru ve güvenilir bir teşhis için bu sinyallerin zamana bağlı kararlılıkları da büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle ESR tekniği ile teşhiste genel olarak gıda örneklerinin kuru ve sert kısımlarında çalışmak daha güvenilir sonuçlar vermektedir [10].

İyonize radyasyon çeşitli gıda örneklerinden kimyasal yöntemler ile çıkarılan kuartz ve feldspar gibi luminesans özelliklere sahip silikat minerallerinin minerallerin valans bandında yer alan elektronları uyararak üst iletkenlik bandına atlamalarına neden olur. Bu elektronlar ışınım salarak geri dönerken bir miktar elektron mineralin yasak band aralığında bulunan elektron tuzaklarında yakalanır. Isıl yöntemle elektronların tuzaklardan boşaltılması işlemi Termolüminesans (TL) yöntem ile mümkün olabilmektedir. [14]. Işınlanmış gıdaların dedeksiyonunda TL analizleri en hassas ve güvenilir yöntemlerden biridir. Ancak analiz

için yeterli miktarda silikat mineralinin elde edilmesi işleminin oldukça zahmetlidir ve uzun zaman alır. En büyük avantajı ışınlamadan sonra TL sinyallerinin yıllarca kalabilmesidir. Bu yöntem ile 1 kGy'den daha düşük dozlarda ışınlanmış gıdaların dedeksiyonu yapılabilmektedir. Bu yöntemle şimdiye kadar otlar baharatlar kuru meyveler deniz ürünleri ve patatesler çalışılmıştır. [10,15-18].

Bu kapsamda TAEK, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Teknoloji Bölümü, Dozimetre Biriminde Hem ESR tekniği kullanılarak selüloz, kemik ve şeker içeren çeşitli gıda örneklerinin (toz şeker, mercimek, yeşil çay, karides...vb) ilgili standartlara göre teşhisleri yapılmış, teşhise olanak veren ESR sinyallerinin doza ve zamana bağlı değişimleri izlenmiş hem de kırmızı toz biber örneklerinin muhtemel bir ışınlama işlemine maruz kalıp kalmadığı Termolüminesans tekniği ile TS EN 1788:2007 (Gıda Maddeleri- Silikat Minerallerinin Ayrılabilirdiği Gıdalarda Işınlamanın Belirlenmesi-Termolüminesans Yöntemi) standardı temel alınarak araştırılmıştır. Her iki yöntem ile elde edilen sonuçlar bu teknik raporda ayrıntılı olarak verilmiştir.

## **2. ESR ve TL TEKNİKLERİ İLE ÖLÇÜMLER**

### **2.1 ESR ve TL Teknikleri ile Işınlanmış Gıdaların Belirlenmesi**

ESR ve TL fiziksel teknikleri kullanılarak ışınlanmış gıdaların dedeksiyonunda aşağıda kısaca anlatılan başlıca dört standart kullanılmaktadır.

#### **EN 13708 Kristal Şeker İçeren Işınlanmış Gıdaların ESR Spektroskopisi ile Belirlenmesi**

Bu standart kullanılarak şeker ve türevleri, kuru meyveler (incir, kuru üzüm, kuru kayısı ..) gibi ışınlanmış gıdaların ESR tekniği ile tespiti yapılmaktadır. Şeker içeren ışınlanmış gıdaların ESR spektrumu 70-90 Gauss magnetik alan genişliğinde çözümlenemeyen birden fazla ESR sinyalinin örtüşmesinden oluşmuş geniş bir spektrumdur. Işınlanmamış örnekler ya ESR spektrumu vermezler yada tek çizgili ESR spektrumu verirler.

#### **EN 1787 Selüloz İçeren Işınlanmış Gıdaların ESR Spektroskopisi ile Belirlenmesi**

Bu standart kullanılarak, baharatlar (karabiber, kimyon, nane, kırmızı pul biber, kekik), aromatik bitkiler (defne yaprağı...), çaylar (yeşil çay, siyah çay, ada çayı...vb.), kabuklu ve çekirdekli gıdalar (ceviz kabuğu, fındık, antep fıstığı...) gibi selüloz içeren ışınlanmış gıdaların tespiti yapılmaktadır. Bu tür selüloz içeren ışınlanmış gıdaların ESR spektrumunda şiddetli bir orta pik ile bu orta pikten eşit mesafede (30 Gauss) iki adet selüloz sinyali bulunur. Bu ikili sinyal arasındaki mesafe 60 Gauss civarındadır. Işınlamayı karakterize eden bu selüloz sinyallerinin gözlenmesi ışınlanmanın göstergesidir. Ancak, bu sinyallerin gözlenememesi numunenin

İşinlanmamış olduğunun göstergesi değildir. İşinlamayı karakterize eden selüloz piklerin şiddeti işinlama dozuna ve numunenin selüloz içeriğine bağlıdır.

## **EN 1786 Kemik İçeren İşinlanmış Gıdaların ESR Spektroskopisi ile Belirlenmesi**

Bu standart kullanılarak kemik içeren et ürünleri (balık kılıçığı, tavuk ve sığır kemiği..) gibi işinlanmış gıdaların tespiti yapılmaktadır. İşinlanmamış kemik örneklerinde ESR spektrumu zayıf şiddette tek çizgili simetrik bir ESR sinyali gözlenir. İşinlanmış kemik örneklerinde ise şiddetli asimetrik bir ESR sinyali gözlenir. Tespit işlemi işinlama sonucu oluşan asimetrik ESR sinyalini veren hidroksiapatit radikallerin kararlılığına ve kemiğin kristalinitesine bağlıdır. İşinlamayla oluşan radikal ömrü yüksek olduğu için işinlama işleminin tespiti, 12 aya varan depolama süresince mümkün olmaktadır.

## **TS EN 1788:2007 Silikat Minerallerinin Ayrılabilirliği Gıdalarda İşinlanmanın Belirlenmesi-Termoluminesans Yöntemi**

Bu yöntemde teşhis için gıdanın kendisi değil gıda üzerine yapışmış inorganik toz örnekleri incelenir. Bu toz örnekleri kuartz, feldspar, kalsit, diğer toprak minerallerinin karışımını ihtiva eder. TL tekniği ile ölçüm yapmaya imkan verebilecek kadar toz örnek toplayabilmek için en az 1-2 kg'lık gıda örneğine ihtiyaç duyulur. Örnek hazırlamak için bir dizi fiziksel ve kimyasal işlem uygulanır. Baharatlar ve şifalı otların ve kalsit içeren bazı kabuklu deniz ürünlerinin analizi yapılabilir. Bu yöntemde gelen her gıda örneğinden TL tekniği ile ölçüm yapmaya imkan verebilecek miktarda inorganik toz örnek toplanamaması ve örnek hazırlama işleminin uzun sürmesi yöntemin en önemli dezavantajlarından birisini oluşturmaktadır.

## 2.2 Deneysel İşlemler

### 2.2.1 Örnek Hazırlama

#### 2.2.1.1 ESR Ölçümleri İçin Örnek Hazırlama

Gama ışınları ile ışınlanmış şeker, yeşilçay, kırmızı mercimek ve karides örneklerinin ESR tekniği ile teşhisine yönelik çalışmalarda kullanılan malzemeler piyasadaki marketlerden sağlanmıştır. Şeker örneği üzerine hiçbir kimyasal yada mekanik işlem yapmadan direk kullanılmıştır, Yeşil çay ve mercimek örnekleri havanda öğütüp elekten geçirilerek çapları yaklaşık 100 µm üzerindeki toz örnekler elde edilmiştir. Karides örneklerinin kabuk kısmı cımbız yardımıyla çıkarıldı. Kabuklar saf su ile yıkandı, 40 °C'de etüvde kurutuldu, havan içerisinde öğütüldü. Öğütülen örnekler elekten geçirilmiş ve elde edilen bu toz örnekler ESR ölçümlerinde kullanılmıştır.

#### 2.2.1.2 TL Ölçümleri İçin Örnek Hazırlama

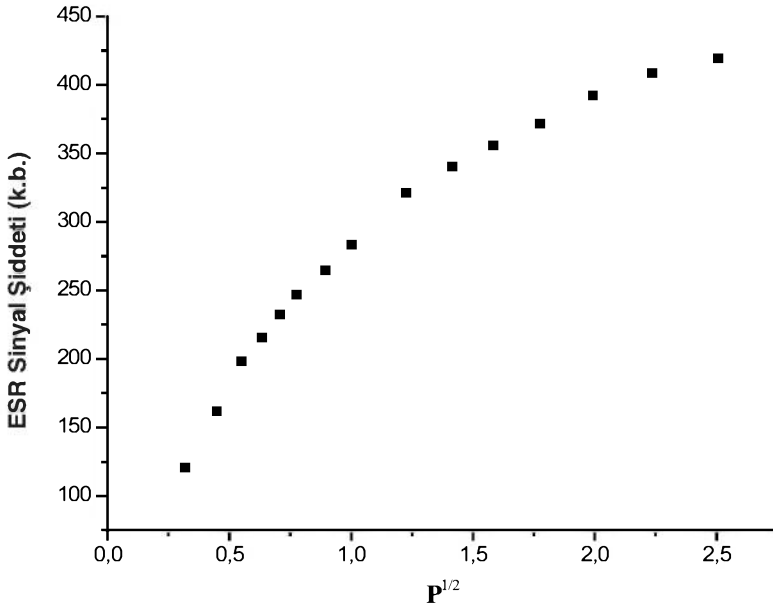
TS EN 1788:2007 (Gıda Maddeleri-Silikat Minerallerinin Ayrılabilirliği Gıdalarda Işınlanmanın Belirlenmesi-Termoluminesans Yöntemi) standardı temel alınarak örnekler hazırlanmıştır. Yaklaşık 500 gr kırmızı pul biber örneği ıslak eleme yöntemi ile elendi. Eleğin üst kısmında kalan örnekler atıldı ve 125 µm den küçük olan elenen örnek-su karışımı 1000 ml'lik 5 adet bir behere toplandı. Beherdeki örnekler bir süre ultrasonik banyoda bekletildikten sonra üst kısımdaki örnek- su karışımı döküldü. Dibe çöken örnekler daha büyük kapta tekrar su ile yıkandı ve üst kısımdaki su dökülerek dibe çöken silikat örneklerinin bir kısmı petri kabına alındı ve 50°C de etüvde kurutuldu. Örneğin içerisindeki mineral çeşidini belirlemek üzere kurutulan yaklaşık 3 gr örneğe XRD ile bakıldı ve yoğunlukla kuartz minerali olduğu gözlemlendi. Kabın dibine çöken minerallerin bir kısmı 15 ml'lik 4 adet santrifüj tüpüne kondu ve örnek içerisindeki organiklerden kurtulmak için üzerlerine yaklaşık 5 ml, konsantrasyonu 2g/ml olan Sodyum Politungustat (SPT) çözeltisi eklendi. SPT içerisindeki örnek, 1000 g de 3 dakika santrifüjlendi .Örnek 2 kez saf su ile yıkandı ve SPT kalıntısı uzaklaştırıldı.Yaklaşık 2 ml hidroklorik asit (HCL) ile örnek içindeki karbonatlar 10 dk kadar yakıldı. HCL'yi nötralize etmek için yaklaşık 2 ml Amonyum hidroksit örnek üzerine eklendi ve ardından 3 kez saf su ile santrifüjlenerek yıkandı.Santrifüj tüpünün dibinde kalan silikat minerallerine yaklaşık 5 ml aseton eklendi ve tekrar santrifüjlendi. Silikat mineralleri santrifüj tüplerinden asetonla birlikte ayrı bir petri kabına alındı. Deneyde kullanılacak TL diskleri ultrasonik banyoda yıkandıktan

sonra örneğin bulunduğu petri kabıyla beraber etüvde 50°C de 1 gece kurutuldu. Sonra paslanmaz çelikten yapılmış TL disklerine yaklaşık 3.9 mg'lık iki örnek sabitlendi. Tüm işlemler fazla aydınlık olmayan loş laboratuvar ışığı altında yapıldı.

## 2.2.2 ESR ve TL Ölçümleri

### 2.2.2.1 ESR Spektrum Parametrelerinin Belirlenmesi

Yukarıda tarif edilen biçimde hazırlanan toz örneklerin spektrumlarının alınabilmesi için öncelikle spektrum parametreleri belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla her üç örnek için güç çalışması yapıldı. Değişik mikro dalga güç değerlerinde ESR alan değerlerine bakıldı. Şekil 1'de mercimek örneği için ESR Alan-Mikrodalga Gücü grafiği verilmiştir. Aynı grafik şeker ve yeşilçay örnekleri için de çizildi. Her üç örnek için çalışılacak mikrodalga gücü belirlendi.



Şekil 1. Mercimek Örneği için ESR Alan-Mikro Dalga Gücü Grafiği

Diğer spektrometre parametreleri olan modülasyon genliği, tarama zamanı, kazanç parametresi vb. parametreler değiştirilerek bu parametreler için de Şekil 1'de olduğu gibi benzer grafikler çizilerek

optimum spektrum şartları sağlandı. Optimum spektrum şartlarını sağlayan spektrometre parametreleri Tablo 1’ de verilmiştir.

**Tablo 1.** ESR Spektrometre Parametreleri ve Kullanılan Spektrometre Parametre Değerleri

Spektrometre Parametreleri	Spektrometre Parametre Değerleri
Mikrodalga Frekansı	9.8 GHz
Mikrodalga Gücü	1.58 mW
Modülasyon Alanı Genliği	1 G
Merkezi Magnetik Alan	3488 G
Tarama Aralığı	100 G
Tarama Sayısı	10
Tarama Zamanı	5,24 s
Kazanç	$3,17 \times 10^2$

### 2.2.2.2 ESR Spektrumlarının Alınması

ESR doz-cevap eğrilerinin oluşturulabilmesi amacıyla oda sıcaklığında doz hızı 1.1 kGy/saat olan  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  kaynağı ile farklı dozlarda ışınlanmıştır. Işınlanan örneklerin ESR spektrumları oda sıcaklığında Bruker e-scan X-band spektrometresinde ölçülmüştür. Her bir ESR ölçümünde 100 mg toz örnek kullanılmıştır. Dört örnek için ESR sinyallerinin zamana bağlı sönüm grafiklerinin oluşturulması için örnekler ESR tüplerine 100 mg olarak konuldu ve zamana bağlı ESR spektrumları oda sıcaklığında kaydedildi. Bekleme süresi boyunca örnekler oda sıcaklığında muhafaza edildi. Sadece kırmızı mercimek örnekleri için ESR sinyalinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişimine bakıldı. Bu amaçla kırmızı mercimek örnekleri porselen kaplara konularak kül fırınında 70, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 °C ‘de tavlandı. Daha sonra havanda öğütüldü. 100 mg tartılan örnekler ESR tüplerine aktarılarak ESR spektrumları oda sıcaklığında kaydedildi.

### 2.2.2.3 TL Ölçüm Parametreleri

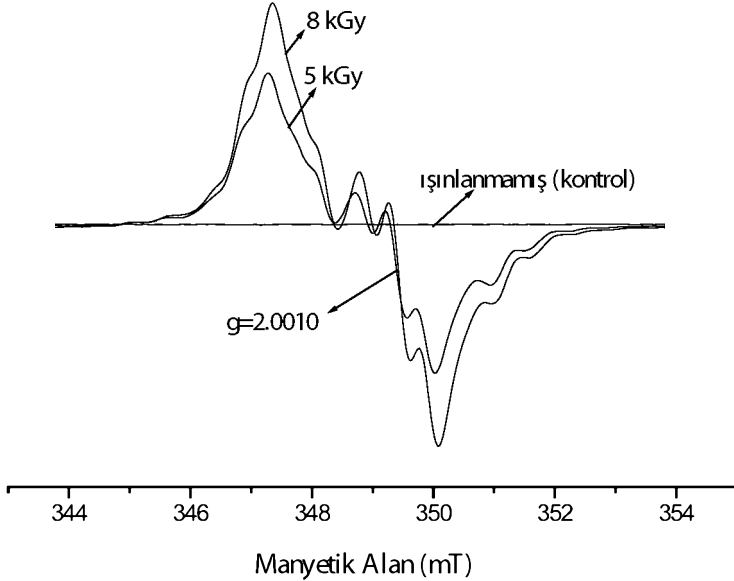
Ölçümler, 7.5 mm kalınlığında Hoya U-340 filtresi yerleştirilmiş Riso TL/OSL DA-20 okuyucusunda karanlık oda şartlarında yapıldı. Işık dedeksiyonu maksimum dedeksiyon etkinliği 300-400 nm aralığında olan bi alkali EMI 9235QA fotoçoğaltıcı tüp ile gerçekleştirildi. 70-500 °C sıcaklık aralığında 6°C/s ısıtma hızında ve sıvı azot atmosferinde çalılışıldı.

### 3. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

#### 3.1 ESR Ölçümleri İçin Sonuç ve Değerlendirme

##### 3.1.1 Doz-Cevap Eğrilerinin Oluşturulması

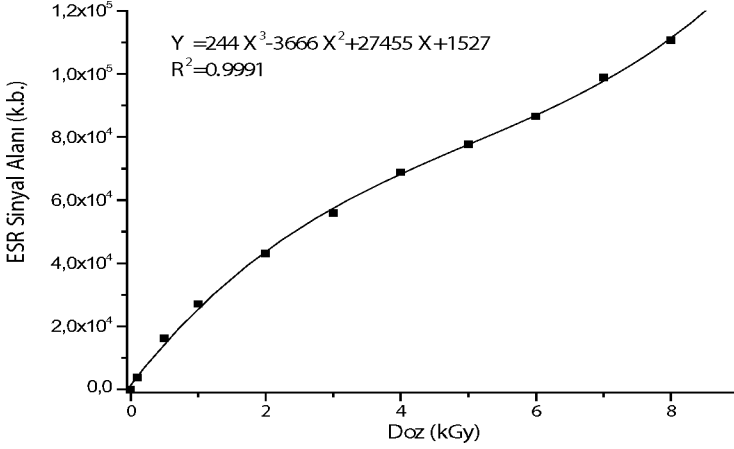
Bu çalışmanın bir kısmında Türkiye’de üretilen ışınlanmış beyaz toz şeker örneklerinin Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile kurumumuz laboratuvarları şartlarında teşhis edilip edilemeyecekleri araştırıldı. Işınlanmamış (kontrol) örneklerinde herhangi bir ESR sinyali dedekte edilemedi. Şekil 2’de ışınlanmamış, 1 ve 5 kGy ışınlanmış beyaz toz şeker örnekleri için kaydedilen ESR spektrumları verilmiştir.



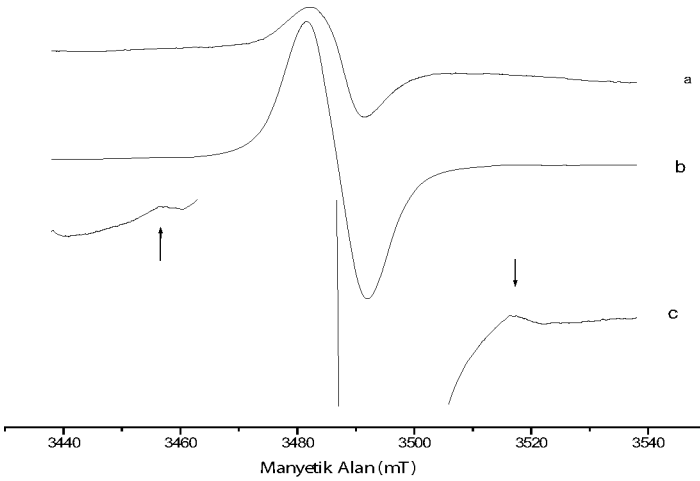
**Şekil 2.** Işınlanmamış, 5kGy ve 8 kGy Doz Alacak Şekilde Işınlanmış Şeker Örneklerinin ESR Spektrumları

Şeker örnekleri oda sıcaklığında 100 Gy-8 kGy doz aralığında değişik doz değerlerinde <sup>60</sup>Co gama kaynağı ile ışınlandı. Artan ışınım dozu

(100 Gy-8 kGy) ile ESR sinyalinin doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. Şekil 3'de beyaz toz şeker örneğine ait doz cevap eğrisi ve deneysel verilere uyan en iyi matematiksel fonksiyon ve bu fonksiyona ait parametreler verilmiştir. Işınlanan şeker örnekleri için kaydedilen ESR spektrumlarının çok çizgili olduğu belirlendi. Çok çizgili ESR spektrumunun büyük bir olasılıkla ışınlama sonucu oluşan birden fazla serbest radikalden kaynaklandığı düşünüldü. Bu çok çizgili spektrumun merkezi çizgisine ait spektroskopik yarılama çarpanı değeri  $g = 2.0010$  olarak ölçüldü.



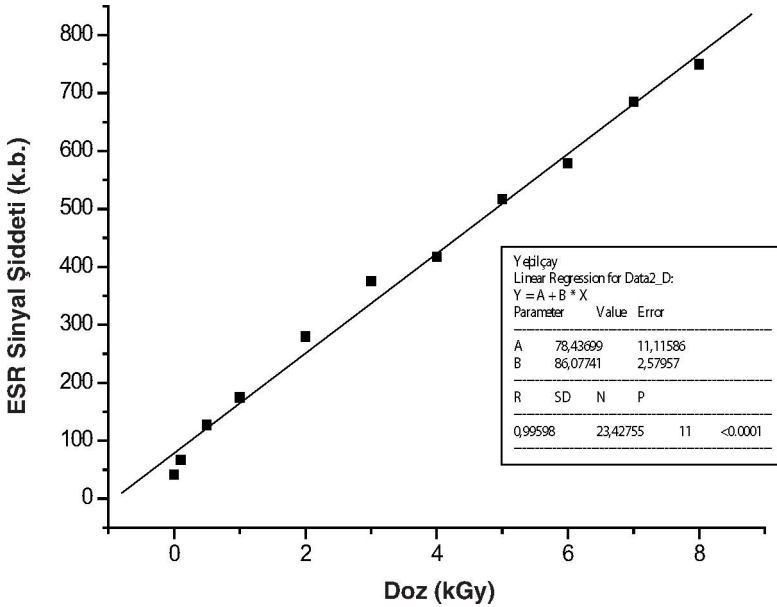
**Şekil 3.** Şeker Örneğine Ait Doz-Cevap Eğrisi, Deneysel Verilere Uyan En İyi Matematiksel Fonksiyon ve Bu Fonksiyona Ait Parametreler



**Şekil 4.** a) Işınlanmamış, b) Işınlanmış Yeşil Çay Örnekleri için ESR Spektrumları, c) Selüloz Pikleri

Bu çalışmada ayrıca kuru yeşil çay örnekleri incelendi. Gama ışınları ile değişik doz değerlerinde oda sıcaklığında ışınlanmış kuru yeşil çay örneklerinin Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile teşhis edilip edilemeyecekleri araştırıldı.

Işınlanmamış kuru yeşil çay örnekleri Ankara'daki değişik marketlerden temin edildi. Işınlanmamış (kontrol) yeşil çay örneklerinin hepsi oda sıcaklığında çizgi genişliği  $\Delta H_{pp} \approx 0.9$  mT ve spektroskopik yarılma çarpanı  $g = 2.0022$  civarında tek çizgili bir ESR sinyali vermiştir. Şekil 4'de ışınlanmamış ve ışınlanmış yeşil çay örnekleri için kaydedilen ESR spektrumları verilmiştir. Işınlanmış yeşil çay örneği için kaydedilen ESR spektrumunda ışınlamanın etkisiyle ortaya çıkan selüloz pikleri görülmüştür (Bkz. Şekil 4c). Bu pikler arası mesafe "EN 1787 Selüloz İçeren Işınlanmış Gıdaların ESR Spektroskopisi ile Belirlenmesi" standartında verildiği gibi 60 G bulunmuştur. Bu selüloz pikleri örneğin ışınlandığının göstergesidir.  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı ile 100 Gy-8 kGy doz aralığında değişik dozlarda ışınlanan yeşil çay örneklerinin ESR sinyalinin doza bağlı olarak arttığı gözlemlendi. Yeşil çay örnekleri için doz-cevap eğrisi ve deneysel verilere uyan en iyi fit ile bulunan fonksiyon parametreleri Şekil 5'te verilmiştir.

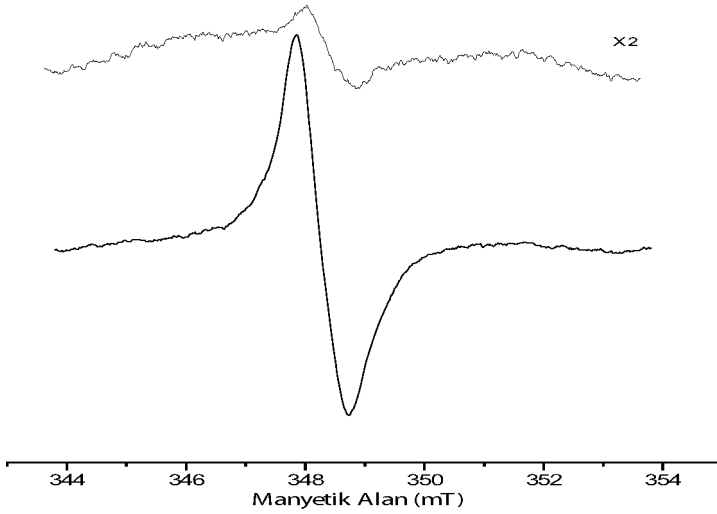


Şekil 5. Yeşil Çay Örneğine Ait Doz-Cevap Eğrisi, Deneysel Datalara Uyan En İyi Lineer Fit ve Fonksiyon Parametreleri

Yeşil çay örnekleri için çalışılan doz aralığında (100 Gy-8 kGy), artan ışınım dozuyla mevcut olan tek çizgili sinyalden başka yeni bir ESR sinyali

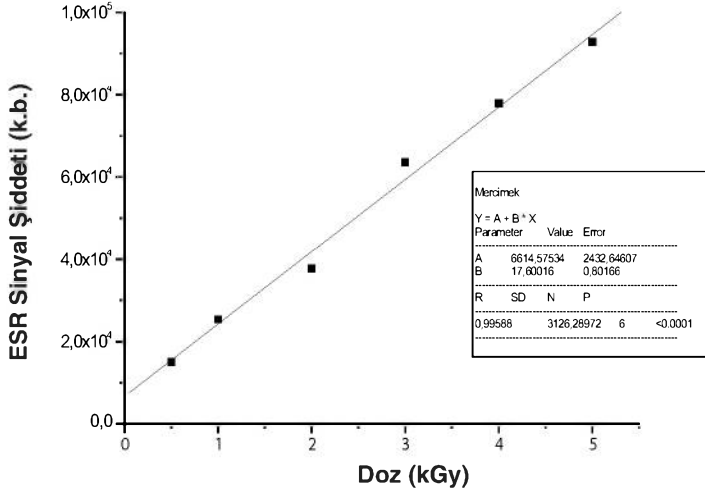
gözlenmediği gibi tek çizgili sinyalin genişliğinde ve g spektroskopik çarpanı değerinde de herhangi bir değişim gözlenmedi.

Gama ile ışınlanmış kırmızı mercimek örneklerinin ESR ile teşhisi de bu çalışmada incelenmiştir. Işınlanmamış (kontrol) örneklerinin oda sıcaklığındaki ESR spektrumu çizgi genişliği  $\Delta H_{pp} \approx 0.9$  mT ve spektroskopik yarıлма çarpanı  $g = 2.005$  olan tek çizgili bir spektrumdur. Işınlanmamış ve ışınlanmış mercimek örnekleri için ESR spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Mercimek örnekleri oda sıcaklığında  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı ile 500 Gy-5 kGy doz değerleri arasında ışınlandığında kontrol örneklerindeki sinyalin şiddetinin artan ışınım dozuyula doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. Bu doz aralığında mercimek örnekleri için oluşturulan doz-cevap eğrisi ve buna uyan en iyi lineer fit ile fonksiyon parametreleri Şekil 7'de verilmiştir.



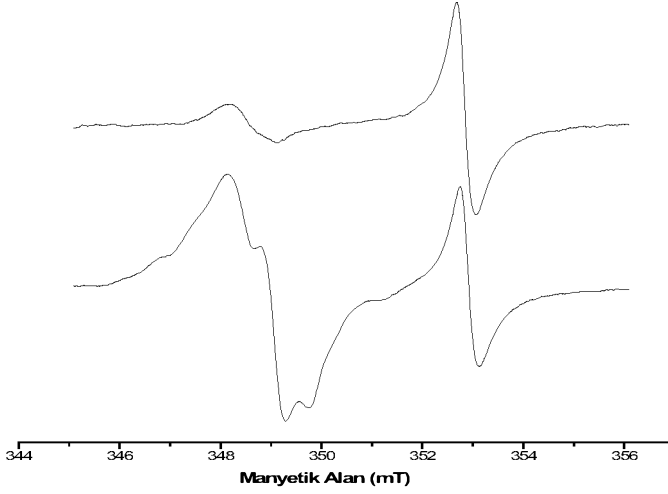
**Şekil 6.** Işınlanmamış ve Işınlanmış Mercimek Örnekleri için ESR Spektrumları

Çalışılan doz aralığında ışınlama sonucunda oluşan sinyal şiddetinin kontrolün şiddetinden fazla olduğu gözlemlendi. Artan ışınım dozuyula sinyal konumunda ve genişliğinde dikkate değer bir değişim gözlenmedi.



**Şekil 7.** Mercimek Örneğine Ait Doz-Cevap Eğrisi, Deneysel Datalara Uyan En İyi Lineer Fit ve Fonksiyon Parametreleri

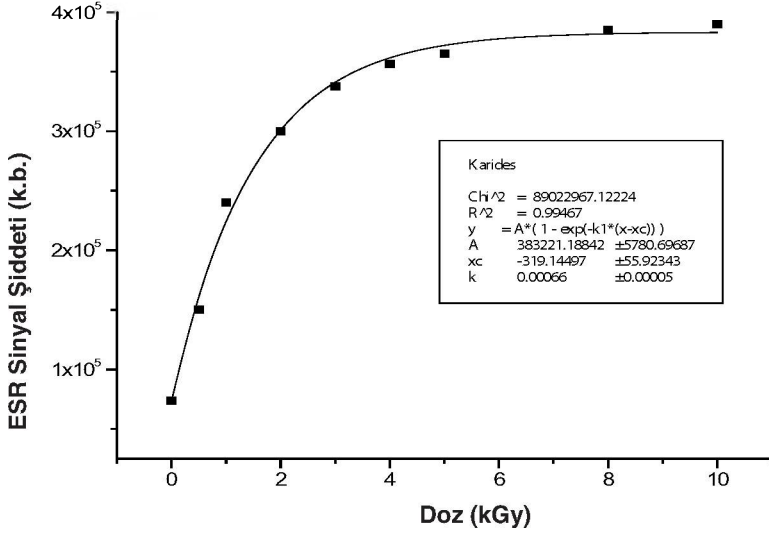
Diğer bir örnek olarak karides seçildi. Gama ile ışınlanmış karides örneklerinin ESR ile teşhis edilip edilemeyeceği bu çalışmada araştırılmıştır. Karides örnekleri oda sıcaklığında  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı ile 500 Gy-10 kGy doz değerleri arasında ışınlanmıştır. Işınlanmamış ve gama ile ışınlanmış karides örneği ile standardın birlikte verdiği ESR spektrumları Şekil 8'de verilmiştir. Spektrumun sağ tarafındaki dar ve simetrik sinyal ESR standardına, sol tarafında kalan sinyal ise karides örneğine ait sinyaldir. Işınlanmamış karides örneklerinin verdiği ESR spektrum şiddeti oldukça düşük iken ışınlanmış karides örneklerinin verdiği ESR spektrum şiddeti oldukça yüksek ve asimetrik bir sinyaldir. Işınlanmış karidesin verdiği bu asimetrik ESR spektrumu kemik içeren örneklerin verdiği asimetrik ESR spektrumu ile aynıdır. Bu asimetrik sinyalin oluşumu, kemiğe uygulanan iyonlaştırıcı radyasyon ile oluşan ve hidroksiapatit yapıda tutulan radikallere dayanır. Karides örnekleri de kemiksi yapıdadır. Bu nedenle kemik spektrumu ile aynı özellikleri gösterir. Işınlanmamış karides için  $g = 2.004$ , çizgi genişliği  $\Delta H_p-p=0.9$  mT olarak belirlendi. Işınlanmış karides örnekleri için spektrum asimetrik olduğu için iki farklı  $g$  değeri  $g_1 = 2,002$  ve  $g_2 = 1.998$  olarak bulundu. Bulunan  $g$  değerleri, "TS EN 1786 Gıda Maddeleri-Işınlanmış Kemik İhtiva eden Gıdaların Tespiti-ESR Spektroskopi Metodu" adlı standartta verilen değerlerle aynıdır.



**Şekil 8.** Işınlanmamış ve Işınlanmış Karides Örnekleri için ESR Spektrumları

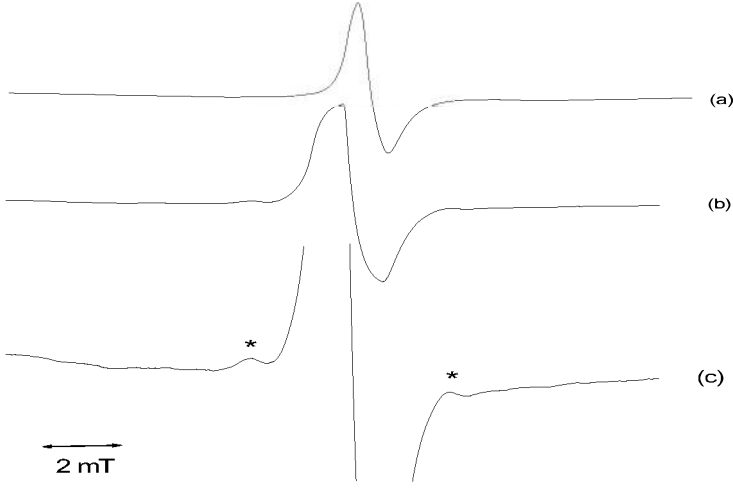
Karides örnekleri  $\text{Co}^{60}$  gama kaynağı kullanılarak 500 Gy-10 kGy aralığında ışınlanarak her bir doz değeri için ESR spektrumu kaydedildi. ESR spektrumları değerlendirilerek her bir doz değeri için ESR sinyal şiddeti belirlenerek doz-cevap eğrileri oluşturuldu. Deneysel datalar saturasyon eğrisine fit edilerek fonksiyon parametreleri belirlendi. Bu doz aralığında karides örnekleri için oluşturulan doz-cevap eğrisi, deneysel datalara uyan en iyi saturasyon fiti ve fonksiyon parametreleri Şekil 9'da verilmiştir.

Karides örneklerine ait ESR sinyal şiddetinin artan ışınım dozuyla önce doğrusal olarak arttığı daha sonra sature olduğu gözlemlendi.



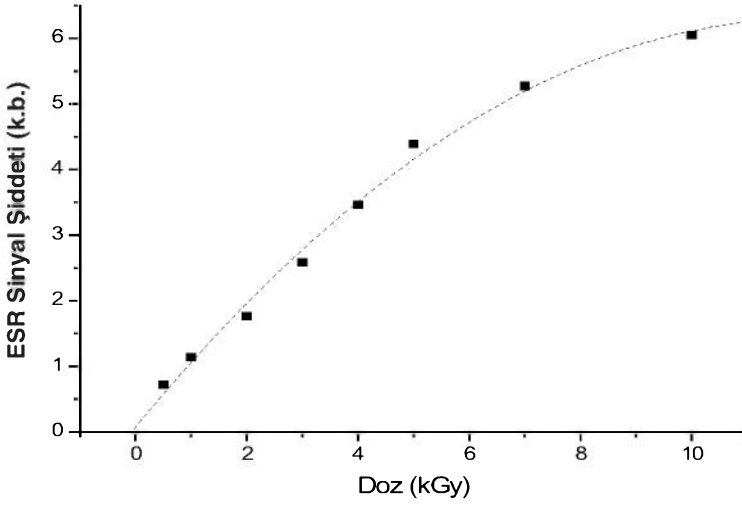
**Şekil 9.** Karides Örnekleri Ait Doz Cevap Eğrisi, Deneysel Datalara Uyan En İyi Saturasyon Fiti ve Fonksiyon Parametreleri

Çalışılan bir diğer örnek de Ankara'da bulunan çeşitli marketlerden temin edilen ada çayı (**Salvia officinalis L.**) örnekleridir. ESR ölçümlerinde toz halindeki ada çayı örnekleri kullanıldı. Işınlanmamış ada çayı örneklerinde spektroskopik yarıлма çarpanı  $g = 2.0037$  ve tepeden tepeye çizgi genişliği  $\Delta H_{pp} = 0.88 \pm 0.02$  mT olan tek çizgili ESR spektrumu gözlemlendi. Işınlama ile bu tek çizgili spektruma ilaveten bu çizginin sağ ve solunda aralarında yaklaşık 6.03 mT mesafe bulunan iki çizgi daha gözlemlenmiştir. Gözlenen bu iki uydu çizgisi ışınlama sonucunda bitki yapısında oluşan ve örneğin ışınlandığını gösteren selüloz pikleridir. Bu iki uydu sinyalinin varlığı ada çayının kesin olarak ışınlandığını göstergesidir. Işınlanmamış ve 4 kGy gama dozu ile ışınlanmış ada çayı örneklerine ait düşük ve yüksek spektrometre kazançlarında elde edilmiş olan ESR spektrumları Şekil 10'da gösterilmiştir.



**Şekil 10.** a) Işınlanmamış (kontrol), b) 4 kGy Gama Dozu ile Işınlanmış Ada Çayı Örnekleri için ESR Spektrumları, c) b de'ki Spektrumun Yüksek Algıç Kazancında Alınmış Hali. Yıldız ile İşaretlenmiş Pikler Işınlamayı Karakterize Eden Selüloz Pikleridir.

Ada çayı örneklerinde ışınlamayı karakterize eden iki adet uydu piklerinden orta pike göre sol yandaki pikin ( $g=2.0265$ ) şiddetinin 0.5-10 kGy gama dozu aralığında değişimi incelenmiş ve bu değişim Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 11'de görüldüğü gibi artan ışınım dozu ile selüloz pikinin şiddetinin arttığı ve artışın en iyi bir biçimde 2. dereceden polinom fonksiyonuna ( $I = 0.078+1.025D-0.042D^2$   $r^2 = 0.9936$ ) uyduğu gözlemlendi.

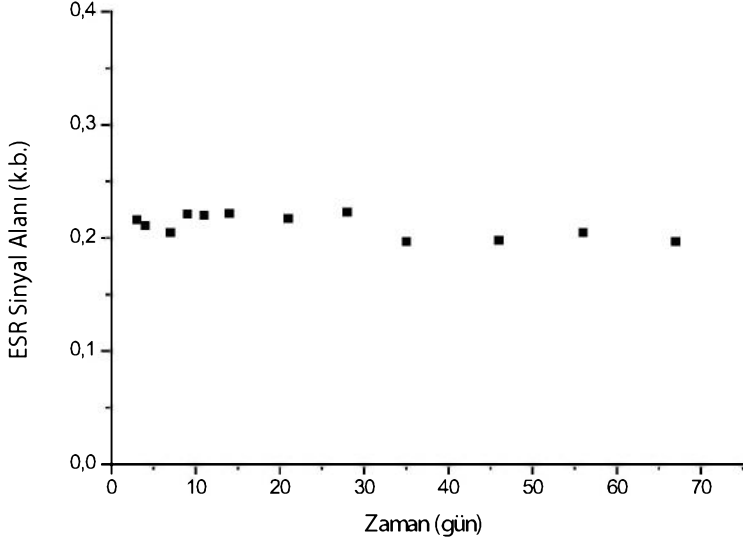


**Şekil 11.** Ada Çayı Örneğine Ait 0.5-10 kGy Doz Aralığında Elde Edilmiş Olan Doz-Cevap Eğrisi

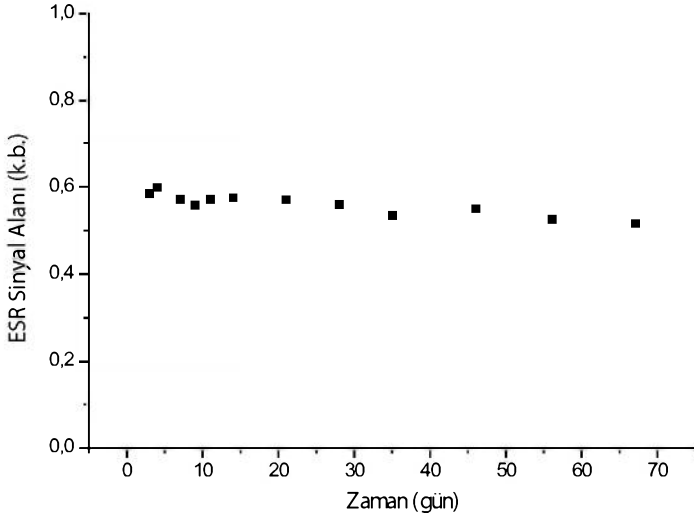
Ada çayı örnekleri için ışınlamayı karakterize eden soldaki uydu pikin ( $g=2.0265$ ) şiddetinin oda sıcaklığında yaklaşık 9 aylık bir süre ile değişimi incelenmiş ilk 10 gün içerisindeki hızlı bir azalmanın ardından pik şiddetindeki azalma hızının zamanla büyük ölçüde azaldığı ve 9 aylık sürenin sonunda bile ışınlanmış ada çayı örneklerinin ışınlanmamış (kontrol) örneklerden ayırdedilebildiği gözlenmiştir. Oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmaları ile bu sinyalin sönümünün en iyi bir şekilde farklı reaksiyon hız sabitlerine sahip birinci ve ikinci mertebe kinetik fonksiyonlarının toplamıyla ( $I=I_{01} \exp(-k_1 t)+I_{02}/I_{02} k_2 t+1$ ) ifade edilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu durum oda ve yüksek sıcaklıklardaki sönümün reaksiyon hız sabitleri farklı iki reaksiyon basamağında gerçekleştiğini göstermiştir.

### 3.1.2 Zamana Bağlı Sönüm Eğrileri

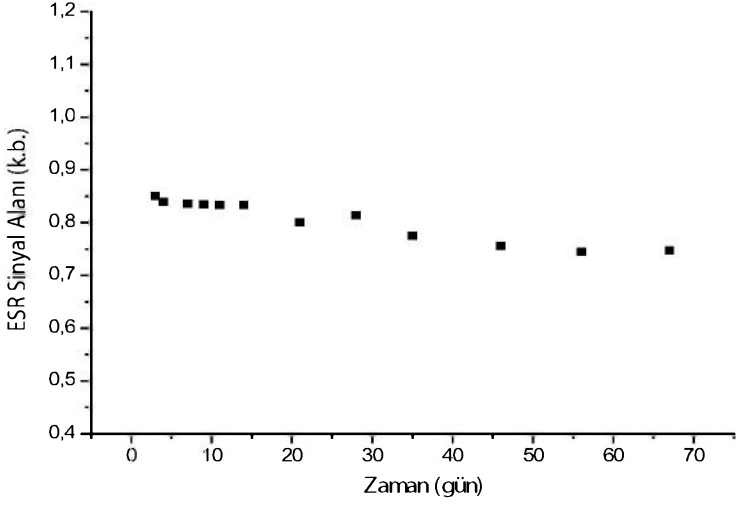
1, 5 ve 8 kGy ışınım dozları için beyaz toz şeker örneklerinde ESR sinyal şiddetinin oda sıcaklığında zamanla (67 gün) değişimi izlendi. ESR spektrumu altında kalan alan (şiddet) değerinin zamanla yaklaşık olarak değişmediği gözlemlendi. 67. günün sonunda ışınlamayı karakterize eden sinyalin hala varlığını koruduğu ve ışınlanmamış şeker örneklerinin ESR sinyalinden çok net bir şekilde ayırt edilebildiği gözlemlendi. Şekil 12, Şekil 13, Şekil 14'de sırası ile 1,5 ve 8 kGy ışınlanmış şeker örnekleri için zamana bağlı sönüm grafikleri verilmiştir.



**Şekil 12.** 1 kGy Işınlanmış Beyaz Toz Şeker Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği

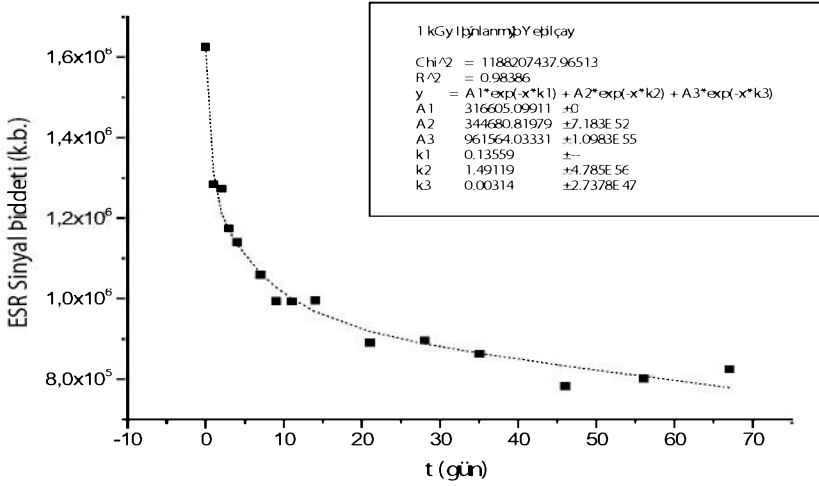


**Şekil 13.** 5 kGy Işınlanmış Beyaz Toz Şeker Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği

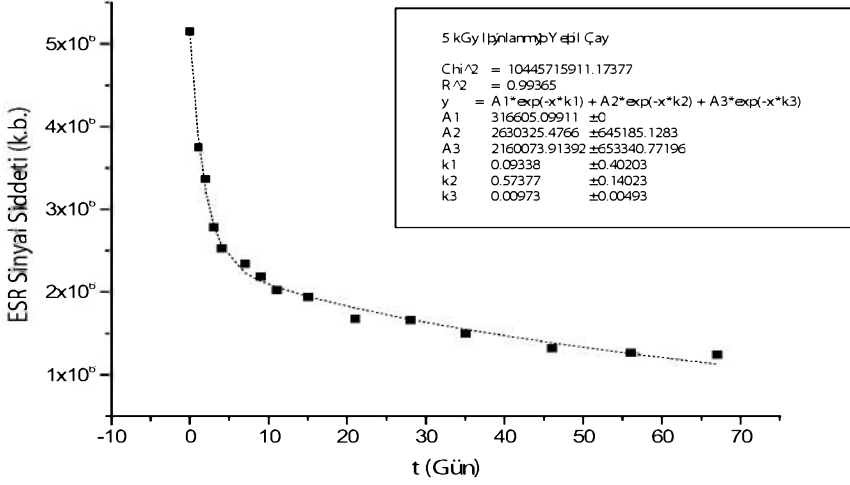


**Şekil 14.** 8 kGy Işınlanmış Beyaz Toz Şeker Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafığı

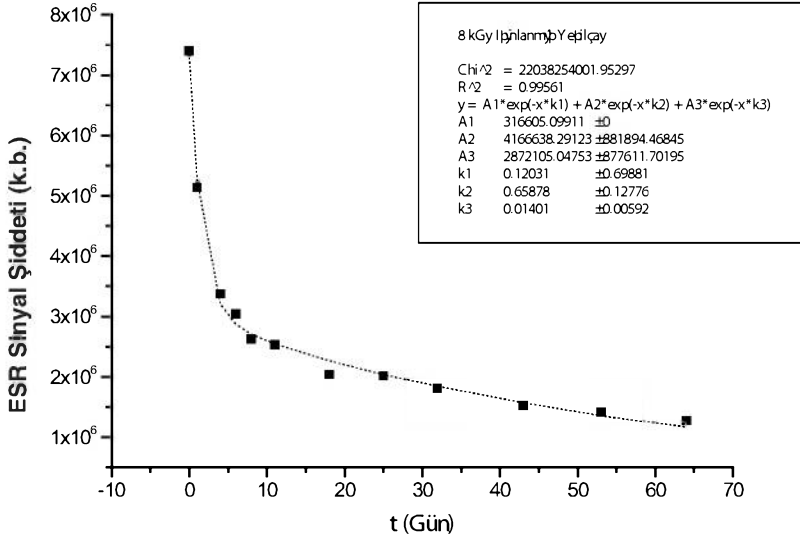
Gama ışınları ile ışınlanmış yeşil çay örneklerinde ışınlama sonucu gözlenen tek çizgili ESR sinyalini oluşturan radikalin aromatik kökenli semikinon radikali olduğu düşünüldü. 1,5 ve 8 kGy doz değerlerinde ışınlanmış yeşil çay örnekleri için 67 gün boyunca belli aralıklarla ESR sinyal şiddetinin zamanla değişimi takip edildi. Şekil 15, Şekil 16, Şekil 17'de sırası ile 1,5 ve 8 kGy ışınlanmış yeşil çay örneklerinin zamana bağlı sönüm grafikleri verilmiştir.



**Şekil 15.** 1 kGy Işınlanmış Yeşil Çay Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafığı, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri



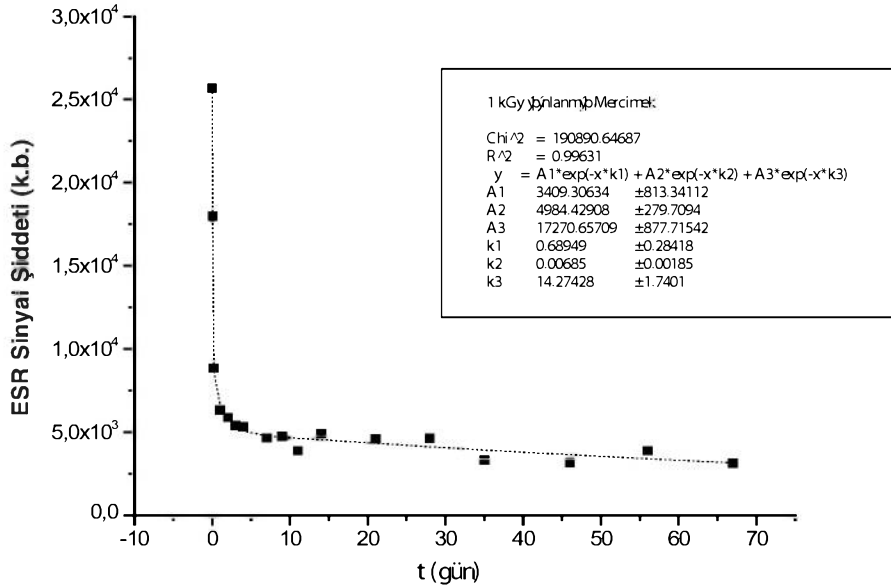
**Şekil 16.** 5 kGy Işınlanmış Yeşil Çay Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri



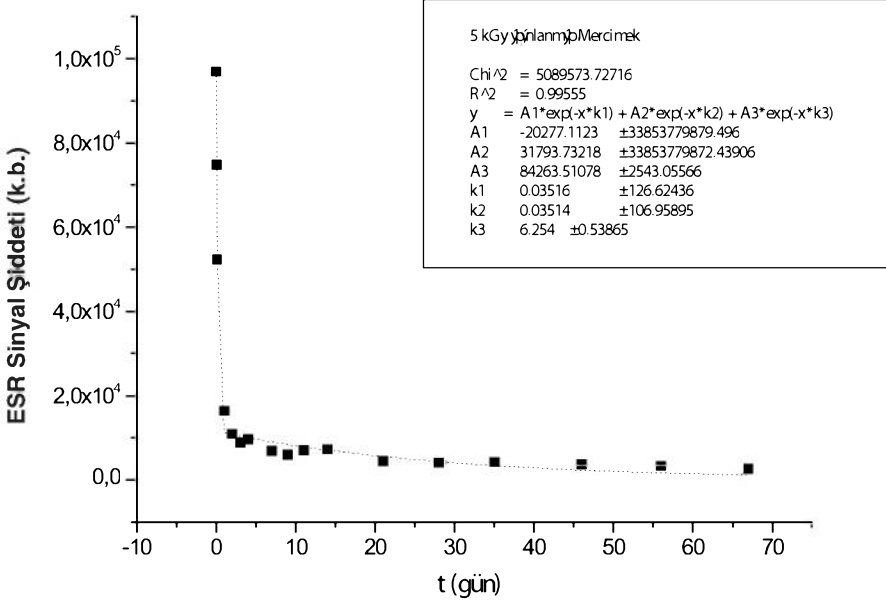
**Şekil 17.** 8 kGy Işınlanmış Yeşil Çay Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri

Yeşil çayda ışınlamayla oluşan ESR sinyal şiddetinin oda sıcaklığında zamanla bir miktar sönüme uğradığı gözlemlendi. Buna rağmen 67 gün sonra bile ışınlamayla oluşan sinyal şiddetinin ışınlanmamış örneğe ait sinyalden daha şiddetli olduğu gözlemlendi.

Kırmızı mercimek örneği için de 1 kGy ve 5 kGy ışınlama dozlarında oluşan EPR sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığında zamanla değişimi 67 gün boyunca izlendi. Şekil 18 ve Şekil 19'da 1kGy ve 5 kGy için ESR sinyal şiddetinin zamanla değişim grafikleri verilmiştir.



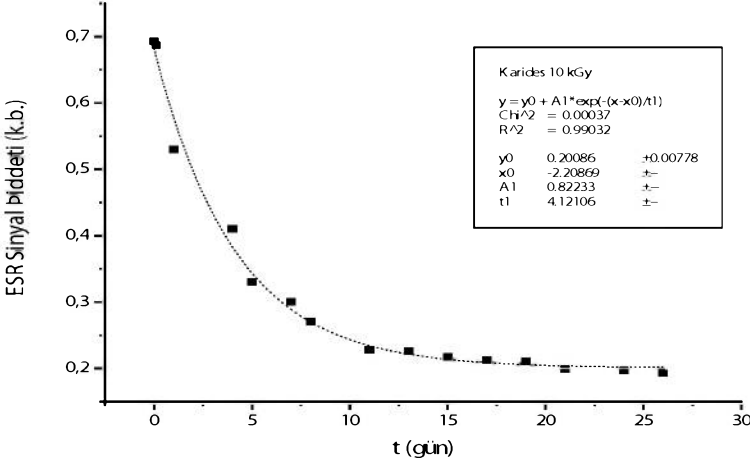
**Şekil 18.** 1 kGy Işınlanmış Kırmızı Mercimek Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri



**Şekil 19.** 5 kGy Işınlanmış Kırmızı Mercimek Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri

İlk on (10) gün içerisinde sinyal şiddetlerinde önce hızlı bir azalma gözlemlendi ve ardından sinyal şiddetinin zamanla değişmediği gözlemlendi. 67 gün sonunda kırmızı mercimek örneklerinde ışınlama sonucu oluşan sinyal şiddetlerinin her iki doz değeri için (1 kGy, 5 kGy) kontrol örneğinkinden yaklaşık 8 kat fazla olduğu gözlemlendi.

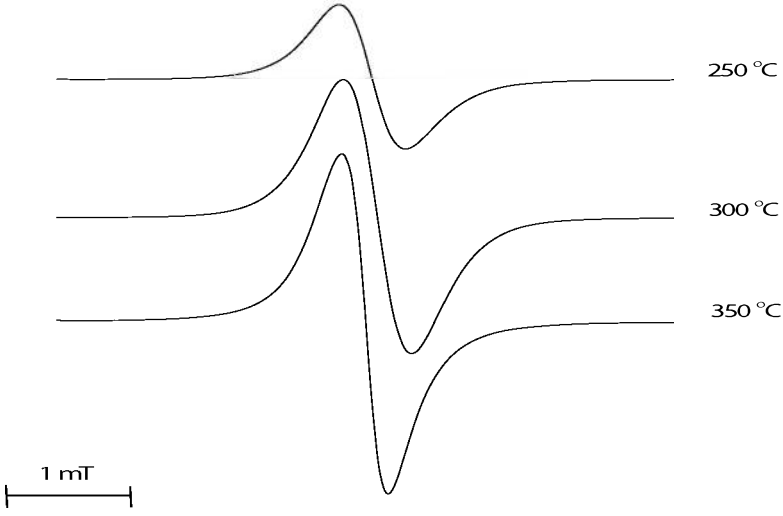
Karides örneği için 10 kGy ışınlama dozunda oluşan ESR sinyal şiddetinin oda sıcaklığında zamanla değişimi 27 gün boyunca izlendi. Şekil 20'de 10kGy ışınlanmış ESR sinyal şiddetinin zamanla sönüm grafiği verilmiştir.



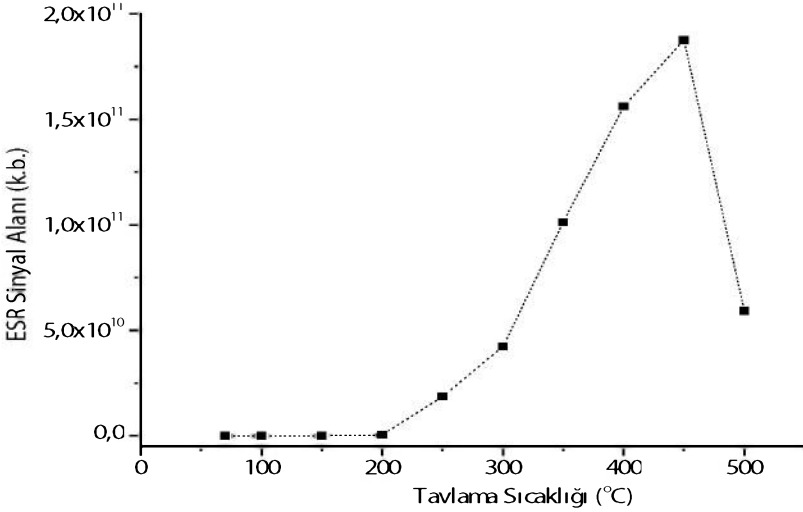
**Şekil 20.** 10 kGy Işınlanmış Karides Örneği için Zamana Bağlı Sönüm Grafiği, En Uygun Exponansiyel Fit ve Fonksiyon Parametreleri

### 3.1.3 Gıda Örneklerinde Isıl İşlem Sonucunda Oluşan Serbest Radikallerin Davranışı

Işınlanmamış fakat 250 °C, 300 °C ve 350 °C'da 2 saat süre ile tavlandıktan sonra öğütülüp toz haline getirilen kırmızı mercimek örnekleri için kaydedilen ESR spektrumları Şekil 21'de verilmiştir. Spektrumlardan da görüldüğü gibi ısıtma işlemi sonucunda mercimeği oluşturan organik yapıdaki kimyasal bağların kırılması sonucunda oluşan karbon radikallerinden ( $\dot{C}$ ,  $S=1/2$ ,  $I=0$ ) kaynaklanan tek çizgili ESR sinyali gözlenmiştir. Kırmızı mercimek örnekleri için ısıtma etkileşimi sonucunda oluşan serbest karbon radikallerinden kaynaklanan ESR sinyal şiddetinin artan sıcaklık ile belirgin bir şekilde arttığı, çizgi genişliğinin ise azaldığı spektrumlardan görülmektedir (Şekil 21). Farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen bu ESR spektrumları kullanılarak belirlenen sinyal şiddet değeri ve çizgi genişlikleri kullanılarak mercimek örneklerinin kaç derecede tavlama işlemi gördüğü tespit edilebilir. Bu amaçla 70, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 °C'da 2 saat tavlama işlemi sonucunda elde edilen ESR spektrumlarının çift katlı integrali alınarak bulunan ESR sinyal alan değerlerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi incelenmiştir. Şekil 22'de görüldüğü üzere ESR sinyal alanı sıcaklığa bağlı olarak önce artmış, 450 °C'da maksimum değerine ulaştıktan sonra sıcaklığa bağlı olarak azalma göstermiştir.



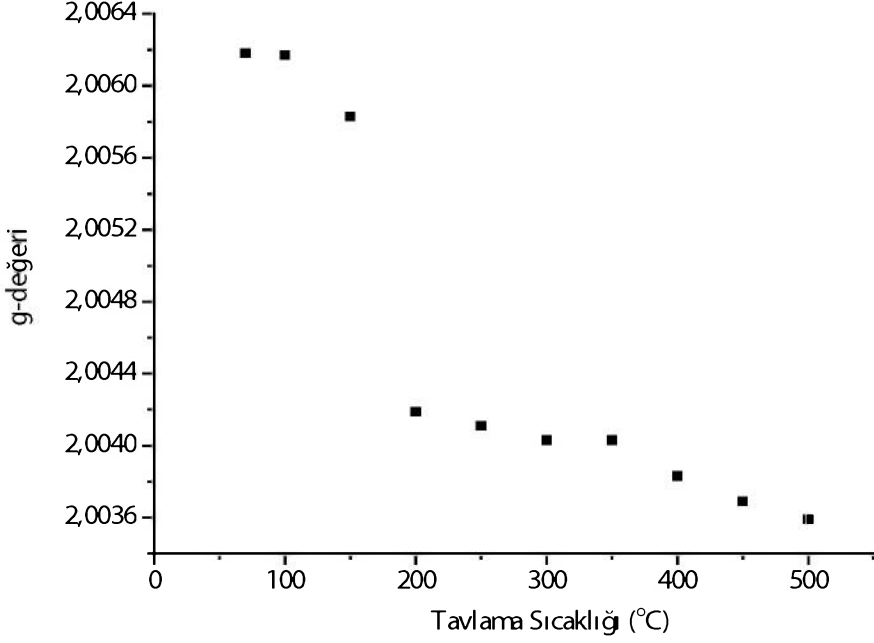
**Şekil 21.** Değişik Sıcaklıklarda Tavlanmış Kırmızı Mercimek Örnekleri için Kaydedilen ESR Spektrumları



**Şekil 22.** Kırmızı Mercimek Örneklerinde Isıtma Sonucunda Oluşan ESR Sinyal Şiddetinin Isıtma Sıcaklığına Bağlı Değişimi

Değişik sıcaklıklarda tavlanmış kırmızı mercimek örnekleri için kaydedilen ESR spektrumları kullanılarak belirlenen  $g$  (spektroskopik yarıлма çarpanı) değerlerinin de sıcaklığa bağlı olarak değişti belirlenmiş ve  $g$ -değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişim grafiği Şekil 23'de verilmiştir. Şekil 23'den görüldüğü üzere  $g$ -değeri sıcaklığa bağlı

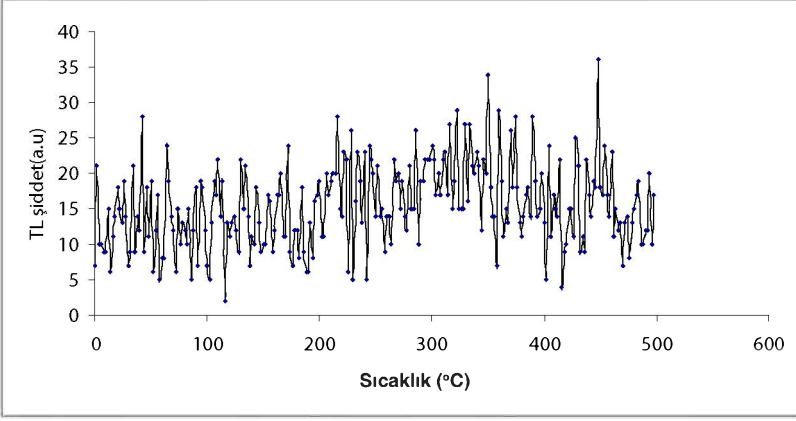
olarak azalma göstermiştir. 70 °C’de 2.0064 olarak belirlenen g-değeri, sıcaklıkla azalarak 500 °C’de 2,0036 değerine düşmüştür. Tavlanan kırmızı mercimek örneği için kaydedilen ESR spektrumundan belirlenen g değeri kullanılarak, Şekil 23’den kırmızı mercimeğin tavlama (ısıtılma) sıcaklığı belirlenebilir.



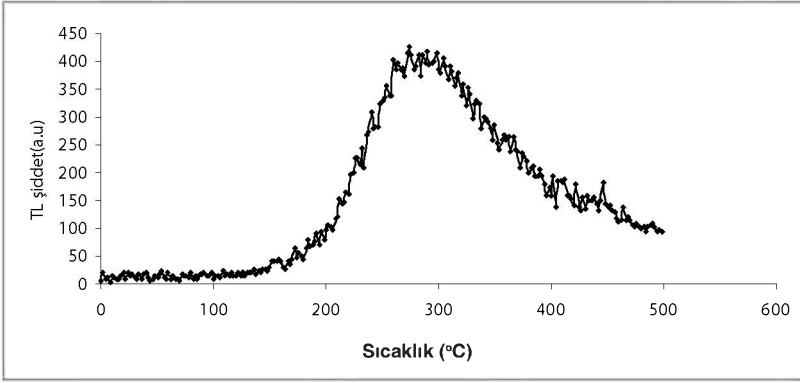
Şekil 23. Spektroskopik Yarımlama Çarpanı g-Değerinin Tavlama Sıcaklığına Bağlı Değişimi

### 3.2 TL Ölçümleri için Sonuçlar ve Değerlendirme

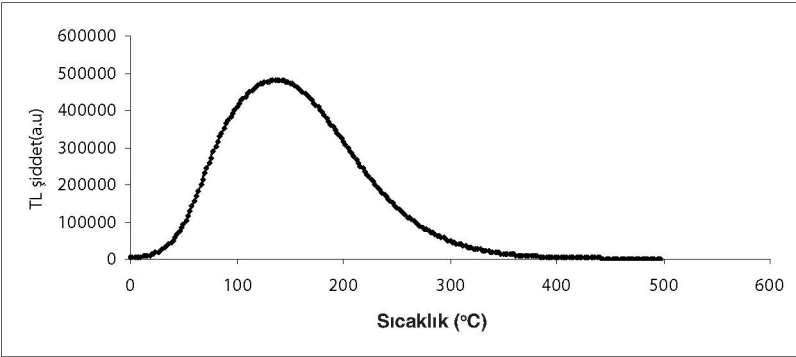
Önce boş TL diskinin TL ışınma eğrisi kaydedildi. (Şekil 24). Ardından aynı okuma şartlarında 3.9 mg silikat mineralinin bulunduğu diskin TL okuması yapıldı ve TL1 olarak kaydedildi. (Şekil 25). Ardından TL1 ışınma eğrisi alınan disk normalizasyon amacıyla 1 kGy ışınıldı ve ışınlamadan sonra 1 gece boyunca 50°C de etüvde bekletildi. Bu diskin TL ölçümü alındı ve TL2 olarak kaydedildi (Şekil 26).



**Şekil 24.** Boş TL Kabinin TL Işıma Eğrisi



**Şekil 25.** Kırmızı Pul Biber Örneklerinden Çıkarılan Silikat Minerallerinin Işıma Eğrisi (TL1)



**Şekil 26.** Kırmızı Pul Biber Örneklerinden Çıkarılan Silikat Minerallerinin 1 kGy Gama Dozundan Sonra Kaydedilen Işıma Eğrisi (TL2)

TS EN1788:2007 standardına göre ışınlanmış gıdalar genellikle 150-250 °C sıcaklık aralığında bir pik verirken ışınlanmamış örnekler düşük radyoaktivitenin neden olduğu 300 °C nin üzerinde TL pikleri verirler. Bu örneklerde TL ışınma eğrilerinde radyasyon ışınlamasını karakterize eden 150-250 °C sıcaklık aralığında (standartda belirtildiği üzere  $\pm 10$  °C hata aralığında) herhangi bir TL sinyali gözlenmemiştir.

TS EN1788:2007 standardına göre tavsiye edilen sıcaklık aralığında TL1 ve TL2 ışınma eğrilerinin integralleri alındıktan sonra belirlenen TL1/TL2 oranı ışınlanmış örneklerde 0.5 den büyükken ışınlanmamış örneklerde 0.1 in çok altındadır. Bu nedenle örneğin laboratuara geldiği biçimiyle TS EN1788:2007 standardına göre ışınlanmamış olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu tür numunelerin teşhisinde kullanılan TL sinyallerinin varlığı (şiddeti) çevresel koşullardan (ortam sıcaklığı, nem, ışık...vb) büyük ölçüde etkilenmektedir. Özellikle gün ışığının silikat minerallerinden kaynaklanan ve örneğin ışınlanıp ışınlanmadığının teşhisine olanak veren TL sinyallerini sıfırladığı bilinmektedir. Tüm bunlara rağmen ilgili örneğin ilgili firma tarafından özellikle ışıktan korunması açısından uygun depolama şartlarında saklandığı firma tarafından kabul edildiğinde yapılan analiz sonucunda örneğin ışınlanmamış olduğu söylenebilir.

## 5. KAYNAKÇA

- 1- IAEA (2002). Clearance database. Available: [www.iaea.org/icgfi/](http://www.iaea.org/icgfi/).
- 2- Anonymous. Wholesomeness of Irradiated Food, Report of Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee, World Health Organisation, Geneva. Technical Report Series 659, 1981.
- 3- Dodd, N.J.F., Swallow, A.J., Ley, F.S., 1985. Use of ESR to identify irradiated food. *Radiat. Phys. Chem*, 26, 451-453.
- 4- Hunter, C.R., Hutton, D.R., Troup, G.J., 1988. Monitoring free radicals in  $\gamma$ -irradiated food. *Search* 19, 198.
- 5- Desrosiers, M.F., 1989.  $\gamma$ -Irradiated seafoods: identification and dosimetry by electron paramagnetic resonance spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 37, 96-100.
- 6- Desrosiers, M.F., 1991. Electron spin resonance for monitoring radiation-processed meats containing bone. *J. Food Sci.* 56, 1104-1105.
- 7- Raffi, J., Evans, J.C., Agnel, J.P., Rowlands, C.C., Lesgards, G., 1989. ESR analysis of irradiated frog's legs and fishes. *Appl. Radiat. Isot.* 40, 1215-1218.
- 8- Uchiyama, S., Kawamura, Y., Saito, Y., 1990. Identification of  $\gamma$ -irradiated spices by electron spin resonance (ESR) spectrometry. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 31, 499-507.
- 9- Uchiyama, S., Sugiki, A., Kawamura, Y., Murayama, M., Saito, Y., 1993. Radical unique to  $\gamma$ -irradiated allspice and cinnamon and its utility for detection of irradiated foods. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 34, 128-135.
- 10- Bayram, G., Delince, H., 2004. Identification of irradiated Turkish foodstuffs combining various physical detection methods, *Food Control*, 15, 81-89.

- 11-EN 1786, 1996 Foodstuffs-Dedection of irradiated food containing bone-Method by ESR spectroscopy. CEN, Brussels.
- 12-EN 1787,2000 Foodstuffs-Dedection of irradiated food containing cellulose-Method by ESR spectroscopy. CEN, Brussels.
- 13-EN 13708,2001 Foodstuffs-Dedection of irradiated food containing crystalline sugar-Method by ESR spectroscopy. CEN, Brussels.
- 14-TS EN 1788:2007 Foodstuffs- Dedection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated-Method by thermoluminescence.
- 15-D'Oca, M.C., Bartolotta A., Cammilleri M.C., Brai M.2006. Qualitive and quantitive thermoluminescence analysis on irradiated oregano Food Control, 18(8), 996-1001.
- 16-Pinnioja, S., Lindberg A.,1998. Effect of mineral composition on thermoluminescence dedection of irradiated seafood. Radiation measurements, 29, 651-661.
- 17-Schreiber G. A., Hele N., Bögl K.W., 1993. Dedection of irradiated food-methods and routine applications. J. Radiat. Biol, 63, 105-130.
- 18-Göksu H.Y., Regulla D.F., Hietel B., Poop G., 1990. Thermolminescent dust for identification of irradiated spices. Radiation Protection Dosimetry, 34, 319-322.

## TAEK YAYIN BİLGİ FORMU

<b>Rapor Bilgileri</b>	<b>1.Yayın Yılı/No</b> 2011/07
<b>2.Rapor Başlığı</b> ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) ve TERMOLÜMINESANS (TL) TEKNİKLERİ İLE GIDALARIN GAMA IŞINLARI İLE IŞINLANIP IŞINLANMADIKLARININ TESPİT EDİLMESİ	<b>3.Yayın Kurulu Tarih (Gün/Ay/Yıl)-No</b> 18.18.2009-4
<b>4. Yazarlar</b> Dr. Birol ENGİN, Dr. Canan AYDAŞ, Dr. Ülkü Rabia YÜCE, Talat AYDIN, Semra TEPE ÇAM, Hayrunnisa DEMİRTAŞ, Dr. C. Tuğrul ZEYREK	<b>5-Yayın Türü</b> Teknik Rapor
<b>6. Çalışmayı Yapan Birimler</b> SANAEM, Teknoloji Bölümü, Dozimetri Birimi	
<b>7. Destekleyen veya Ortak Çalışılan Kuruluşlar</b> -	
<b>8. Özet</b> <p>Bu çalışmada selüloz, kemik ve şeker içeren çeşitli gıda örneklerinin Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile teşhisi yapılmıştır. Teşhiste kullanılan ESR sinyal şiddetlerinin radyasyon dozuna ve zamana bağlı değişimleri takip edilmiştir. Şeker, yeşil çay, ada çayı, mercimek ve karides örneklerinin ışınlama sonucu oluşan ESR sinyallerinin şiddetleri artan doz ile artmıştır. Şeker örneklerinde ışınlama ile oluşan ESR sinyal şiddetleri ortam sıcaklığında zamana bağlı dikkate değer bir değişme göstermemiştir. Ancak diğer örneklerde ışınlama ile oluşan ESR sinyal şiddetleri ortam sıcaklığında zamanla azalmıştır. Bu çalışmada kırmızı mercimek örnekleri için, ısıtma işlemi sonucunda oluşan serbest radikal ESR sinyallerinin spektrum parametrelerinin ısıtma sıcaklığı ile değişimleri de araştırıldı.</p> <p>Bu çalışmada aynı zamanda Türkiye'deki marketlerde satışa sunulan kırmızı pul biber örneklerinin muhtemel bir ışınlama işlemine maruz kalıp kalmadığı Termolüminesans tekniği ile TS EN 1788:2007 (Gıda Maddeleri-Silikat Minerallerinin Ayrılabilirliği Gıdalarda Işınlamanın Belirlenmesi-Termolüminesans Yöntemi) standardı temel alınarak araştırılmıştır. Kırmızı pul biber örneklerinden yukarıdaki standarda göre ayrıştırılan silikat minerallerinin önce doğal termolüminesans ısıtma eğrilerine (TL1) daha sonra aynı örneklerin 1 kGy gama dozu aldıktan sonraki termolüminesans ısıtma eğrilerine (TL2) bakılmıştır. Işıtma eğrilerinin şekilleri ve TL1/TL2 oranları değerlendirilerek kırmızı pul biber örneklerinin ışınlanmamış olduğu sonucuna varılmıştır.</p>	
<b>9. Anahtar Kelimeler</b> ESR, TL, Dedeksiyon, Gıda Işınlama	<b>10. Gizlilik Derecesi</b> Tasnif Dışı

### GİZLİLİK DERECELERİ

**TASNİF DIŞI (UNCLASSIFIED):** İçerdiği konu itibarıyla, gizlilik dereceli bilgi taşımayan, ancak devlet hizmetiyle ilgili bilgileri içeren evrak, belge ve mesajlara verilen en düşük gizlilik derecesidir.

**HİZMETE ÖZEL (RESTRICTED):** İçerdiği konu itibarıyla, gizlilik dereceli konular dışında olan, ancak güvenlik işlemine ihtiyaç gösteren ve devlet hizmetine özel bilgileri içeren evrak, belge ve mesajlara verilen gizlilik derecesidir.

**ÖZEL (CONFIDENTIAL):** İçerdiği konu itibarıyla, izinsiz olarak açıklandığı takdirde, milli menfaatleri olumsuz yönde etkileyecek evrak, belge ve mesajlara verilen gizlilik derecesidir.

**GİZLİ (SECRET):** İzinsiz açıklandığı takdirde, milli güvenliği, milli prestij ve menfaatleri ciddi ve önemli bir şekilde zedeleyecek olan evrak, belge ve mesajlara verilen gizlilik derecesidir.



TÜRKİYE ATOM ENERJİSİ KURUMU