

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI ANTİBİYOTİK İLAÇLARDA VE GIDALARDA GAMA
RADYASYONUNUN OLUŞTURDUĞU YAPISAL
BOZUKLUKLARIN EPR TEKNİĞİ İLE DOZİMETRİK
İNCELENMESİ**

Kerem SÜTÇÜ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİMDALİ

DİYARBAKIR

Haziran 2014

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Kerem SÜTÇÜ tarafından yapılan ‘‘Bazı Antibiyotik İlaçlarda ve Gıdalarda Gama Radyasyonunun Oluşturduğu Yapısal Bozuklukların EPR Tekniği ile Dozimetrik İncelenmesi’’ konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Niyazi BULUT
Üye : Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU
Üye : Doç. Dr. Mehmet DOĞRU
Üye : Doç. Dr. M. Halim BAŞKAN
Üye : Doç. Dr. Ali YEŞİL

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 02/06/2014

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../.....

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde çok değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, hoşgörü ve sabrı ile bana destek olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU'na,

Spektrum alımı için Elektron Spin Rezonans Laboratuvarını kullanmama izin veren ve yardımlarıyla destek olan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Recep Tapramaz'a,

Her zaman desteğini gördüğüm ve değerli bilgilerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. M. Halim Başkan'a,

Tez süresince değerli fikir ve önerilerinden yararlanma fırsatı bulduğum Sayın Doç. Dr. Mehmet DOĞRU'ya,

İlgi, destek ve sevgilerini her zaman hissettiren sevgili eşim Neşe'ye ve aileme,

Bu tez, Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (DÜBAP)'nın 12-FF-09 nolu proje desteği ile gerçekleştirilmiştir. İlgili kuruma, içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
KISALTMA VE SİMGELER.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Sterilizasyon Nedir?	4
1.2. Radyasyonla Madde Etkileşimi.....	8
1.2.1. Fotoelektrik Olay.....	9
1.2.2. Compton Saçılması.....	10
1.2.3. Çift Oluşum.....	10
1.3. Elektron Paramanyetik Rezonans Kuramı.....	11
1.3.1. Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment.....	11
1.3.2. Manyetik Alan İçindeki Dipolün Enerjisi ve EPR Rezonans Koşulu.....	13
1.3.3. Işınlardan Madde İle Etkileşmesi.....	15
1.3.4. Spin Hamiltoniyeni.....	17
1.3.4.1. Elektron Zeeman Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması.....	18
1.3.4.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi.....	19
1.3.4.3. Aşırı İnce Yapı Etkileşmelerinin Kaynağı.....	19
1.3.4.4. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	21
1.3.4.5. Epr'de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları.....	22
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	25
2.1. Radyasyonun İlaçlarda Oluşturduğu Serbest Radikaller.....	25
2.2. Radyasyonun Gıdalarda Oluşturduğu Serbest Radikaller.....	33
3. MATERYAL VE METOD.....	41

3.1.	EPR Spektrometresi.....	41
3.1.1.	Mıknatıs Sistemi.....	42
3.1.2.	Kaynak Sistemi.....	42
3.1.3.	Otomatik Frekans Kontrol Sistemi.....	43
3.1.4.	Kılavuz ve Kavite Sistemi.....	44
3.1.5.	Modülasyon ve Deteksiyon Sistemi.....	44
3.1.6.	Çıkış Birimleri.....	45
3.1.7.	Kazanç, Alan Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Gücü.....	45
3.1.8.	Tarama Zamanı ve Filtre Zaman Sabiti.....	46
3.2.	Örneklerin Hazırlanması.....	47
3.3.	Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar.....	48
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1.	İlaç Hammaddelerinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi.....	49
4.1.1.	Sulfadimetoksin İlaç Hammaddesinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi.....	49
4.1.1.1.	Işınlanmamış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin EPR Spektrumu.....	50
4.1.1.2.	Gama ile Işınlanmış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin EPR Spektrumu.....	50
4.1.1.3.	Gama ile Işınlanmış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı.....	52
4.1.1.4.	Gama ile Işınlanmış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi.....	53
4.1.1.5.	Gama ile Işınlanmış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin Sönüm Bulguları.....	54
4.1.2.	Kloramfenikol İlaç Hammaddesinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi	55
4.1.2.1.	Işınlanmamış Kloramfenikol Toz Kristallerinin EPR Spektrumu.....	56
4.1.2.2.	Gama ile Işınlanmış Kloramfenikol Toz Kristallerinin EPR spektrumu.....	56
4.1.2.3.	Gama İle Işınlanmış Kloramfenikol Toz Kristallerinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı.....	58
4.1.2.4.	Gama ile Işınlanmış Kloramfenikol Toz Kristallerinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi.....	59
4.1.2.5.	Gama ile Işınlanmış Kloramfenikol Toz Kristallerinin Sönüm Bulguları.....	61
4.1.3.	Pirazinkarboksamit İlaç Hammaddesinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi.....	62
4.1.3.1.	Işınlanmamış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin EPR Spektrumu.....	63

4.1.3.2. Gama ile Işınlanmış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin EPR spektrumu.....	63
4.1.3.3. Gama ile Işınlanmış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı.....	65
4.1.3.4. Gama ile Işınlanmış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi.....	66
4.1.3.5. Gama ile Işınlanmış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin Sönüm Bulguları...	67
4.2. Zeytin Çekirdeklerinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi.....	69
4.2.1.1. Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi.....	69
4.2.1.1. Işınlanmamış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin EPR Spektrumu.....	69
4.2.1.2. Gama ile Işınlanmış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin EPR spektrumu.....	70
4.2.1.3. Gama ile Işınlanmış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı.....	73
4.2.1.4. Gama ile Işınlanmış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi.....	74
4.2.1.5. Gama ile Işınlanmış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin Sönüm Bulguları.....	76
4.2.2. Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi.....	77
4.2.2.1. Işınlanmamış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin EPR Spektrumu.....	77
4.2.2.2. Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin EPR spektrumu.....	78
4.2.2.3. Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı.....	81
4.2.2.3. Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı.....	81
4.2.2.4. Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi.....	82
4.2.2.5. Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin Sönüm Bulguları.....	84
4.2.3. Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi.....	85
4.2.3.1. Işınlanmamış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin EPR Spektrumu.....	85
4.2.3.2. Gama ile Işınlanmış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin EPR spektrumu.....	86
4.2.3.3. Gama ile Işınlanmış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı.....	89
4.2.3.4. Gama ile Işınlanmış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi.....	90
4.2.3.5. Gama ile Işınlanmış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin Sönüm Bulguları.....	92
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	95

6. KAYNAKLAR.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	111

ÖZET

BAZI ANTİBİYOTİK İLAÇLARDA VE GIDALARDA GAMA RADYASYONUNUN OLUŞTURDUĞU YAPISAL BOZUKLUKLARIN EPR TEKNİĞİ İLE DOZİMETRİK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Kerem SÜTÇÜ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ ANABİLİM DALI

2014

Bu tez iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, gama radyasyonunun üç farklı antibiyotik ilacında oluşturduğu serbest radikallerin miktarlarının ve kararlılıklarının absorbe edilen radyasyona bağlı değişimleri incelenmiştir. İncelenen ilaç örnekleri oda sıcaklığında 0-20 kGy doz aralığında ışınlanmıştır.

İşinlanmamış örneklerde EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) sinyali gözlenmezken ışınlanan örneklerde ise ışınlama dozuna bağlı sinyaller gözlenmiştir. İlk olarak ilaç örneklerinin oda sıcaklığındaki mikrodalga güç saturasyonu incelenmiştir. İşinlanmamış örneklerin doz-cevap eğrilerini tanımlayan çok sayıda matematiksel fonksiyonlar arasından bu eğrileri en iyi tanımlayan fonksiyonlar belirlenmiştir. EPR sinyalleri incelenerek absorbe edilen dozla sinyal şiddeti arasındaki uyumu belirleyen korelasyon katsayıları tespit edildi. Sekiz ay boyunca saklanan ışınlanmamış örneklerin sinyal şiddetlerindeki değişim yüzdeleri hesaplandı.

Tezin ikinci kısmında; Türkiye’de yetiştirilmiş işinlanmamış ve 0-15 kGy doz aralığında ışınlanmamış toz zeytin çekirdeklerinin dozimetrik özellikleri EPR tekniği kullanılarak incelenmiştir. İşinlanmamış örneklerde bitkilerdeki polifenol oksidasyonu sonucu oluşan singlet yapıdaki EPR sinyalleri elde edilmiştir. Örnekler 7 kGy ışılandıktan sonra merkezi singlet sinyalin her iki yanında selüloz radikallerinin sebep olduğu uydu sinyalleri gözlenmiştir. EPR sinyal şiddetinin absorbe edilen radyasyon miktarına bağlı değişimini tanımlamak için birçok matematiksel ifadeler denendi. Absorbe edilen radyasyon miktarı ile EPR sinyal şiddetleri arasındaki uyumu belirleyen korelasyon katsayıları hesaplandı. Ayrıca işinlanmamış örneklerin merkezi sinyal şiddetinin zamana bağlı değişimi incelenerek oluşan serbest radikallerin zamana bağlı stabiliteleri incelenmiştir. Sonuçlar; iki ayın sonunda bile ışınlanmamış zeytin örneklerinin işinlanmamış zeytin örneklerinden EPR tekniği kullanılarak ayırt edilebilmekte olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler : Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), Serbest Radikal, İlaç, Gıda
İşinlaması

ABSTRACT

DOSIMETRIC INVESTIGATION OF RADIATION DAMAGE CENTERS INDUCED BY GAMMA RADIATION IN SOME ANTIBIOTIC DRUGS AND FOODS USING EPR TECHNIQUE

PhD THESIS

Kerem SÜTÇÜ

DEPARTMENT OF ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2014

This thesis consists of two parts. In the first part; the behaviour of the free radicals induced by gamma irradiation in three different antibiotic drugs studied by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) to characterize the amounts and stability of these radicals, on the absorbed dose. Samples of drugs were irradiated by gamma rays at room temperature in the dose range of 0-20 kGy.

While the EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spectra of unirradiated drug samples show no signal, signals dependent on the irradiation dose observed with irradiated samples. Firstly microwave saturation of the irradiated samples was studied at room temperature. Several mathematical functions were tried to describe the dose-response curves obtained for irradiated samples and best functions describing the curves were determined. Correlation coefficients between absorbed doses and their corresponding EPR signals were identified from EPR signals. Storage at room temperature over 8 months was performed. The evolutions of the percentage of signal intensities were calculated.

In the second part; dosimetric properties of unirradiated and irradiated olive seeds cultivated in Turkey were investigated through Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique. In unirradiated samples singlet EPR signals which are results of polyphenol oxidation in plants were obtained. Two satellite peaks on the sides of the central singlet signal attributed to cellulose radicals were observed after the samples were irradiated up to 7 kGy. In order to describe the variation of EPR signal intensity with absorbed radiation dose, several mathematical equations were tried. Correlation coefficients between the absorbed doses and their corresponding EPR signals were identified from EPR signals. Moreover time dependency of the intensity of the central EPR signal of the irradiated sample was analyzed to study the stability of the free radicals. Based on the results of the study, it can be concluded that EPR technique can be used to identify unirradiated and irradiated olive seeds even after two months.

Keywords: Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Free Radical, Drug, Food Irradiation.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.	Gıda gruplarında belirli teknolojik amaçlara göre uygulanmasına izin verilen ışınlama dozları	8
Çizelge 1.2.	Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları	24
Çizelge 3.1.	Farklı band aralıklarında çalışan EPR spektrometreleri	41
Çizelge 4.1.	Sulfadimetoksin örneğinin kimyasal yapısı, kapalı formülü, molekül ağırlığı ve kimyasal adı	50
Çizelge 4.2.	Sulfadimetoksin örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı değerleri	52
Çizelge 4.3.	Işınlanmış sulfadimetoksinin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları	54
Çizelge 4.4.	Kloramfenikol örneğinin kimyasal yapısı, kapalı formülü, molekül ağırlığı ve kimyasal adı	56
Çizelge 4.5.	Kloramfenikol örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı değerleri	58
Çizelge 4.6.	Işınlanmış kloramfenikolün doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları	60
Çizelge 4.7.	Pirazinkarboksamit örneğinin kimyasal yapısı, kapalı formülü, molekül Ağırlığı ve kimyasal adı	63
Çizelge 4.8.	Pirazinkarboksamit örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı değerleri	65
Çizelge 4.9.	Işınlanmış pirazinkarboksamidin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları.	67
Çizelge 4.10	Işınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları.	76
Çizelge 4.11.	Işınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları	84
Çizelge 4.12.	Işınlanmış toz derik zeytin çekirdeğinin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları	92

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Radyasyon çeşitleri.....	9
Şekil 1.2. Fotoelektrik olay.....	10
Şekil 1.3. Compton saçılması.....	10
Şekil 1.4. Çift oluşumu.....	11
Şekil 1.5. Bohr yörüngesinde v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın L açısal momentumu ve μ yörüngesel manyetik momentin gösterimi.....	12
Şekil 1.6. Elektron spin vektörünün $m_s=1/2$ ve $m_s=-1/2$ için manyetik alanda yönelimi.	14
Şekil 1.7. a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması (zeeman yarılması) b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.....	15
Şekil 1.8. Elektromanyetik spektrum.....	16
Şekil 1.9. Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme	20
Şekil 1.10. Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar a) özdeş çekirdekler b) özdeş olmayan üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı.....	23
Şekil 3.1. X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması.....	47
Şekil 4.1. a)15 kGy doz değerinde ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu b)5 kGy doz değerinde ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu.....	51
Şekil 4.2. 20 kGy Işınlanmış sulfadimetoksin örneğinin mikrodalga güç değişim grafiği	52
Şekil 4.3. Işınlanmış sulfadimetoksin örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi.....	53
Şekil 4.4. Gama ile 15 kGy ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi.....	55
Şekil 4.5. a)15 kGy doz değerinde ışınlanmış kloramfenikol örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu b) 5 kGy doz değerinde ışınlanmış kloramfenikol örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu.....	57
Şekil 4.6. 20 kGy doz değerinde ışınlanmış kloramfenikol örneğinin mikrodalga güç değişim grafiği.....	59

Şekil 4.7.	Işınlanmış kloramfenikol örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi.....	60
Şekil 4.8.	Gama ile 15 kGy ışınlanmış kloramfenikol örneğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi.....	62
Şekil 4.9.	a) 15 kGy doz değerinde ışınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu b) 5 kGy doz değerinde ışınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu.....	64
Şekil 4.10.	20 kGy Işınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin mikrodalga güç değişim grafiği.....	65
Şekil 4.11.	Işınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi	66
Şekil 4.12.	Gama ile 15 kGy ışınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi.....	68
Şekil 4.13.	Işınlanmamış toz siyah zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu.....	69
Şekil 4.14.	Gama ile farklı dozlarda ışınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumları.....	70
Şekil 4.15.	Gama ile 10 kGy ışınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu.....	71
Şekil 4.16.	Selüloz radikalinin kimyasal yapısı.....	72
Şekil 4.17.	a) Gama ile 10 kGy ışınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu b) Toz siyah zeytin çekirdeğinin simülasyon spektrumu.....	73
Şekil 4.18.	Işınlanmamış ve 10 kGy doz değerinde ışınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin mikrodalga güç değişim grafiği.....	74
Şekil 4.19.	Işınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi.....	75
Şekil 4.20.	Gama ile 7 kGy ışınlanmış siyah zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi.....	76
Şekil 4.21.	Işınlanmamış toz yeşil zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu.....	78
Şekil 4.22.	Gama ile farklı dozlarda ışınlanmış yeşil zeytin örneğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumları.....	79
Şekil 4.23.	Gama ile 15 kGy ışınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu.....	80

Şekil 4.24.	a) Gama ile 10 kGy ışınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu b) Toz yeşil zeytin çekirdeğini simülasyon spektrumu.....	81
Şekil 4.25.	İşinlanmamış ve 15 kGy doz değerinde ışınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin mikrodalga güç değişim grafiği.....	82
Şekil 4.26.	İşinlanmamış yeşil zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi.....	83
Şekil 4.27.	Gama ile 10 kGy ışınlanmamış yeşil zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi.....	84
Şekil 4.28.	İşinlanmamış toz derik zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu.....	86
Şekil 4.29.	Gama ile farklı dozlarda ışınlanmamış toz derik zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumları.....	87
Şekil 4.30.	Gama ile 15 kGy ışınlanmamış toz derik zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu.....	88
Şekil 4.31.	a) Gama ile 10 kGy ışınlanmamış toz derik zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu b) Toz derik zeytin çekirdeğini simülasyon spektrumu.....	89
Şekil 4.32.	İşinlanmamış ve 15 kGy doz değerinde ışınlanmamış toz yeşil zeytin çekirdeğinin mikrodalga güç değişim grafiği.....	90
Şekil 4.33.	İşinlanmamış toz derik zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi.....	91
Şekil 4.34.	Gama ile 7 kGy ışınlanmamış derik zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi.....	92

KISALTMA VE SİMGELER

EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
β	: Bohr manyetonu ($9.27 \times 10^{-24} \text{J.T}^{-1}$)
h	: Planck sabiti ($6.62 \times 10^{-34} \text{J.s}$)
ν	: Frekans
G	: Gauss
mT	: Militesla
H_0	: Dışarıdan uygulanan manyetik alan
a	: Aşırı ince yapı sabiti
g	: Spektroskopik yarıma çarpanı
I	: Çekirdek spin açısal momentumu
S	: Elektron spin açısal momentumu
L	: Elektron yörünge açısal momentumu
J	: Elektron toplam açısal momentumu
H	: Enerji Hamiltoniyeni
μ_e	: Elektron dipol momenti
μ_L	: Elektron yörünge dipol momenti
μ_I	: Çekirdek dipol momenti
μ_s	: Elektron spin dipol momenti
ω	: Mikrodalga frekansı
ω_0	: Larmour frekansı
SZ	: Siyah zeytin çekirdeği
YZ	: Yeşil zeytin çekirdeği
DZ	: Derik zeytin çekirdeği

1. GİRİŞ

Sterilizasyon bir ürünün içindeki ya da bir cismin üzerindeki patojen veya nonpatojen mikroorganizmalardan arındırılması işlemidir. Bu işlem uygulanacağı maddenin türü, kararlılığı gibi özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Sterilize edilecek malzemenin türüne, yapısına, hangi hazırlama aşamasında olduğuna dikkat edilmelidir. Çünkü tüm maddeler için uygulanacak tek bir ideal sterilizasyon yöntemi yoktur. Buharla sterilizasyon, kuru sıcak hava ile sterilizasyon, etilen oksit ile sterilizasyon, filtrasyonla sterilizasyon ve radyasyonla sterilizasyon ilaç ve ilaç hammaddeleri için en çok tercih edilen sterilizasyon yöntemleridir. Bu yöntemlerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Örneğin etilen oksitle sterilizasyonda kullanılan etilen oksitin toksik etkisi vardır. Bu toksik etkiyi sterilize edilecek üründen uzaklaştırmak uzun bir süre gerektirmektedir. Yine kuru sıcak hava veya buharla sterilizasyon yöntemleri de yüksek sıcaklık gerektirir. Bu da sterilize edilecek ürünün sıcaklığa karşı duyarlı olması durumunda sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Yüksek sıcaklık veya gaza maruz bırakılma yerine iyonize edici radyasyon kullanımı gittikçe önem kazanmaktadır (Basly ve ark. 1998). Temassız bir işlem olarak radyosterilizasyon; kontaminasyona ve kimyasal bir kalıntıya sebep olmaz. Yüksek giricilik özelliği sayesinde sterilize edilecek örneğin ambalajlı halinde bile kullanılabilir. Ayrıca gama ile sterilizasyonda sterilize edilecek maddede sıcaklık artışı gözlenmemekte ve ürün radyoaktif özellik kazanmamaktadır (Basly ve ark. 1998). Bu avantajlarının yanında radyosterilizasyonun bir takım dezavantajları vardır. Yüksek enerjisi sebebiyle radyasyon uygulandığı üründe moleküler yıkımlara ve bunun sonucunda ara ürünler oluşumuna sebep olabilmektedir. Bu sebeple oluşan ara ürünlerin yapılarının, kararlılıklarının kısacası kimlik tespitlerinin yapılması gerekmektedir. Ayrıca özellikle ekonomik kazanç için onaylanmamış ve kontrolsüz radyasyon uygulamalarına karşın ısıtılmış ve ısıtılmamış maddeleri bir birinden ayırt etmek için bir yöntem belirlenmelidir (Basly ve ark. 1998).

Değişen ve gelişen dünya şartlarında radyasyon enerjisinden farklı amaçlarla yararlanılmaktadır. Radyasyonu insan yararına kullanmayı amaçlarken şimdi ve gelecekteki toplumun sağlığını korumak ilk şarttır (Coşkun ve ark. 2003). Giderek artan dünya nüfusu karşısında insanların besin ihtiyacının karşılanmasının yanında, besinlerin

sterilizasyonu hatta üretim fazlası gıdaların sonradan tüketilmek üzere steril şekilde depolanması gerekmektedir. ABD’de hastalıkları kontrol ve önleme merkezi (Centers for Disease Control and Prevention –CDC) gıda ve ilaç dairesi (Food and Drug Administration –FDA) verilerine göre yılda 6.5-33 milyon gıda kaynaklı hastalık meydana gelmektedir (Ay 2006). Ayrıca Ghelawi ve ark. (1996) ışınlanmış hurma çekirdeklerindeki absorplanmış doz tahmini başlıklı çalışmalarında; üçüncü dünya ülkelerinde tarım ürünlerinin %25’inin marketlere ulaşmadan bozulduğu bildirilmiştir. Gıda ışınlama işlemi baharatlar, taze ve dondurulmuş meyve, sebze, soğan, sarmısak, pirinç, baklagil, tahıl ve ürünleri, patates, yenilebilir sert kabuklular, salça, et, kanatlı ürünleri, taze ve kurutulmuş deniz ürünleri, çikoloata, çay ve ekstraktlarında kullanılmaktadır (İnuğur 2006).

Atom ve molekül yapıları ancak onların saldığı ve soğurduğu ışımaları inceleyerek bilimsel bir şekilde ele alınabilir. İşte bu aşamada atom ve molekül spektroskopisi gündeme gelmektedir. Spektroskopi maddeyi oluşturan temel parçacıkların ses, ışık ve diğer parçacıklarla incelenmesidir Işık madde etkileşmesi sonucu ortaya çıkan soğurma ve emisyon spektrumları yardımıyla atom ve molekül yapıları anlaşılmaaya çalışılır (Aygün ve Zengin 2005). Spektroskopik analizde örnek üzerine bir uyarıcı tanecik gönderilir ve örneğin bu uyarıcı taneciğe karşı davranışı incelenir. Spektroskopi yöntemlerindeki amaç; atom, molekül ve çekirdeğin enerji seviyelerini belirlemektir. Bu enerji seviyeleri ışık-madde etkileşimi sırasında oluşur. Bu etkileşimler elektromanyetik spektrum bölgesi boyunca oluşabilir. Manyetik alan içerisinde bulunan, manyetik momenti sıfırdan farklı olan atom, molekül veya iyonların elektromanyetik dalgadan enerji soğurmalarından faydalanılarak yapıları hakkında bilgi edinmemizi sağlayan spektroskopi dalına Manyetik Rezonans Spektroskopisi denir. Manyetik moment çekirdek kaynaklıysa Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR), elektron kaynaklı ise Elektron Spin Rezonans (ESR) veya Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi adını alır.

Katı haldeki ilaçlar, gıdalar ışınlanınca yapılarında serbest radikaller oluşur. Oluşan bu serbest radikalleri belirlemede en çok kullanılan yöntem Elektron Spin Rezonans spektroskopisidir (Damian ve ark. 2005). Atomik ya da moleküler yörüngelerinden birinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere radikal veya

paramanyetik maddeler denir. Elektron ve çekirdek kendi etrafında dönerek spin hareketi yapar. Bu hareketle küçük bir mıknatısmış gibi davranır. Atom bir manyetik alanın etkisinde değilse spin hareketi rastgele yönelir. Ancak atom kuvvetli bir manyetik alanın etkisinde ise spinin alabileceği yönelme doğrultuları sınırlıdır. Uygulanan manyetik alanla spin etkileşir, spinin doğrultusu alana paralel veya zıt olarak yönelir. Alana paralel yönelen spinler yüksek enerji, zıt olarak yönelenler ise düşük enerji seviyesinde bulunurlar. Bu şekilde paramanyetik maddenin dipol momentleri manyetik alanla etkileşerek her biri birer mıknatıs gibi davranıp farklı enerjili iki seviye oluşturmuş olur. Bu olaya Zeeman Yarılması denir. Oluşan bu iki durum arasındaki enerji seviyesine eşit bir enerji verildiğinde bu iki spin durumları arasında geçişler gözlenebilir. Bu tür geçişleri inceleyen spektroskopi dalına Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi denir. Işık madde etkileşmesi Rezonans durumuna örnek verilebilir. Atomların doğal titreşim frekansları vardır. Atom üzerine gönderilecek ışığın frekansı ise ayarlanabilir özelliktedir. Gönderilen ışığın frekansı atomun doğal frekansına eşitse rezonans koşulu sağlanmış olup ya elektromanyetik alandan atoma ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarımı söz konusu olur. Birinci duruma *soğurma* ikinci duruma ise *emisyon* denir. EPR geçişleri mikrodalga enerji seviyesinde olup, geçiş enerjileri 10-140 μeV arasında değişmektedir. Enerji seviyesi düşük olduğu için EPR spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir. Yörüngeler arası geçişlerle ilgilenmez.

Stern-Gerlach deneyi EPR tekniğinin temelini oluşturur. Stern ve Gerlach 1920 yılında madde yapısını incelemek üzere yaptıkları deneyde manyetik alanda bulunan bir elektronun manyetik momentinin farklı yöneldiğini gözlediler. Daha sonra Uhlenbeck ve Goudsmit elektronun manyetik momenti ile spin açısal momentum kavramlarını birleştirerek bu alanda önemli bir katkı sağladılar. 1931 yılında Breit-Rabi adında iki bilim adamı manyetik alandaki bir hidrojen atomunun enerji seviyelerini açıkladılar. 1945 yılında Zavoisky ilk deneysel gözleminde 50 G manyetik alan ve 12 MHz frekansta paramanyetik maddede rezonans koşulunu sağladı. Zavoisky (1945) ikinci deneyinde ise 47.6 G manyetik alan ve 133 MHz frekans değerlerinde Cu^{+2} iyonu için maksimum rezonansı elde etmiştir. Manyetik rezonansın ilk tarihçesi Ramsey tarafından özetlendi (Weil ve Bolton 1994). EPR ile çalışılan ve bilgi edinilen başlıca sistemler:

- Metallerde iletkenlik elektronları,
- Yarı-iletkenler,
- Geçiş metal iyonları,
- Tek sayıda elektron içeren moleküller (NO, NO₂, ClO₂, NF₂),
- Kimyasal veya fiziksel olarak üretilen radikaller,
- Triplet durumundaki moleküller (Köksal ve Köksal 2010).

Fiziksel veya kimyasal olarak radikal oluşturmak için γ ve X-ışınlarıyla ışınlama (radyoliz), mor ötesi ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara karşı tutuma, gaz fazında elektrik boşalması, değişik sıcaklık ve basınç uygulama, spin tuzaklama, spin etiketleme gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada bazı antibiyotik ilaçlar ve Türkiye de yetiştirilmiş bazı zeytin türleri EPR spektroskopisi yöntemi kullanılarak dozimetrik olarak incelenmiştir.

1.1 Sterilizasyon Nedir?

Sterilizasyon her an her yerde olabilen mikroorganizmaları inaktive etme sürecidir (Gopal 1978). Sterilizasyon işlemi, işlemin uygulanacağı örneğe göre farklılık göstermektedir. Gıdaların muhafazasında kurutma, tuzlama, fermantasyon, havayla ilişkisini kesme gibi birçok yöntem uzun zamandır kullanılmaktadır. Ayrıca pastörizasyon, konserve, derin dondurma gibi teknolojiler de gıda muhafaza yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bu zincirin son halkasını, 20. yüzyılın başında teorik temelleri atılmış ve son 40 yılda geliştirilmiş bulunan ışınlama teknolojisi bulunmaktadır (Ay 2006). 1970'lerin başında ilaçlar üzerinde yüksek dozlarda radyasyon uygulamaları yapılmıştır. Bu durum genelde istenmeyen renk, koku, vizkozite ve kimyasal değişikliklere sebep olmuştur. Sterilizasyon işlemlerindeki gelişmeler ışığında şuan daha az radyasyon dozu uygulanarak 10⁻⁶ SAL (Sterility Assurance Level) sterilite temin seviyesine ulaşılabilir (Basly ve Bernard 1997). İlaç ve ilaç hammaddelerinin sterilizasyonunda kullanılan bazı yöntemler vardır. Bunlar;

- Etilen oksit ile sterilizasyon
- Kuru sıcak hava ile sterilizasyon
- Buharla sterilizasyon

- Filtrasyonla sterilizasyon
- Radyasyonla sterilizasyon

Bu yöntemler tercih edilirken sterilize edilecek örneğin hangi hazırlama aşamasında olduğu, türü, yapısı gibi özellikleri dikkate alınmalıdır. Bir yöntemin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır.

- *Etilen oksit*, mikroorganizmaların hücre duvarı ile reaksiyona girerek irreversibl alkalileşmeye sebep olan bir sterilan olarak çalışır. Birçok medikal malzemeye uyumlu olup, özellikle ısıya ve neme duyarlı plastik malzemeler için tercih edilen bir yöntemdir. Etilen oksit sterilizasyonu, düşük sıcaklıkta (37-55 °C) standart sürelerde, basınç, nem ve etilen oksit gazı ile sterilizasyon işleminin gerçekleştirilmesidir (Zenciroğlu 2005). Isıya hassas örneklerde kullanılabilir. Sporlar dahil mikroorganizmalara etki eder. Paketlenmiş örneklere penetre olma özelliği vardır. Etilen oksitin dezavantajlarından bazıları ise toksik artık bırakabilmesi, havalandırma süresinin uzun olması, sıvılarda kullanılmamasıdır.
- *Kuru sıcak hava ile sterilizasyon*; malzemenin bir fırında kuru sıcak hava akımı yardımıyla sterilizasyonudur. Malzeme genellikle 175 °C'de 1 saat, 140 °C'de ise 3 saat fırında kuru sıcak hava ile teması ile gerçekleştirilir. Cam ve metal malzeme içerisine nemin ulaşmadığı yağlar ve tozlar bu yöntemle sterilize edilir. İşlemin avantajları; basit, gericilik özelliği yüksek, maliyeti düşük ve geride toksik etki bırakmamasıdır. Dezavantajı ise işlemin uzun süre gerektirmesi ve yüksek sıcaklığın hem malzeme için hem de paketlenme de sorun yaratmasıdır.
- *Buharla sterilizasyon işleminde* sterilize edilecek malzeme, belli bir sıcaklıktaki doymuş buhara maruz kalınca, doymuş buhar malzeme üzerinde yoğunlaşır ve malzeme sıcaklığı hızla yükselir. Bu sırada malzeme üzerinde mikroorganizmaları öldürücü etki yapan ince su tabakası oluşur. Buharla sterilizasyonda sterilize edilecek malzeme 121 °C'de 30-45 dakika, 134 °C'de 3-3,5 dakika bekletilir (Zenciroğlu 2008). Bu yöntemin avantajları; nispeten kısa süreli olması, toksik etki bırakmaması, ekonomik olmasıdır. Dezavantajları ise sıcaklığa ve neme duyarlı malzemelerde kullanılmamasıdır.

- *Filtrasyonla sterilizasyon*, sıvıların içerdikleri organizmaların süzme yöntemiyle alınması tekniğidir. Sıvı önce daha büyük porlu filtreden daha sonra milipor filtreden geçirilerek süzülür. Bu işlemde 0.22 mikrona kadar olan partiküller sıvıdan ayrılmış olur. Bu işlem sırasında filtrenin por büyüklüğünden küçük mikroorganizmaların sterilize edilecek sıvıdan uzaklaştırılamaması en büyük dezavantajıdır.
- *Radyasyonla sterilizasyon* sağlık alanında; ilaç ve ilaç hammaddeleri, tek kullanımlık tıbbi ürünler ve kozmetik ürünlerde gıda alanında ise patojen mikroorganizmaların öldürülmesi, gıdaların korunması ve raf ömürlerinin arttırılması, gıdalarda çimlenme ve filizlenmenin önlenmesinde kullanılmaktadır. Radyasyon sahip olduğu enerjiye göre ikiye ayrılmaktadır. Etkileştiği madde içerisindeki atomları yeteri kadar enerjisi olmadığı için iyonize edemeyen ve sadece uyaraabilen düşük enerjili radyasyona ‘iyonize olmayan radyasyon’ denmektedir. Etki ettiği atomdan elektron koparabilen yani atomu iyonize eden radyasyon türüne ise ‘iyonize edici radyasyon’ denmektedir (Osmanoğlu 2011). Radyasyonla sterilizasyon, sterilize edilecek malzemenin kontrollü bir şekilde iyonize edici radyasyona maruz bırakılması işlemidir (Yürüş 2010). İyonize edici radyasyon elektron hızlandırıcıları ve gama ışınları ile yapılmaktadır. Gıda ışınlamada kullanılan elektron hızlandırıcılarını üreten kaynaklar 10 MeV’den daha düşük enerjiyle çalışırlar. Gıdalara nüfuz etme miktarları düşük olduğu için ışınlama işlemi için küçük boyutlu ve yoğunluğu düşük ürünler kullanılmaktadır (İnuğur 2006). Gama ışınları yüksek giricilik ve düşük doz hızına sahipken elektron demetleri ise düşük giricilik ama yüksek doz hızına sahiptirler. Gama radyasyonu ile sterilizasyon için genellikle ^{60}Co veya ^{137}Cs radyoaktif izotopları kullanılmaktadır. ^{60}Co , ^{59}Co ’un nötronla bombardımanı ile elde edilirken, ^{137}Cs ise uranyumun bozunmasıyla elde edilmektedir. Yarılanma ömrü kobalt-60 için yaklaşık 5.26 yıl, sezyum-137 için ise yaklaşık 30 yıldır (Gopal 1978). Radyasyonla sterilizasyon bazı avantajlara sahiptir.
- Alternatif yöntemlerin aksine, tek bir uygulamada karantina işlemine gerek duymadan mikroorganizmaları öldürür,

- Temassız bir işlem olarak gama ile sterilizasyon kimyasal kontaminasyona ve herhangi bir kimyasal kalıntıya sebep olmaz.
- Güçlü penetre olma özelliği sayesinde en son paketleme safhasında bile sterilize edilecek ürüne uygulanabilmektedir.
- Gama ışınları uygulandığı üründe sıcaklık artışına sebep olmamaktadır. Ayrıca gama ile ışınlanan ürün radyoaktif özellik kazanmamaktadır (Basly ve ark. 1998).

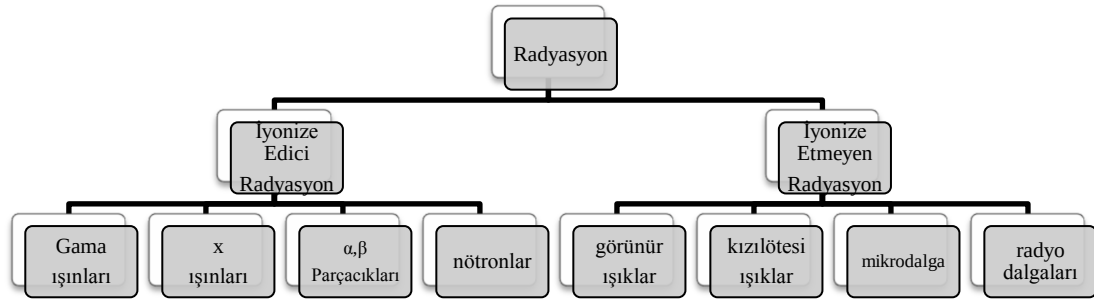
Bu avantajlarının yanı sıra gama ışınları sahip oldukları yüksek enerjileri sebebiyle bazı dezavantajlara da sahiptir. Bunlardan birincisi; gama ışınlarının uygulandığı üründe yeni radyolitik ürünler oluşturması ikincisi ise ışınlama yönetmeliklerinin ülkeden ülkeye değişiklik göstermesidir (Basly ve Bernard 1997). Birçok teknolojik sebeplerden dolayı ışınlama dozları farklılık göstermektedir. Örneğin patates gibi ürünlerde filizlenmenin önlenmesi için genellikle 0.02-0.15 kGy doz uygulanırken, dezenfektasyon için 0.2-1.0 kGy, pastörizasyon için 1-10 kGy ve sterilizasyon için 50 kGy'e kadar ışınlama dozu kullanılmaktadır (Raffi 1998). Gıdaların radyasyonla ışınlaması 40 'tan fazla ülkede hijyenik kaliteyi artırma, raf ömrünü uzatma, gıda kaynaklı hastalıkların oranını azaltmada kullanılmaktadır (Kwon ve ark. 2010). İyonize edici radyasyonun ürünün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerine etkisi çok karmaşıktır. Ayrıca sterilize edilecek ürünün ışınlama ve ışınlama sonrası koşullarına bağlıdır. Temel mantık ışınlama sonrası yapıda oluşan serbest radikallerin tespit edilmesidir. Bu serbest radikaller birkaç metotla tespit edilebilmektedir. Bu metotların en popüler olanları Termoluminesans, Kemilüminesans ve Elektron Spin Rezonans yöntemleridir. Eşlenmemiş spinlere yüksek hassasiyetinden dolayı serbest radikalleri belirlemede, Elektron Spin Rezonans yöntemi bu yöntemler arasında en uygun olanıdır (Murrieta ve ark.1996). Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde yer alan gıda ışınlamasında izin verilen doz miktarları tablo 1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Gıda gruplarında belirli teknolojik amaçlara göre uygulanmasına izin verilen ışınlama dozları

Gıda Grubu	Amaç	Maksimum Doz (kGy)
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	1.0
	b)Böceklenmeyi önlemek	1.0
	c)Raf ömrünü uzatmak	2.5
	d) Karantina kontrolü	1.0
Grup3-Hububat, öğütülmüş hububat ürünleri, kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, baklagiller, kurutulmuş sebzeler ve kurutulmuş meyveler	a)Böceklenmeyi önlemek	1.0
	b)Mikroorganizmaları azaltmak	5.0
	c)Raf ömrünü uzatmak	5.0
Grup 4- Çiğ balık, kabuklu deniz hayvanları ve bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş), dondurulmuş kurbağa bacağı	a)Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak	5.0
	b)Raf ömrünü uzatmak	3.0
	c)Paraziter enfeksiyonların kontrolü	2.0
Grup 5- Kanatlı, kırmızı et ile bunların ürünleri (taze veya dondurulmuş)	a)Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak	7.0
	b)Raf ömrünü uzatmak	3.0
	c)Paraziter enfeksiyonların kontrolü	3.0
Grup 6- Kuru sebzeler, baharatlar, kuru otlar, çeyniler ve bitkisel çaylar	a) Bazı patojenik mikroorganizmaları azaltmak	10.0
	b) Böceklenmeyi önlemek	1.0
Grup 7- Hayvansal orijinli kurutulmuş gıdalar	a)Böceklenmeyi önlemek	1.0
	b)Küflerin kontrolü	3.0
Yetki Kanunu: Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği		
Yayımlandığı R.Gazete: 06.11.1999-23868		

1.2 Radyasyonla Madde Etkileşimi

Atomun kararlılık kuşağında nötronların protonlara oranı yaklaşık 1'dir. Kararlılık kuşağı Bizmut (Z=83) elementinden sonra bozulur ve kararsız durumlar ortaya çıkar. Kararsız atomlarda kararlı hale geçmek için çeşitli ışımlar yaparlar. Bu ışımları dalga, parçacık veya foton olarak yayarlar. Radyasyon iyonize edici ve iyonize etmeyen olarak ikiye ayrılır. İyonize edici radyasyonun enerjisi yüksek iyonize etmeyen radyasyonun enerjisi ise düşüktür. Gama ışınları, x ışınları, alfa ve beta parçacıkları ile nötronlar iyonize edici radyasyon; radyo dalgaları, mikrodalga, kızıl ötesi ışıklar, görünür ışık ise iyonlaştırıcı olmayan radyasyon grubuna girmektedir.



Şekil 1.1 Radyasyon çeşitleri

Radyasyon sahip olduğu enerjisine göre maddeyle farklı şekilde etkileşime girer. Bu etkileşimler radyasyon türüne ve radyasyonun etkileştiği madde türüne göre farklılıklar gösterirler. Bu etkileşimler sonucunda radyasyonla etkileşen atomlarda uyarılma ve/veya iyonlaşma sonrasında maddede bazı kimyasal olaylar meydana gelir. Bu olaylar sonucunda radyasyonla etkileşen maddede, maddenin türüne bağlı olarak tersinir veya kalıcı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Yüksek enerjili elektromanyetik ışımının madde ile etkileşimi üç temel olaya sebep olur (Türker 2009). Bunlar; Fotoelektrik Olay, Compton Saçılması ve Çift Oluşumu'dur.

1.2.1 Fotoelektrik Olay

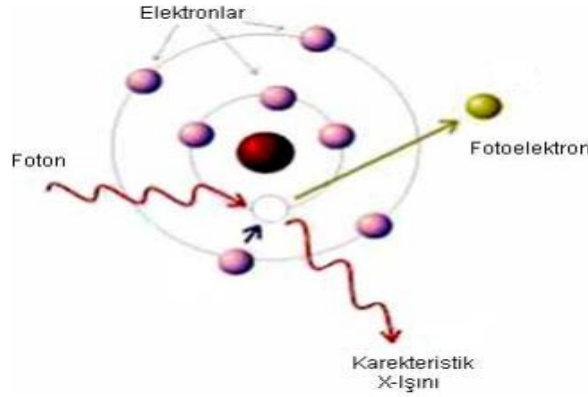
Herhangi bir elektromanyetik ışın enerjisi dalganın frekansı ile orantılı bir büyüklüğe sahip kuantumlarla iletir. Bu enerji kuantumlarına foton denir. Metal bir yüzey üzerine gönderilen elektromanyetik dalgadaki fotonların enerjisi, elektronun bir alt enerji seviyesinden bir üst enerji seviyesine geçmesi için gerekli olan enerjiyi sağlayabiliyorsa, gelen fotonlar elektron tarafından soğrulur. Eğer fotonların enerjisi elektronu bir üst enerji seviyesine geçirmek için gerekli enerjiden büyükse elektron bir üst enerji seviyesine çıkar (Zeren 2008). Fotonların enerjisi çok büyükse, enerjisinin bir kısmını elektronun atomdan koparmak için harcarken kalan enerjisini elektrona kinetik enerji olarak aktarır. Kopan bu elektrona fotoelektron denir. Oluşan elektron boşluğu başka bir elektron tarafından doldurulur. Bu sırada yayımlanan ışına X-ışını denir. 0,5 MeV'den daha küçük enerjili fotonların diğer elementler tarafından soğrulmasında bu olay oldukça önemlidir (Osmanoğlu 2011).

$E=h\nu$ (Gönderilen Fotonun Toplam Enerjisi)

E_b = Elektronun Bağlanma Enerjisi

$E_k= 1/2mv^2$ (Elektronun Kinetik enerjisi)

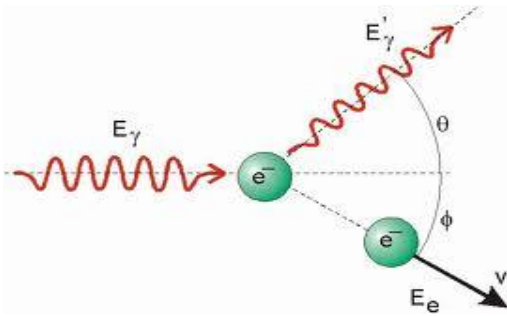
$E= E_b + E_k$



Şekil 1.2 Fotoelektrik olay

1.2.2 Compton Saçılması

X-ışını veya γ -ışını fotonları bağlı atom kütlesi küçük olan elementlere gönderilince enerjilerinin bir kısmını elektrona aktararak daha küçük enerjili foton olarak saçılırlar. Bu olaya Compton Saçılması denir. Yüksek enerjili fotonlar enerjileri belirli bir değere düşene kadar compton saçılmasına uğrayıp fotolektron olayla absorplanırlar. Gelen fotonun dalgaboyu λ , saçılan fotonun dalga boyu λ' , c ışık hızı ve m_e elektronun kütlesi olmak üzere; gelen fotonla saçılan fotonun dalga boyu arasındaki fark:



$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta) \text{ olur}$$

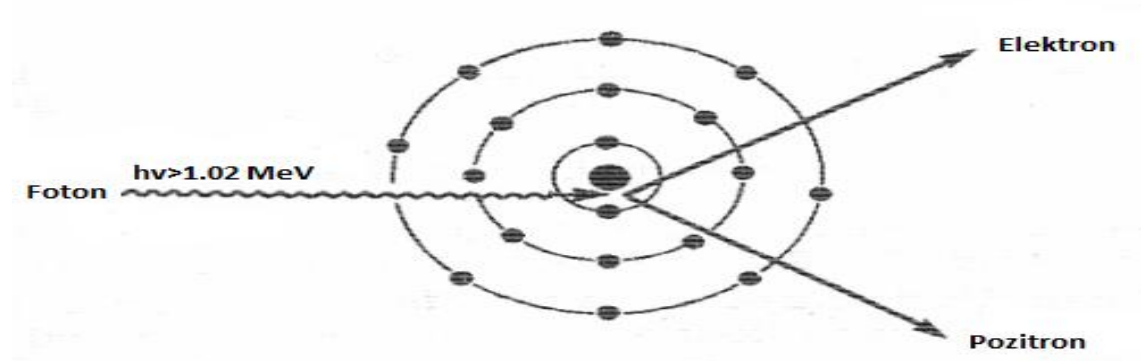
Energileri 0.5-2.0 MeV arasında olan fotonların hafif elementlerden oluşan ortamlar tarafından soğrulmasında bu olay diğerlerinden daha önemlidir.

Şekil 1.3 Compton saçılması

1.2.3 Çift Oluşum

Atom çekirdeğine enerjisi 1.02 MeV'dan fazla olan bir foton yaklaşırsa foton soğrulur ve elektron-pozitron çifti oluşur. Bu durumda kütlesi olmayan fotondan madde meydana gelmiş olur. Oluşan elektron tüm enerjisini sekonder iyon çiftleri oluşturmak

üzere kaybeder. Pozitron ise elektronla karşılaşırsa zıt yüklü olduklarından çarpışarak yok olur.



Şekil 1.4 Çift oluşumu

1.3. Elektron Paramanyetik Rezonans Kuramı

1.3.1 Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment

Klasik fizikte, ölçülebilen tüm niceliklerde olduğu gibi açısal momentum sürekli değerlere sahiptir ve dönen bir parçacığın açısal momentum vektörü daima dönme düzlemine diktir. Kuantum mekaniğinde ise, açısal momentum kuantumludur ve sadece kesikli belirli değerler alabilen vektörel bir büyüklüktür. xy-düzleminde göreceli olmayan bir v hızı ile dönen m kütleli parçacığın klasik açısal momentumu,

$$|L_z| = |r \times mv| = mvr \quad (1.3.1.1)$$

şeklindedir. Bu ifadede, r parçacığın dönme yarıçapıdır. Eğer bu parçacık bir q elektrik yüküne sahipse, parçacık yörüngede,

$$I = qv/2\pi r \quad (1.3.1.2)$$

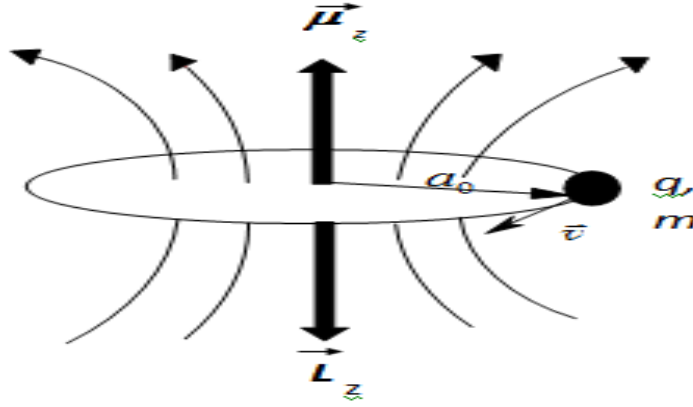
kadar bir akım oluşturur. Bu akım da, dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik alanın oluşmasına sebep olur, bu da manyetik dipol momentine eşdeğerdir, şek. 1.5 parçacığın yörünge düzlemi içinde kalan alanı A ile gösterilirse, parçacığın manyetik dipol momentini,

$$\mu_z = IA \text{ ve } I = \frac{qv}{2\pi r} \quad (1.3.1.3)$$

olmak üzere,

$$\mu_z = \frac{qv}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{qvr}{2} \quad (1.3.1.4)$$

olur. Denklem 1.3.1.4, m ile çarpılıp m ile bölünür ve Denk. 1.3.1.1'e göre düzenlenirse,



Şekil 1.5 Bohr yörüngesinde v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın L açısal momentumu ve μ yörüngesel manyetik momentin gösterimi

$$\mu_z = \frac{q}{2m} mvr = \frac{q}{2m} L_z \quad (1.3.1.5)$$

bulunur. $\beta = q\hbar/2m$ tanımından yararlanarak Denk. 1.3.1.5,

$$\mu_z = \beta (L_z/\hbar) \quad (1.3.1.6)$$

Biçiminde yazılır. Yörünge açısal momentumun z bileşeni kuantumlu olup, m_l dır. Burada m_l , $+l$ den $-l$ ye kadar $(2l+1)$ tane değer alır ve yörüngesel açısal kuantum sayısı olarak bilinir. m_l ifadesi Denk. 1.3.1.6' da yerine yazılırsa,

$$\mu_z = \beta m_l \quad (1.3.1.7)$$

olur. Elektronlar, bir atomun çekirdeği etrafında dolanım hareketi sonucu sahip olduğu yörüngesel açısal momentumun yanında, spin açısal momentumuna da sahiptir. Elektronun spin dipol moment, kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Yörüngesel dipol moment yaklaşımı esas alınır ve spin kuantum sayısı $S=1/2$ deneysel sonucu kullanılırsa, spin açısal momentumunun büyüklüğü,

$$|S| = (S(S+1))^{1/2} \hbar \quad (1.3.1.8)$$

olur. Spin açısal momentumunun z bileşeni de,

$$S_z = m_s \hbar \quad (1.3.1.9)$$

biçiminde tanımlanır. Spin manyetik moment ile spin açısal momentumu arasındaki ilişki, yörünge durumuna benzer olarak ele alındığında,

$$\mu_s = -g(e\hbar/2m_e) S = -g\beta S \quad (1.3.1.10.a)$$

$$\mu_{s_z} = -g\beta m_s$$

olur. Burada m_s spin kuantum sayısı olup $+S$ den $-S$ ye kadar $(2S+1)$ tane değer alır. Yörüngesel hareket ihtiva etmeyen elektron spin açısai momentum durumunda $g=2$ olup, boyutsuzdur (Randsen ve Joachin 1989). Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açısai momentumdan katkı gelir. Landé g faktörü veya spektroskopik yarıılma faktörü olarak isimlendirilen g , bu katkıları ihtiva eder ve elektronun dolandığı elektronik yörünge hakkında bilgi verir. Yukarıdaki ifadelere benzer olarak elektron ve çekirdeğin manyetik momentleri,

$$\mu_e = -g (e\hbar/2m_e)S = -g\beta S \quad (1.3.1.10.b)$$

$$\mu_N = +g_N (e\hbar/2m_p)I = +g_N\beta_N I \quad (1.3.1.11)$$

biçiminde yazılabilir. 1.3.1.10b ve 1.3.1.11 eşitliklerinde, S ve I sırasıyla elektron ve çekirdeğin spin açısai momentum vektörleri, m_e ve m_p elektron ve protonun kütleleri, β ve β_N ise elektron ve çekirdeğin Bohr manyetonları olup değerleri $\beta = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/G ve $\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/G'tur. Çekirdek ile elektronun yükleri zıt işaretli olduğundan manyetik momentleri de buna bağlı olarak zıt işaretlidir.

1.3.2 Manyetik Alan İçindeki Dipolün Enerjisi ve Epr Rezonans Koşulu

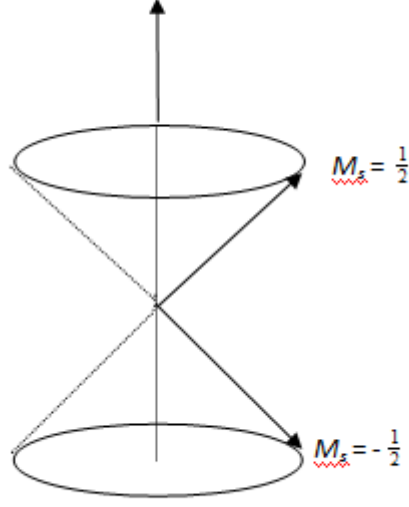
Manyetik dipol moment μ olan bir sistem H şiddetinde bir manyetik alan içine konulduğunda, sisteme alanın etkisiyle bir tork etki eder. Bunun yaptığı iş, yani manyetik dipol momentle alan arasındaki etkileşme enerjisi,

$$E = -\mu H \quad (1.3.2.1)$$

şeklindedir. Buradaki manyetik moment elektronun spininden ileri geliyorsa, Denk. 3.1.1.10b kullanılarak enerji,

$$E = -(-g\beta S) \cdot H = g\beta S \cdot H \quad (1.3.2.2)$$

bulunur. Manyetik alan $+z$ yönünde seçilirse yani $H=H_z k$ durumunda, elektron spini z doğrultusunda kuantumlanacaktır. Spini $S=1/2$ olan elektron için S_z bileşeni m_s ile gösterilir ve $m_s = -S, -S+1, \dots, S-1, +S = 2S+1$ olduğundan, enerji düzeyi sayısı çokluktan $2 \cdot (1/2) = 2$ bulunur, $m_s = m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ olmak üzere iki değer alır, şek. 1.6



Şekil 1.6 Elektron spin vektörünün $m_s=1/2$ ve $m_s=-1/2$ için manyetik alanda yönelimi

Elektron spininin kuantumlanma durumuna göre; enerji belirli iki değer alır,

$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z m_s \quad (1.3.2.3)$$

veya

$$E_{+1/2} = g\beta H_z (+1/2) = (+1/2)g\beta H_z \quad (1.3.2.4a)$$

Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyi süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü $\hbar$ birimlerinde $\pm 1/2$ dir.

$$E_{-1/2} = g\beta H_z (-1/2) = (-1/2)g\beta H_z \quad (1.3.2.4b)$$

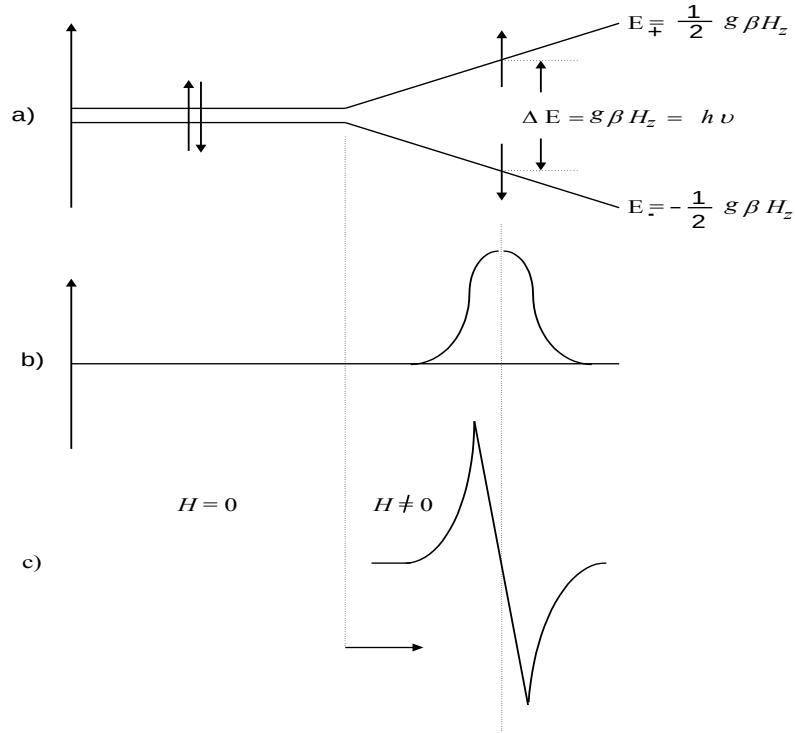
biçiminde elde edilir. Bu düzeyler manyetik alan uygulanmadan önce katmerlidir. Manyetik alan uygulandığında katmerlilik ortadan kalkar ve uygulanan alanla orantılı olarak düzeylerin arası ayrılır. Denklem 1.3.2. 4a ve Denk 1.3. 2. 4b’ deki iki enerji düzeyi arasındaki fark,

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = (+1/2)g\beta H_z - (-1/2)g\beta H_z = g\beta H_z \quad (1.3.2.5)$$

olur, Şek.1.7 Elektronu, bu düzeyler arası enerji farkına eşit, $\Delta E = h\nu$ kadar en enerji taşıyan bir elektromanyetik dalga (mikrodalga) gönderilirse,

$$h\nu = g\beta H_z \quad (1.3.2.6)$$

olur. Elektron üst düzeye uyarılır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyal gözlenir.

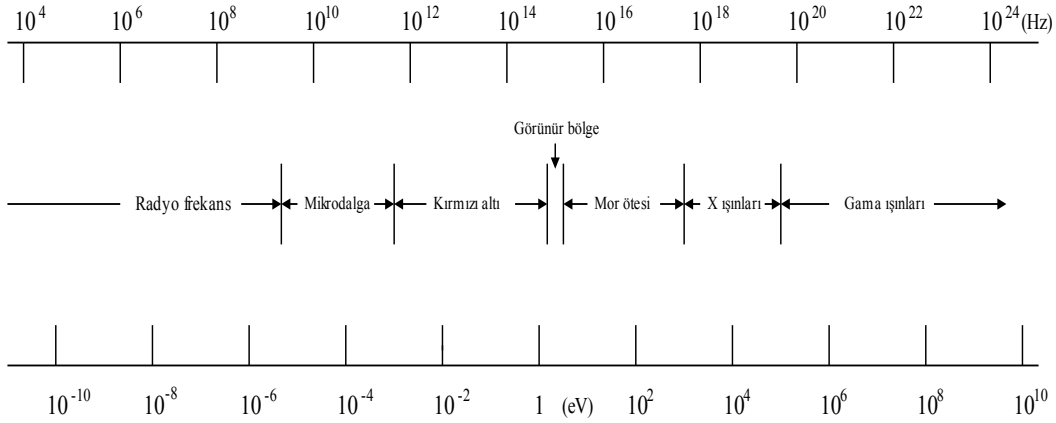


Şekil 1.7 a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması (zeeman yarılması)
 b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali
 c) Soğurma sinyalinin birinci türevi

İşte bu **Elektron Paramanyetik Rezonans**'tır. Teknik nedenlerden dolayı genellikle soğurmanın birinci türev veya ikinci türev eğrisi çizdirilir. EPR geçişleri rezonans koşulunun sağlandığı H_z manyetik alanı ve ν frekansında gözlenir. Serbest elektron için $g = 2.0023$ olup $\nu = 9.5$ GHz frekanslı bir mikrodalga için EPR geçişi, $H_z = 3390$ Gauss'ta gözlenir.

1.3.3 Işınlardan Madde ile Etkileşmesi

EPR'de radikal çalışmalarında, maddelerin ışınlanması işlemi radikal oluşturmada vazgeçilmez yöntemlerin başında gelir. İncelenecek örneklerin ışınlanmasında γ -ışınları, X-ışınları, UV-ışınları, yüksek enerjili β parçacıkları gibi elektromanyetik spektrumda yer alan ışınlar kullanılır (şekil 1.8)



Şekil 1.8 Elektromanyetik spektrum

Maddeler ışılandıktan sonra, yapılarında bir takım bozukluklar yani paramanyetik özellik gösteren radikal veya radikaller oluşabilir. Yapıda oluşan bozukluklar, maddenin yapısı, basınç ve sıcaklık gibi çevre şartları, kullanılan ışınların cinsi, ışınlama süresi, ışınlama dozu gibi faktörlere direkt bağlıdır (Başkan 2004).

Katı maddelerde ışınlama sonucunda kimyasal bağlar kırılır, bağların kırılması sonucunda kristal örgü içerisinde bir bölgede bazı atom ve atom grupları tuzaklanırlar veya kristal örgü bağları kopmak sureti ile çatlaklar oluşabilir ve bir elektron, atom veya atom grupları bu çatlaklar arasında tuzaklanarak yapı radikal özellik kazanabilir. Tuzaklanan parçacıklar her zaman paramanyetik olmayabilir veya sürüklendikleri bölgelerde yeni bağlar oluşturarak diyamanyetik hale dönerler. Radikallerin yaşama süreleri çok kısa olabildiği gibi yıllarca da sürebilmektedir (Aydın 2006).

Yüksek enerjili parçacıklarla ışınlamada, madde yüzeyine gelen parçacıklar yüzeye yakın katmanlarda durdurulduklarında bozukluk, maddenin yüzeyinde oluşur. Işınlama işleminde kullanılan parçacıklar da madde içinde ve madde ile etkileşerek yeni yapı ve bozukluklar oluşabilir. Yüksek enerjili fotonlar ise madde içinde; fotoelektrik etkisi, Compton etkisi ve elektron-pozitron çifti üretimi sebebiyle madde içinde saçılırlar (yönleri değişir), enerji kaybederler (frekansları azalır) veya şiddetlerini kaybederler (sayıları azalır). Yüksek enerjili fotonlarla ışınlamada oluşan bozukluk sadece yüzeyde değil, maddenin hemen hemen her bölgesinde oluşur. Ayrıca maddenin doğal yapısı genellikle korunur çünkü maddenin içine ilave parçacık eklenmez. Bu sebeplerden dolayı ışınlama bozuklukları çalışmalarında fotonlar, yani γ -ışınları, X-ışınları, UV-

ışınları özellikle tercih edilirler. γ -ışını kaynağı olarak en çok ^{60}Co kullanılır (Yakar 2006).

Fotonla ışınlamada radikal oluşumunu ve gözlenmesini etkileyen bazı çarpanlar vardır. γ ve X-ışınlarının enerjileri moleküllerdeki bütün tipik bağ enerjilerinden büyük olmasına rağmen, bazen X-ışınları ile gözlenen bir radikal γ -ışınları ile gözlenemeyebilir veya bunun terside olabilir. Bazı maddelerde de γ , X ve UV ışınları ile ışınlamanın hepsi aynı radikali verebileceği gibi UV-ışınları ile başka, γ -ışınları ile başka bir radikalde verebilir. Bunun için bir sistematik kural yoktur. Ancak bu ışınlar arasında tek farkın enerjileri olduğu dikkate alınarak bazı açıklamalar getirilmeye çalışılabilir. Örneğin, γ -ışını ile koparılan bir grup UV-ışınları ile koparılan bir gruptan daha uzağa sürüklenip orada tuzaklanabilir veya γ -ışını ile oluşturulan bir bozukluk UV bölgesinde uyarma ve iyonlaşma enerjisine sahip olup UV-ışınlara maruz bırakıldığında, γ -ışınları ile oluşturulan bozukluk diyamanyetik hale dönebilir. γ -ışınları ile ışınlamada radikal gözlenmiyorsa, bunun en önemli nedenlerinden birisi oluşan bozukluğun diyamanyetik veya kararsız olmasındandır.

1.3.4 Spin Hamiltoniyeni

Atomların ve moleküllerin farklı enerji düzeylerine karşılık gelen Hamiltoniyeni birçok terimden oluşur. Bu terimler, dönü geçişi, titreşim geçişi ve elektronik geçişe karşılıktır ve enerjileri $E_{\text{dönü}} < E_{\text{tit.}} < E_{\text{el.dir.}}$. Şekil 1.8’de görüldüğü gibi elektromanyetik spektrum, düşük frekanslı radyo dalgalarından yüksek frekanslı gama ışınlarına kadar uzanan geniş bir spektrum içerir. Dönü enerji seviyesindeki Hamiltoniyen terimleri;

$$H = \beta \mathbf{H} \cdot \bar{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S} - \beta \mathbf{NH} \cdot \bar{\mathbf{g}}_N \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \bar{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{I} + \lambda(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \dots \quad (1.3.4.1)$$

şeklindedir. Denklem 1.3.4.1’deki birinci terim elektron spini ile manyetik alan arasındaki etkileşmeyi temsil eden *elektron zeeman* terimidir. İkinci terim çekirdek spini ile manyetik alan arasındaki etkileşmeyi temsil eden *çekirdek zeeman* terimidir. Üçüncü terim elektron ve çekirdek spinleri arasındaki etkileşmeyi temsil eden *aşırı ince yapı* terimidir. Dördüncü terim iki veya daha fazla elektron spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *ince yapı* terimidir. Beşinci terim çekirdek spinleri arasındaki *çekirdek dört kutup (kuadropole)* terimidir. Altıncı terim *spin-yörünge* etkileşmesini temsil eder.

Bazı özel durumlarda bu terimlere ek olarak, sıcaklığa bağlı *spin-dönme*, *manyetik alan-yörünge* ve *kristal alan* gibi terimlerde eklenebilir. İlgilenilen konuya

bağlı olarak uygun terimler göz önüne alınır, diğerleri ihmal edilir. Bu seçim tamamen problemin niteliğine bağlıdır.

EPR spektroskopisinden elde edilen bilgiler, yukarıda belirtilen spin Hamiltoniyenindeki çeşitli değişkenler ve bu değişkenlerin özelliklerine bağlı olarak elde edilir. En çok kullanılan ve yararlı bilgiler veren değişkenler;

- a) Çizginin yeri (g çarpanı),
- b) Çizgiler arası uzaklık (aşırı inceyapı etkileşme sabiti),
- c) Çizgi sayısı ve şiddeti,
- d) Çizgi biçimi,

gibi niceliklerdir. Bu değişkenler ve bunlardan türetilen değişkenler yardımı ile radikal ve bulunduğu ortam hakkında önemli bilgiler elde edilir.

1.3.4.1 Elektron Zeeman Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması

Atomların çoğunda elektronların hareketinden kaynaklanan bir μ manyetik momentleri vardır. Bu durumda bir H dış manyetik alanı uygulandığında, atomun enerji düzeylerinde $-\mu \cdot H$ kadar bir değişme meydana gelir. Bir dış manyetik alan içinde bulunan atomların spektrum çizgilerinin yarılması olayına **Zeeman Olayı** denir.

Elektron paramanyetik rezonans g çarpanı, yerel alanla örneğe uygulanan H manyetik alanı arasındaki farkın bir ölçüsüdür. Bir serbest elektron için rezonans koşulu $h\nu = g_e \beta H$ dır ve $g_e = 2$ 'dir. Bir radikal veya kompleks bir bileşikte olduğu gibi bir ortamda elektron, uygulanan H alanından başka yerel alanlardan da etkilenir. Uygulanan alan ile yerel alan arasındaki fark g- çarpanı içinde saklıdır ve rezonans koşulunda g_e yerine g yazılır. Böylece, eğer elektron moleküler bir yörüngede değilse, $g = g_e$ ve elektron bir atoma aitse;

$g = g_j$ yani Lande g çarpanı olur. Elektronun, manyetik alanda spinden dolayı sahip olacağı Hamiltoniyen,

$$H_{SH} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (1.3.4.2)$$

şeklinde verilir. Atomik bir yörüngedeki elektronun belirli bir yörüngesi olduğundan g- çarpanı hem spin hem de yörünge katkıları nedeniyle farklı değerler alır. Spin-yörünge çiftleniminin (Russel-Sounders çiftlenimi) göz önüne alınması ile bu çarpan,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + \delta g_r \quad (1.3.4.3)$$

şeklinde verilir. Denk. 1.3.4.3 deki δg_r göreceli hareketten gelen katkıdır. Serbest elektron için ($L = 0$) $g_e = 2$ olması beklenirken, göreceli hareket etkisiyle $g_e = 2.0023$ olur. Göreceli Dirac denkleminin çözümünden bu değer kuramsal olarak $g_e = 2.002319288$ bulunmuştur (Harriman 1978).

1.3.4.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektron, sadece dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde, EPR spektrumunda tek bir çizgi gözlenir. Bu durum, spektrumda sadece yapının g değeri hakkında bilgi verir. Eğer spektrumda birden fazla çizgi varsa, bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğunu gösterir. Bu etkileşmelerin varlığını açıklayabilmek için bir tek eşlenmemiş elektron içeren molekülü göz önüne alalım. Böyle bir moleküldeki elektron için ilk etkileşme yakınındaki çekirdeklerden kaynaklanır. Bu çekirdekler iç açısal momentumuna sahip olduklarından çekirdek kuantum sayıları $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ değerlerinden biri olacaktır.

Eşlenmemiş elektronun yakınında $I \neq 0$ olan bir çekirdek varsa, çekirdeğin sahip olduğu manyetik momentten dolayı molekül içindeki elektron sadece dışarıdan uygulanan manyetik alanın etkisinde değil, aynı zamanda çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde de kalacaktır. Böylece elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$H_{et} = H + H_c \quad (1.3.4.4)$$

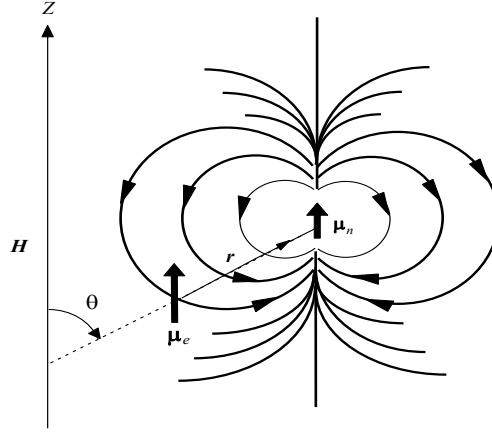
olur. Burada H , dışarıdan uygulanan, H_c ise çekirdeğin oluşturduğu manyetik alandır. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye *aşırı ince yapı etkileşmesi* denir.

1.3.4.3 Aşırı İnce Yapı Etkileşmelerinin Kaynağı

Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı (a. i. y.) etkileşmesi, bir an için iki spin arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olarak düşünülürse; çekirdeğin, elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu yerel manyetik alanın dış manyetik alan doğrultusundaki bileşeni;

$$H_{yz} \propto \mu_{Nz} \frac{3\cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (1.3.4.5)$$

dir. Burada μ_{Nz} , çekirdeğin manyetik momentinin z doğrultusundaki bileşeni, θ , z-ekseni ile çekirdek-elektron doğrultusu arasındaki açı ve r ise çekirdek ile elektron arasındaki uzaklıktır (Şek. 1.9).



Şekil 1.9 Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme

şekildeki eğriler manyetik akı çizgileridir. Yerel manyetik alan, Denk. 1.3.4.5'e göre büyük ölçüde yönelime bağlıdır. Eğer elektron, s atomik yörüngesinde olduğu gibi, eşit yönelmelere sahip ise

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \, d\phi} = 0 \quad (1.3.4.6)$$

olduğundan yerel manyetik alan sıfırdır. O halde hidrojen atomunda eşlenmemiş elektron 1s yörüngesinde olduğu için protonun oluşturduğu yerel manyetik alan sıfır olacak ve aşırı ince yapı yarılmaması gözlenmeyecektir. Fakat 500 G'luk bir a. i. y. yarılmamasının kaynağının dipol-dipol etkileşmesi olmadığı anlaşılır. Bir eşlenmemiş elektron ile bir proton arasında, yönelimden bağımsız olarak ortaya çıkan etkileşmeye *izotropik spin etkileşmesi* ya da *Fermi etkileşmesi* denir. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesi sonucu oluşan a. i. y. etkileşmesi, yönelime bağlı olduğu için *anizotropik a. i. y. etkileşmesi* adını alır.

1.3.4.4 İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi, iki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olduğundan, manyetik momentleri μ_1 ve μ_2 olan iki

dipol göz önüne alınırsa; klasik elektromanyetik teoriye göre, bu manyetik momentlerden biri diğerinin bulunduğu yerde bir manyetik alan oluşturacaktır. Bu iki dipol arasındaki etkileşme Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mu_1 \cdot r_1)(\mu_2 \cdot r_2) \quad (1.3.4.6)$$

şeklinde yazılır. Sistemde N tane dipol olduğunda, bu dipollerin tümünün oluşturduğu yerel alanın toplamı gözönüne alınır. Böyle bir sistemdeki dipol-dipol etkileşmesine karşılık gelen enerji;

$$E_D = - \mathbf{H}_{\text{yerel}} \cdot \boldsymbol{\mu}_Z \quad (1.3.4.7)$$

$$H_{\text{yerel}} = \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{r^3} \mu_{Iz} \quad \text{olduğundan,}$$

$$E_D = \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \mu_{Iz} \mu_Z \quad (1.3.4.8)$$

olacaktır. Elektron üzerine yerel alanın katkısı θ açısına bağlı olarak dış alana ilave veya fark şeklinde olabilir. Denk. 1.3.4.7'ye göre yerel manyetik alan büyük ölçüde yönetime bağlıdır. Elektron uzayda bir noktada yerleşik olmadığı için elektronun etkisinde kaldığı toplam yerel manyetik alan, onun tüm uzaydaki yönelimleri üzerinden alınması durumunda ortalama değere yakın olacaktır.

Eğer elektron s atomik yörüngesinde olduğu gibi eşit yönelmelere sahip ise ortalama yerel alanın değeri için, bir küre yüzeyi üzerinden $\cos^2\theta$ 'nin ortalaması,

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (1.3.4.9)$$

olur. Denk. 1.3.4.7'de bu değerler yerine yazılırsa H_{yerel} ortadan kalkar. Buradan da s yörüngesindeki elektron dağılımı küresel simetrik olduğundan a.i.y. yarılmasının kaynağının dipolar etkileşme olmadığı söylenebilir.

Fermi etkileşmesinin oluşabilmesi için elektronun, çekirdeğin yanında bulunabilme olasılığının sıfırdan farklı olması gerekir. Elektronun s atomik yörüngeleri bu koşulu sağlar. Ancak elektronun p, d, f, ... atomik yörüngelerde bulunması bu koşulu

sağlamaz. Çünkü $p, d, f, \dots$ yörüngelerinin hepsi çekirdekte düğümlere sahiptir. Fermi, bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisinin

$$E_{\text{izotropik}} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \cdot \mu_e |\Psi_{(0)}|^2 \quad (1.3.4.10)$$

ile verildiğini göstermiştir. $|\Psi_{(0)}|^2$, elektronun çekirdekte bulunma olasılığıdır. Elektron ve çekirdeğin manyetik dipol momentlerinin etkileşme enerjisi, spin vektörleri cinsinden,

$$\mu_N = g_N \beta_N \mathbf{I} \text{ ve } \mu = -g\beta \mathbf{S} \quad (1.3.4.11)$$

$$\mathcal{H}_{SI}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\Psi_{(0)}|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (1.3.4.12)$$

olur. Sabitler a ile gösterilirse

$$\mathcal{H}_{SI}^F = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (1.3.4.13)$$

olur. a izotropik a.i.y.etkileşmesidir ve elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı $|\Psi_{(0)}|^2$ ile orantılıdır. Bu değer, aşırı ince yapı etkileşmesinin varlığında ardışık geçişler arası farkın bir ölçüsüdür.

Teorik olarak birçok paramanyetik iyonda ve serbest radikallerde izotropik ince yapı etkileşmesinin gözlenmemesi gerekir. Fakat bir manyetik sistemi belirleyen taban düzeyi; elektronlar arasındaki karşılıklı itme kuvveti nedeniyle, sistemin uyarılmış düzeyi ile bir etkileşmeye girerse, bu manyetik sistemde yapısal etkileşme olarak ortaya çıkar. Bu yapısal etkileşme neticesinde uyarılmış düzeyde az da olsa bir elektron dağılımı oluşur. Manyetik sistemin uyarılmış düzeyi s atomik yörüngesine benzemesi durumunda izotropik ince yapı yarılması ortaya çıkar (Gordy 1981).

1.3.4.5 Epr'de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları

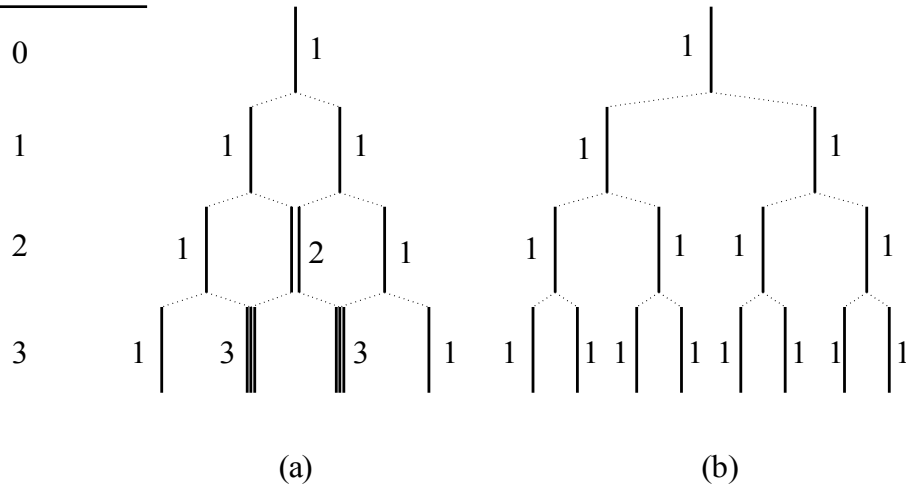
EPR de izinli geçişler dikkate alındığında, eşlenmemiş elektron çekirdek spini I olan bir çekirdekle etkileştiğinde şiddet dağılımı özdeş $2I+1$ tane çizgi verecektir. Eğer elektronun etkileştiği özdeş n tane çekirdek varsa bu durumda şiddetleri özdeş olmayan, $2nI+1$ tane çizgi ortaya çıkar. Ortamda birinci grupla özdeş olmayan, ikinci bir çekirdek grubunun daha bulunması çizgi sayısını $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)$ şeklinde değiştirecektir. Burada n_1 ve I_1 birinci grubun, n_2 ve I_2 ise ikinci grubun çekirdek sayılarını ve çekirdek

spinlerini göstermektedir. Dolayısıyla ortamda elektronun etkileşebileceği birçok çekirdek grubunun bulunması durumunda çizgi sayısı,

$$(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1).....(2n_NI_N+1) \quad (1.3.4.14)$$

olur. Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan üç çekirdeğe kadar bu çizgilerin ortaya çıkışı özdeş ve özdeş olmayan gruplar için Şekil 1.10'da verilmiştir.

n (çekirdek sayısı)



Şekil 1.10 Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar,
a) özdeş çekirdekler,
b) özdeş olmayan üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı

$I=1/2$ için şiddet dağılımı Binom dağılımına uyar. Farklı çekirdek spin durumları için, farklı sayıda çekirdek gruplarının çizgi şiddet dağılımları Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2 Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları

Çekirdek spini (I)	Çekirdek sayısı (n)	Çizgi şiddet dağılımları	Çizgi sayısı
0	$n=1,2,3,\dots$	1	1
1/2	1	1	2
"	2	1 1	3
"	3	1 3 1	4
"	4	1 6 3 1	5
"	5	1 10 6 4 1	6
"	6	1 15 10 6 3 1	7
"	7	1 21 15 10 6 3 1	8
"	8	1 28 21 15 10 6 3 1	9
"	9	1 36 28 21 15 10 6 3 1	10
"	10	1 45 36 28 21 15 10 6 3 1	11
"	11	1 55 45 36 28 21 15 10 6 3 1	12
1	1	1 1 1	3
"	2	1 2 3 2 1	5
"	3	1 3 6 7 6 3 1	7
"	4	1 4 10 16 19 16 10 4 1	9
3/2	1	1 1 1 1	4
"	2	1 2 3 4 3 2 1	7
"	3	1 3 6 10 12 12 10 6 3 1	10
"	4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1	14
2	1	1 1 1 1 1	5
"	2	1 2 3 4 5 4 3 2 1	9
"	3	1 3 6 10 15 18 19 18 15 10 6 3 1	13
"	4	1 4 10 20 35 52 68 80 85 80 68 52 35 20 10 4 1	17
5/2	1	1 1 1 1 1 1 1	11
"	2	1 2 3 4 5 6 5 4 3 2 1	6
3	1	1 1 1 1 1 1 1	7
"	2	1 2 3 4 5 6 7 6 5 4 3 2 1	13
7/2	1	1 1 1 1 1 1 1 1 1	8
"	2	1 2 3 4 5 6 7 8 7 6 5 4 3 2 1	14

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Radyasyonun İlaçlarda Oluşturduğu Serbest Radikaller

Ambroz ve ark. (2000); gama ile ışınlanmış katı haldeki bazı ilaçlarda oluşan serbest radikalleri Elektron Paramanyetik Rezonans spektroskopisi yöntemi ile incelemiştir. Örneklerin ışınlanmadan önce alınan EPR spektrumlarında zayıf sinyaller elde edilmiştir. EPR ölçümleri, ilaçların ışınlanmasından 4 ve 8 hafta sonra tüm örneklerde çeşitli paramanyetik ara ürünlerin oluştuğunu kanıtlamıştır. En yüksek radikal konsantrasyonu 2.1×10^6 spin/gram ile nimodipin örneğinde gözlenmiştir. Sekiz hafta sonra yapılan ölçümlerde EPR sinyal şiddetlerinin eşit oranda azaldığı gözlenmiştir. Bu durum örneklerde yalnızca bir tane kararlı radikal türünün olabileceğini göstermektedir.

Damian (2003) tıpta kusmayı engellemede kullanılan ilaçlardan olan mikrokristal toz formundaki metoklopramid ve ondansetron ilaçlarını gama ile ışınlayıp EPR spektroskopisi yöntemi ile incelemiştir. Işınlama yapılmadan alınan EPR spektrumlarında yalnızca metoklopramid örneğinde muhtemelen güneş ışığı etkisiyle oluşan zayıf şiddetli EPR sinyali gözlenmiştir. EPR ölçümleri; her iki örnekte de ışınlama sonrası çeşitli kararlı paramanyetik türlerin oluştuğunu ve absorplanan doz miktarı artıkça serbest radikal miktarının da arttığını göstermiştir. Metoklopramid ve ondansetron örneklerinde radyasyon doz artışının EPR sinyal şiddetini artırdığı belirtilmiştir. Metoklopramid örneğinde oluşan radikalın $R-\dot{C}OO^-$ tipinde, $g=2.0047$ ve çizgi genişliğinin 20 G olduğu belirlenmiştir. Ondansetron örneğinin EPR spektrumunda ise üç radikalden katkı geldiği tespit edilmiştir. Birinci radikalın triplet yapıda; g değeri 2.0031 aşırı ince yapı etkileşimlerinin $a_1(H)=a_2(H)=19,1$ G olduğu belirlenmiştir. İkinci radikalın g değeri 2,0035 ve çizgi genişliği 6.8 G olarak hesaplanmıştır; ayrıca serbest elektronun aşırı ince yapı değerleri $a_1(H) = a_2(H)=18.4$ G, $a_3(H)=5.7$ G ve $a_4(H)=9.5$ G olan dört tane protonla etkileştiği ifade edilmiştir. Üçüncü radikalde g değeri 2.009 ve karakteristik aşırı ince yapı yarımlama sabiti $a_{(N)} = 16-18$ G olarak hesaplanmıştır.

Basly ve ark. (1998) sefalosporin grubuna ait olan sefotetan adlı ilacı inceleyerek, herhangi bir ilacın radyasyona maruz kalıp kalmadığını ve kalmışsa doz miktarını belirlemek için Elektron Spin Rezonans spektroskopisi yöntemini kullanarak araştırmışlardır. Işınlamadan önce örnekte ESR sinyali gözlenmemiştir. 20 kGy

değerinde ışınlanmış örnekteki radikal konsantrasyonunun yaklaşık olarak $7 \times 10^{17} \text{ g}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. Spektrum analizlerinden örneğin yaklaşık 20 kGy'de serbest radikal konsantrasyonlarının doygunluğa ulaştığı gözlenmiştir. Radyasyon dozuna bağlı olarak alınan ESR spektrumlarında anti-simetrik sinyaller elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada sefotetan örneğinin ışınlanmadan sonra quartz tüp içerisinde oda sıcaklığında 57 gün bekletildiğinde radikal konsantrasyonunun 26 gün sonunda %58 ve 57 gün sonunda ise %76 oranında azaldığı hesaplanmıştır.

Basly ve ark. (1998) ışınlanmış nitrofuran grubuna ait dört numuneyi dozimetrik olarak ESR yöntemiyle incelemiştir. Işınlamadan önce örneklerde ESR sinyali gözlenmezken, ışılandıktan sonra ışınlama dozuna bağlı olarak ESR sinyali elde edilmiştir. Serbest radikal sayısının $1.1 \times 10^{18} - 1.5 \times 10^{19} \text{ mol}^{-1}$ ($G=0.003-0.03$) aralığında olduğu hesaplanmıştır. Radikallerin sönme süreleri eksponansiyel fonksiyon kullanılarak hesaplanmıştır. Işınlama sonrası spektrumlardan radikallerin 2 yıla kadar gözlenebildiği ifade edilmiştir.

Basly ve Bernard (1997) ritodrin hidroklorid'i ESR spektroskopisi yöntemiyle dozimetrik olarak çalışmışlardır. 0-50 kGy doz aralığında deneysel ve ölçülen değerlerin en iyi uyumları ikinci dereceden ve hill fonksiyonları kullanıldığında gözlenmiştir. Işınlanan örneğin zamana bağlı sönüm eğrileri incelendiğinde sönümün iki evrede gerçekleştiği, 30 gün sonunda sönüm eğrisinin lineer olduğu ve serbest radikal sayısında %38 azalma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca örneğin elde edilen verilerinden ışınlanmış ve ışınlanmamış örneklerin 12 aydan daha uzun bir sürede bile ayrımın mümkün olacağı ifade edilmiştir.

Domain ve ark. (2005) B₃ vitaminini ışınladıktan sonra oluşan ara ürünlerin özelliklerini ve moleküler bileşiklerin stabilitesini absorplanan doza bağlı değişimini Elektron Spin Rezonans spektroskopisi yöntemiyle incelemiştir. Işınlama öncesi B₃ vitamininin herhangi bir ESR sinyali vermediği belirtilmiştir. Radyasyon dozu arttırıldıkça ESR sinyal şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Bu bağlam da absorplanan radyasyon doz miktarındaki artışa bağlı olarak, serbest radikal sayısının da arttığını belirtmişlerdir. ESR spektrumundan izotropik g faktörü 2,005 ve çizgi genişliği de 15,0 G olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve simüle spektrumların birlikte incelenmesi sonucunda ışınlama sonrası örnekte iki radikal türünün oluşmuş olabileceği düşünülmüştür. Birinci radikalin karbon ve hidroksil grubu arasındaki bağın

kopmasından kaynaklanan $R-\dot{C}OO^-$ tipinde, ikinci radikalinde B_3 vitamininin nem çeken özelliğinden dolayı OH tipinde olabileceği düşünülmüştür.

Çolak ve Korkmaz (2004) yaptıkları çalışmada antibakteriyel bir ilaç olan sülfatiazol örneğini farklı sıcaklıklarda, 5-50 kGy doz aralığında EPR spektroskopisi yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Işınlanmamış örnekte herhangi bir ESR sinyali gözlenmezken ışınlanmış örneklerde 10 rezonans sinyali olan karmaşık yapıda ESR sinyalleri elde etmişlerdir. Oda sıcaklığında farklı dozlarda ışınlanmış sülfatiazol örneğinin spektrumu incelendiğinde g değeri 2.0045 ve iki sinyal tepesi arası uzaklığı 5.2 G olan merkezi bir rezonans sinyali gözlenmiştir. Absorplanan radyasyon doz miktarındaki artış spektrumun şeklini değil şiddetini değiştirmiştir. Bu sebeple sülfatiazol örneği için ışınlama dozunun spektrum şeklini değiştirmede önemli olmadığı belirtilmiştir.

Çolak ve Korkmaz (2003) katı haldeki sülfanilamid örneğini gama ile ışınladıktan sonra oluşan ara ürünlerin karakteristik özelliklerini ESR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Işınlama öncesi elde edilen ESR spektrumunda herhangi bir ESR sinyali gözlenmemiştir. Örnek ışılandıktan sonra alınan spektrumunda ise; eksensel simetrik ve izotropik ESR spektrumunun toplanması sebebiyle 2.0089; 2.0060; 2.0038 g değerlerine sahip antisimetrik ESR spektrumu elde etmişlerdir. Numune için 0-50 kGy doz aralığında uygun matematiksel fonksiyonlar belirlenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda katı sülfanilamid'in zayıf dozimetrik özelliklerinden dolayı dozimetrik olarak incelenemeyeceği fakat sülfanilamid ve sülfanilamid içeren ilaçların radyasyonla sterilize edilebileceği belirtilmiştir.

Basly ve ark. (1998) sefalosporin grubuna ait sefoperazon örneğini gama ile ışınladıktan sonra ESR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Işınlama öncesi herhangi bir sinyal gözlenmezken örnek ışılandıktan sonra alınan ESR spektrumunda belirgin bir sinyal gözlenmiştir. 25 kGy'lik ışınlama sonucunda serbest radikal sayısı 2×10^{17} radikal/gram ve G değeride 0.3 olarak hesaplanmıştır. 26 günlük beklemenin ardından radikalın %77'sinin ve 57 günün sonunda ise radikalın % 89'unun söndüğü belirlenmiştir. Radikal sönüm grafiği matematiksel fonksiyon kullanılarak elde edilmiştir. 25 kGy doz değerinde ışınlanan örnekte serbest radikallerin en fazla 140. güne kadar tespit edilebildiği belirlenmiştir.

Nükleer kazalar yaşayan insanların kemik dokularının EPR ölçümleri yapılarak maruz kalınan radyasyon doz miktarları incelenmiştir. Farklı iki kazazedinin kemik dokularının EPR spektrumları incelenince kazazedelerden birinden alınan numunenin ESR spektrumundaki sinyalin iki tepe noktası arasındaki uzaklığın diğer hastaninkinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum o hastanın daha fazla doza maruz kaldığını ve kaza sırasında ^{60}Co kaynağına daha yakın olduğunu ortaya çıkarmıştır (Desrosiers 1991).

Fauconnet ve ark. (1996) isoproterenol numunesini gama ile ışınladıktan sonra ESR ve HPLC teknikleriyle incelemişlerdir. Gama ile ışınlama işleminin kararlı serbest radikal oluşumuna sebep olduğu belirtilmiştir. Ayrıca radyasyon doz artışının, serbest radikal artışına da sebep olduğu matematiksel fonksiyonlar kullanılarak gösterilmiştir.

Korkmaz ve ark. (2011) ışınlanmamış potasyum tartarat örneğinin herhangi bir rezonans sinyali vermediğini, ışınlandıktan sonra ise; simetrik ESR spektrumu elde ettiklerini belirtmişlerdir. Mikrodalga gücü 2 mW ve modülasyon genliği 1 mT'ya ayarlanınca sinyal şiddetinde artış olduğu görülmüştür. Potasyum tartarat örneği için G değeri 0.42 ve absorplanan doz miktarının %6 olduğu hesaplanmıştır. Mikrodalga gücü 2 mW ve modülasyon genliği 1 mT'ya ayarlandığında ölçülebilen radyasyon dozu 5 Gy'in altına indirilebileceği ölçülmüştür. UV ile ışınlanmış potasyum tartaratın ESR spektrumu incelenince zayıf şiddette simetrik, ΔH_{pp} ve g değerleri sırasıyla 7.16 ve 2.0060 olan tek çizgili bir sinyal elde etmişlerdir.

Yurus ve ark. (2004) sulbaktam sodyum örneğini düşük ve yüksek sıcaklıklarda, 3-15 kGy doz aralığında ışınlarak örneğin dozimetrik potansiyelini ESR spektroskopisi tekniği ile incelemişlerdir. Numunenin spektrumu incelendiğinde düşük şiddetteki sinyallerin düşük mikrodalga gücünde bile doyuma ulaştığı ama yüksek şiddetteki sinyallerin 20 mW gücünde bile doyuma ulaşmadığı gözlenmiştir. Mikrodalga doygunluğu, oda ve yüksek sıcaklıklardaki kinetik çalışmalar ve detaylı spektrum simülasyonu incelemeleri sonucunda, rombik g tensörlü radikalde aşırı ince yapı yarılmaması gözlenmediği; izotropik g tensörlü ve aşırı ince yapı yarılmaması gözlenen radikalde ise ESR sinyali gözlemlendiği belirtilmiştir.

Gopal (1978) polimer ve ilaçların ışınlama ile sterilizasyonu üzerine yaptığı bir çalışmada; kullanımda olan radyasyon kaynaklarını, ışınlamanın madde ile etkileşme türlerini, dozimetreyi, doz oranının numune üzerinde etkilerini incelemiştir. İlaçları

sterilize etmede, mikroorganizmaları yok etmede iyonize radyasyonun kesin ve somut avantajlar sağladığını belirtmiştir. Bazı ilaçların hassas oldukları için yüksek sıcaklık veya etilen oksit kullanarak sterilize edilemeyecekleri, oysaki ışınlama yöntemiyle sterilizasyonun bu durumda bile kullanılabileceği belirtilmiştir.

Silifkin ve Süleyman (1977) bir çalışmalarında gama ile ışınlanmış toz halindeki pürin ve pirimidin numunelerinin ESR spektrumlarını inceleyip, örneklerin doz-cevap eğrilerini elde etmişlerdir. Bu eğrilerden radikal oluşum oranları belirlenip ışınlamanın kristal yapı üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Elde ettikleri spektrumların çoğunda g değeri yaklaşık 2.003 olan ESR sinyali elde etmişlerdir. Doz-cevap eğrileri incelendiğinde lineer başlayan fakat artan dozla birlikte gittikçe eğrileşen durumlar gözlenmiştir.

Basly ve ark. (1998) gama ile ışınlanmış askorbik asit ve sodyum askorbat numunelerini ESR spektroskopisi yöntemiyle dozimetrik olarak incelemişlerdir. Işınlanmamış örnekte ESR sinyali gözlenmezken ışınlanan örneklerde ise ESR sinyali elde edilmiştir. Örneğin mikrodalga gücüne bağlı olarak çizilen ESR sinyal şiddeti grafiğinde, düşük mikrodalga gücünde yaklaşık olarak lineer olan doğrunun; yüksek mikrodalga gücünde lineerlikten uzaklaştığı belirtilmiştir. Serbest radikal sayısının 1.5×10^{19} - 3.3×10^{19} radikal/mol aralığında olduğu hesaplamıştır. Ekspansiyel fonksiyon kullanılarak serbest radikal konsantrasyonunun bekleme süresine bağlı grafiği çizilmiştir.

Basly ve ark. (1996) başka bir çalışmalarında 100 mg'lık metronidazol örneklerini 1,8 kGy/saat gücünde ^{60}Co kaynağı ile ışınladıktan sonraki radyasyon kararlılığını ESR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Normal sıcaklıkta radikal sayısının uygulanan doza bağlı grafiği çizilmiştir. 1-50 kGy doz aralığında lineer bir doğru elde etmişlerdir. Işınlama işleminin ardından, oda sıcaklığında bekletilen örnekte, ilk birkaç gün sonunda oluşan radikallerin büyük bölümü sönmeye uğrarken; oluşan serbest radikallerin %35'inin 135. günden sonra bile mevcut olduğu belirtilmiştir.

Köseoğlu ve ark. (2003) bir çalışmalarında bazı nörolojik hastalıklarda ve hipertansiyon durumlarında kullanılan ilaçları ESR yöntemiyle incelemişlerdir. Oda sıcaklığında bekletilen örneklerde, ışınlama sonucu oluşmuş olan serbest radikallerin bir seneden daha fazla sürede hala tespit edilebilir oldukları belirtilmiştir. Sodyum valproat için $a_{\beta}^{(1)} = a_{\beta}^{(2)} = 2.5 \text{ mT}$ ve $a_{\beta}^{(1)} = a_{\beta}^{(2)} = 12.5 \text{ mT}$, $\Delta H = 0.5 \text{ mT}$ ve g değeri 2.0030;

selejilin hidroklorür için $a_{\beta}^{(1,2)}=2,1-1,7$; $a_{\alpha}=1,45$ ve $a_N=0.5$ mT ayrıca g değeri 2.0039 olarak hesaplanmıştır.

Ambroz ve ark. (2002) kanser tedavisinde kullanılan üç numunenin ışınlama sonrası oluşan bazı ara ürünleri araştırmak ve radikal sönüm kinetiklerini belirlemek için EPR spektrometresi yöntemini kullanmışlardır. Flutamid örneğinden elde edilen ESR sinyallerinin iki bileşenden oluştuğu ve bunlardan birinin 20 mW gücünde doygunluğa ulaştığı saptanmıştır. Ifosamid örneğinde radikal oluşumu, ışınlama sonrası C-Cl bağından klor atomunun kopması sonucu gerçekleşmiştir.

Basly ve ark. (1998) yaptıkları başka bir ESR çalışmalarında sefalosforin grubuna ait dört numunenin ışınlama öncesinde sinyal vermediklerini ışınlama sonrasında ise radyasyon dozuna bağlı ESR sinyalleri elde etmişlerdir. Sefpodoksim için g değeri 2,0078 olarak hesaplanmıştır. Sefsulodin, sefiksim, seftizoksim örnekleri için ise hesaplanan $g_{\perp}$ ve $g_{//}$ değerleri sırasıyla 2.0095, 2.0017; 2.0079, 2.0017; 2.0081, 2.0000 olarak bulunmuştur.

Gibella ve ark. (2000) “Bazı Işınlanmış İlaçların Elektron Spin Rezonans Çalışması” başlıklı çalışmalarında; sefalosforin ve penisilin grubuna ait beş tane antibiyotik örneğinde tuzaklanmış serbest radikallerin konsantrasyonuna, ışınlamanın ve bekleme süresinin etkisini incelemişlerdir. Işınlanmamış örneklerin genellikle ESR sinyali vermediği ancak anhidrus ampicilin asit (AAA) örneğinin muhtemelen güneş ışığındaki UV sebebiyle çok zayıf singlet yapıda sinyal verdiği belirtilmiştir. Oda sıcaklığında ışınlanan örneklerin iyice çözülmemiş genellikle singlet ve dublet sinyalleri verdiği gözlenmiştir. Ayrıca sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuyla orantılı olduğu belirtilmiştir. Amoksisilin trihidrat asit örneğinde ışınlama şiddetindeki artışın farklı ESR sinyallerini aynı şekilde değiştirmedeğini; bunuda örnekte ışınlama sonrası farklı radikallerin oluştuğuna kanıt olarak göstermişlerdir.

Juarez-Calderon ve ark. (2009) bir çalışmalarında iki aspirin örneğinin dozimetrik özelliklerini EPR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Işınlanmamış örneklerin sinyal vermediğini ancak gama ile ışınladıktan sonra EPR spektrumu elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca uygulanan radyasyon doz miktarı arttıkça incelenen örneklerin renklerinde beyazdan açık griye kayma gözlenmiştir. Aspirin örneğinde ışınlama dozu artmasına rağmen sinyalin şeklinde bir değişiklik gözlenmemiştir. 293 °K’de gama ile ışınlanan aspirin örneğinin g değeri 2.0033 olarak hesaplanmıştır.

Işınlama dozundaki artışın sinyal şiddetini de belirgin şekilde artırdığı ifade edilmiştir. İncelenen örneklerin radikal kararlılıklarını ölçmek için düzenli aralıklarla alınan EPR spektrumları incelendiğinde; sinyal şiddetinin gittikçe azaldığı ancak ışınlamanın ardından 20 gün sonra bile sinyal gözlemlendiği belirtilmiştir.

Polat ve Korkmaz (2006) parasetamol ve vermidon örneklerini gama ile ışınladıktan sonra EPR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Işınlanmamış, öğütülmüş vermidon ve parasetamol örneklerinin g değeri 2.0046 ± 0.0006 ve $\Delta H_{pp}=0.6\pm0.02$ mT olan singlet yapıda sinyaller elde edilmiştir. Öğütülmüş vermidon örneğinin sinyal şiddetinin parasetamol örneğinkinden fazla olması, öğütme işleminin mekanik zararı sonucu oluşan radikallerden kaynaklandığı belirtilmiştir. Işınlanmış vermidon örneğinin ESR spektrumundaki rezonans çizgilerinin, vermidon içerisindeki tıbbi olmayan, aktif maddelerin radikal türlerinin artışından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Işınlanmış parasetamol örneğinin ESR spektrumunun ise nispeten basit ve simetrik olduğu görülmüştür. Her iki örnek içinde 2.5-25 kGy doz aralığında sinyal şeklinin değişmediği gözlenmiştir. Işınlanmış örnekler için $g= 2.0046\pm0.0006$ ve çizgi genişliği $\Delta H_{pp}= 1.2\pm0.02$ mT olarak hesaplanmıştır.

Basly ve ark. (1998) dobutamin hidroklorür bileşiğini gama ile ışınladıktan sonra; ışınlama dozu ve depolama sürelerinin ESR spektrumuna etkisini incelemişlerdir. Işınlama öncesi örneklerde paramanyetik merkez gözlenmemiş ayrıca uygulanan radyasyon miktarındaki artışın sinyal şeklini değiştirmedeği gözlenmiştir. Işınlama sonrası oluşan serbest radikallerin %27.1'i 33. gün sonunda %31.4'ünün ise 68. gün sonunda sönüme uğradığı hesaplanmıştır. Ayrıca elde ettikleri sonuçlara dayanarak ESR spektroskopisinin radyasyonla sterilize edilmiş dobutamin hidroklorür örneğini dozimetrik olarak incelemede uygun bir metot olduğunu belirtmişlerdir.

Basly ve ark. (1997) radyasyon uygulamasının theodrenalin örneğine etkisini ESR spektroskopisi ve yüksek performans sıvı kromatografisi yöntemiyle incelemişlerdir. ESR spektrumu incelenince sinyal şeklinin ışınlama dozuna bağlı olarak değişmediği ve ışınlama sonrası serbest radikal sayısında artış olduğu belirtilmiştir. Örnek kuartz tüp içerisinde 58 gün bekletilerek sinyal şiddetindeki azalma incelenmiştir. 30. gün sonundaki radikal kaybını %36 ve 58. gün sonundaki radikal kaybını ise %40 olarak hesaplamışlardır.

Basly ve ark. (1997) latamoksef ve seftriakson örneklerini ESR spektroskopisiyle incelemişlerdir. Işınlanmamış örneklerde paramanyetik merkezler gözlenmemiştir. 20 kGy'den daha az ışınlanmış latamoksef bileşiği için lineer regresyon denklemi kullanılmıştır. Diğer denklemler ışınlama dozunu tahmin etmede yetersiz kalmıştır. Seftriakson örneğinde ise ışınlama sonrası az sayıda serbest radikal olduğundan uygulanan diğer fonksiyonlar uygun sonuçlar vermemiştir. Örneklerin 68 günlük bekleme süresi için radikal sönümleri incelenmiştir. Latamoksef örneğinde 26 ve 57 günlük süreler için serbest radikal kaybı sırasıyla %43.3 ve %73.3; seftriakson için ise %48.8 ve %64 olarak hesaplanmıştır. 25 kGy ışınlanmış örneklerde latamoksef için 140.gün seftriakson için ise 15. günde sinyaller fark edilmeyecek düzeylere inmiştir.

Yürüş (2010) tarihinde yayınlanan doktora tezinde sefalosforin grubuna ait sefaleksin monohidrat (SEM); seftriakson disodyum (SEDS); sefoperazon sodyum (SES) ve sefadroksil monohidrat(SSEMH) adlı dört antibiyotiği gama ile ışınlayıp sterilize edilip edilemeyeceğini incelemek üzere Elektron Spin Rezonans spektroskopisini kullanmışlardır. Işınlanmamış örneklerde herhangi bir sinyal gözlenmediğini ancak düşük doz değerlerinde ışınlanmış örneklerde bile basit yapıda ESR spektrumu elde etmişlerdir. 0.5-25 kGy doz aralığında tüm örneklerde ESR spektrum şeklinin değişmediği belirtilmiştir. SEM örneğinde 200 saatlik bekleme süresi içinde I_1 ve I_3 sinyallerinin benzer şekilde hızlı sönümleri spektruma baskın katkı getiren radikallerin kararsız olduğunu, I_2 sinyalinin ise kısmen yavaş sönümü spektrumun orta bölgesinde düşük ağırlıkta da olsa kararlı başka bir ara ürünün oluştuğunu belirtmiştir.

Özkırım Üstündağ (2009) yılında hazırladığı doktora tezinde; kreatin aminoasit türevinin ışınlamadan önce ESR sinyali vermediğini, gama ışınlarına tabi tutulunca merkezi g değeri 2.0038 olan ve tam olarak çözünmemiş üç rezonans çizgisine sahip sinyal verdiğini belirtmişlerdir. Depolama süresinin ilk 10 gününde sinyal şiddetindeki hızlı sönüm incelenince ışınlama sonrası farklı türde radikallerin oluştuğu yargısına varılmıştır. Bu örnek için elde edilen doz-cevap eğrisini tanımlamada en uygun olan matematiksel eşitliğin $I=a+bD+cD^2$ olduğu belirtilmiştir. Ayrıca 0.5-25 kGy doz aralığında $KR_{(1)}$ örneğinin doz-cevap eğrilerinin çizgisellikten uzak olması sebebiyle; bu örneğin bu doz aralığında kullanılabilecek iyi bir dozimetrik araç olamayacağını ifade etmişlerdir.

Naskrent ve Mielcarek (2007) iskemik kalp hastalığı tedavisinde kullanılan 1,4 dihidropiridin toz kristal türevlerinde oluşan radyasyon hasarlarını EPR spektroskopisiyle incelemişlerdir. Işınlanmamış örneklerin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumlarında sinyal elde edilmemiştir. Işınlanmış örneklerde singlet, dublet veya daha karmaşık sinyaller elde edilmiştir. 25 kGy doz değerinde ışınlanmış nilvadipin örneğinde $g_{\perp} = 2.0096$ $g_{\parallel} = 1.9849$ ve $a_{(N)} = 1.5$ mT olarak hesaplanmıştır. Felodipin örneğinde ise g değeri 2.0025 olan izotropik sinyal elde edilmiştir. İsdipin örneği için ise singlet yapıda ve $g_{iso} = 2.0046$ değerinde sinyal elde edilmiştir. Nifedipin, nisoldifin, nitrendifin, nikardipin örneklerinin sönüm grafikleri çizilmiş ve yaklaşık 10 ay sonunda sinyal şiddetlerinin %54 oranında azaldığı gözlenmiştir. Herhangi bir kimyasal yoruma gerek kalmadan ışınlanmış örneklerin ışınlanmamış olanlardan EPR spektrumları yardımıyla ayırt edilebileceği belirtilmiştir.

2.2 Radyasyonun Gıdalarda Oluşturduğu Serbest Radikaller

Desroisers ve ark. (1991) tavuğun kalça kemiğini, üzerindeki yumuşak dokulardan arındırdıktan sonra elde ettikleri numuneyi EPR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Birinci numuneyi 1 kGy'e kadar, diğer numuneyi ise 7 kGy'e kadar ışınlamışlardır. Her iki numunenin EPR spektrumlarından iki sinyal tepesi arasındaki uzaklıklar belirlenip numunelerin EPR sinyal şiddetleri doygunluğa ulaşana kadar tekrar ışınlamışlardır. Işınlama sonrası absorplanan dozu tahmin etmek için uygun matematiksel fonksiyonlar belirlenmiştir.

Desroisers ve Le (1993) yaptıkları bir çalışmada yumurta kabuğunun ESR spektrumlarını inceleyerek uygulanan radyasyon dozuna bağlı sinyal şiddeti grafiklerinden absorplanan doz miktarını, ışınlanmış ve ışınlanmamış yumurta kabuklarının birbirinden ayırt edilip edilemeyeceğini araştırmışlardır. Işınlanmayan örneklerde sinyal gözlenmezken ışınlanmış örneklerde 200 günden sonra bile güçlü ESR sinyalleri elde etmişlerdir. Dozimetrik inceleme için g değeri 2.0019 olan örnek seçilmiştir. Bu örneğin grafiğinin 6 kGy doz değerine kadar doğrusal olduğu ve ışınlamanın ardından ilk 5 gün içinde bu sinyalin %20 oranında sönüme uğradığı daha sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir.

Sanyal ve Sharma (2009) yaptıkları bir ESR çalışmasında soya fasulyesi örneğinin ticari doz serbestliği aralığında bulunan 0.25 kGy'den 1.0 kGy'e kadar gama

ile ışınlarak haşere dezenfektasyonunu sağlamışlardır. Işınlama sonrası soya fasulyesinin zar kısmından g değeri 2.0046 ve aşırı ince yapı sabiti 3.0 mT olan triplet yapıda bir ESR spektrumu elde etmişlerdir. Çekirdek kısmından ise kısa ömürlü altı rezonans tepesine sahip sinyal gözlenmiştir.

Ghelawi ve ark. (2001) ESR spektroskopisi yöntemiyle *Latince ismi Phoenix Dactylifera L.* olan hurma örneğini incelemişlerdir. Radyasyonla ışınlanmamış numunede singlet yapıda g değeri 2.0045 olan bir sinyal elde etmişlerdir. Radyasyon dozu 2 kGy'e kadar artırılınca $g=1.9895$; $g=2.0159$ ve $g=1.9984$ değerlerini elde etmişlerdir. $g=1.9895$; $g=2.0159$ değerli sinyallerin oda sıcaklığında 27 aya kadar stabil kaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak ışınlanmış numunelerin ESR yöntemiyle ışınlanmamış olanlardan ayırt edilebileceği ve oluşan radikallerin stabilitelerinin absorplanan dozu elde etmede kullanılabileceği belirtilmiştir.

Desroisers (1989) bir çalışmada bazı deniz canlılarını ESR yöntemiyle araştırmış ve dozimetrik olarak incelemişlerdir. Karidesin dış kabuğunu 0.5 kGy dozunda ışınlayınca, $g=2.0050$ değerinde singlet yapıda belirgin bir ESR sinyali elde etmiştir. Işınlanmış midye kabuklarının spektrumları 142 gün sonra incelendiğinde bazı rezonans tepelerinin kaybolduğu ancak ışınlanmamış midye kabuklarından ayırt edilebilir durumda olduğu görülmüştür. Balık kemiklerinin ışınlanmasından yaklaşık 36 saat sonra elde edilen spektrumdan $g_{\perp}=2.0025$ ve $g_{\parallel}=1.9980$ değerinde anizotropik sinyal gözlenmiştir.

Bhat ve Sridhar (2011) nilüfer çekirdeğinde doğal olarak bulunan veya sonradan oluşturulan radikalleri ESR spektroskopisi yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Örneğin tohum kısmından elde edilen ESR spektrumunda ışınlama öncesinde $g=2.002$ değerinde belirgin bir sinyal gözlenmiştir. Örnek 0-30 kGy doz aralığında gama ile ışınlanınca, örneğin ışınladığını ispatlayan $g=2.002$, $a_H=3\text{mT}$ değerinde artan radyasyon dozuna bağlı olarak zayıf şiddette, triplet yapıda ESR sinyali elde etmişlerdir. Örneğin çenek kısmı 15 kGy ve 30 kGy doz değerlerinde ışınlanınca ESR sinyallerinde belirgin azalma görülmüştür.

Kwon ve ark. (2000) gama ile ışınlanıp kurutulmuş sebzelerin ışılandıktan sonra yapılarında absorpladıkları doz miktarlarını ESR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Bu çalışmalarında ESR yönteminin besinlerin ışınlanıp ışınlanmadığını araştırmada hızlı, hassas ve kolay bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Chunggyungchae bitkisinde ışınlamadan önce herhangi bir ESR sinyali gözlenmezken ışınlama sonrasında sinyaller oluştuğunu ve ışınlama şiddeti arttıkça sinyal şiddetinin de arttığını belirtmişlerdir. Örneğin g değerleri 2.0089 ve 2.0019 olarak hesaplanmıştır. Artan radyasyon dozunun sinyal şiddetini de artırması, besinleri ışınlanmış ve ışınlanmamış olarak ayırt etmede ESR spektroskopisinin etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Murrieta ve ark. (1996) ışınlanmış yulaf, mısır ve buğday örneklerinde ışınlama dozunun ESR sinyalleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Her üç örnek için absorplanan doza karşılık oluşan radikal sayısı grafiği çizilmiştir. Örneğin doz-cevap eğrisinde yaklaşık olarak 50 kGy'e kadar lineer doğrular gözlenirken 50 kGy'den sonra doygunluk başlamıştır. Ayrıca doğruların artık lineer olmadığı gözlenmiştir. Bu gözlem; incelenen örneklerin dozimetrik malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Desroisers (1996) ışınlanmış gıdaların EPR yöntemiyle tespitinin mevcut durumunu incelemiştir. Uzun ömürlü radikallerin incelenmesinin EPR'nin temel amacı olduğunu belirtmiştir. Paramanyetik geçiş metal iyonları içeren bazı besinlerin ışınlama öncesinde de ESR sinyalleri verebileceğini ve dolayısıyla her sinyalin ışınlama kaynaklı olmadığı belirtilmiştir. Kemik doku yaklaşık %60 oranında hidroksiapatit içerdiğinden ışınlama öncesi g değeri 2.005 olan, ışınlanmamış denizde yaşayan bazı hayvanlarda ise Mn^{+2} iyonundan kaynaklanan, ayrıca bazı tahıl ve baharatlarda ışınlama öncesinde 2.008 olan sinyallerin gözlenebilir olduğu belirtilmiştir.

Delincee (1996) bir çalışmada ışınlanmış gıdaları tespit etme yöntemlerini incelemiştir. Gıdaları ışınlanmış ve ışınlanmamış olarak kesin ayırt edebilmek için belli bir analitik yöntem olmadığı belirtilmiştir. Bu yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak üç gruba ayrılmıştır. ESR'nin fiziksel yöntemler grubuna ait olduğunu ve bu yöntemin kemik dokularında, deniz canlılarının kabuklarında, bazı gıdalarda ışınlanmış ve ışınlanmamış gıdaları tespit etmede onaylanmış bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Mackerel (1997) uskumru balığı kemiklerini kobalt-60 kaynağı ile ışınladıktan sonra oluşan serbest radikalleri ESR spektroskopisi yöntemiyle incelemiştir. Işınlanmış numunede g_1 değeri 2.0020 ve g_2 değeri 1.9980 olan antisimetrik rezonans sinyalleri elde edilmiştir. Absorplanan doz miktarı arttıkça ESR sinyal şiddetinde artış olduğu gözlenmiştir. 0.5-5.7 kGy doz değerleri arasında ışınlama sonrası radyasyon dozuyla ESR sinyal şiddeti arasında lineer olmayan bir ilişki belirlenmiştir. Örneğin ESR sinyal

şiddeti büyük oranda ilk 15 gün içerisinde sönmüştür. Ancak 60 günden sonra bile alınan ESR spektrumlarında ESR sinyali gözlenmiştir.

Yordanov ve Aleksieva (2004) ışınlanmış bazı bitkilerin X band ve Q band EPR spektrumlarını incelemişlerdir. Işınlama öncesinde tüm örneklerin X band spektrumlarında singlet yapı gözlenirken Q band spektrumlarında X banttaki yapıyla uyumlu anizotropik ve bitkilerde doğal olarak bulunan Mn^{+2} iyonu sebebiyle oluşan altı çizgiden oluşan iki sinyal gözlenmiştir.

Köseoğlu ve Köksal (2003) gama ile ışınlanmış *Helix lukortium* familyasına ait deniz salyangozu sert dokusunu ($CaCO_3$) oda sıcaklığında Elektron Paramanyetik Reoznans yöntemiyle incelemişlerdir. Işınlama sonrasında yapıda oluşan paramanyetik merkezler ortorombik $\dot{CO}_2^-$, serbest rotasyonlu $\dot{CO}_2^-$, ortorombik $\dot{CO}_3^-$, eksensel $\dot{CO}_3^-$ ve $\dot{CO}_3^-$ radikallerine atfedilmiştir. İncelenen örnekte Mn^{+2} iyonu bulunduğu için ışınlama öncesinde EPR sinyali gözlenmiştir. Ortorombik yapıdaki $\dot{CO}_2^-$ radikalinde bulunan ^{13}C için izotropik a değeri 14.85 ± 0.05 ve çizgi genişliği 0.3 mT olarak hesaplanmıştır.

Delincee ve Soika (2002) bir çalışmalarında bazı meyve, bitki ve baharatları elektron demetiyle ışınladıktan sonra elde ettikleri spektrumları ESR yöntemiyle incelemişlerdir. Çilek örneği için 0.5 kGy doz değerinde sinyal elde edilmiştir. Papaya örneğinin ışınlanmasından bir gün sonra yapılan ölçümlerde yaklaşık 0.25 ve 0.5 kGy doz değerlerinde ESR sinyalleri elde edilmiştir.

Aydaş ve ark. (2008) Türkiye’de yetiştirilmiş nohut örneğini gama ile ışınlayıp ESR yöntemiyle incelemişlerdir. İncelenen örnek, Mn^{+2} iyonları içerdiğinden ışınlamadan alınan spektrumda $g=2.0054 \pm 0.0086$ merkezli eşit aralıklı altılı yapıda ve tek bir zayıf rezonans sinyali gözlenmiştir. 0.1-4.5 kGy doz aralığında yapılan ışınlamanın Mn^{+2} iyonlarının sebep olduğu sinyallere hiçbir etkisi bulunmazken, serbest radikallerin sebep olduğu sinyal şiddetinde kayda değer bir artışa sebep olduğu ifade edilmiştir.

Polat ve Korkmaz (2008) yaptıkları bir çalışmada Türkiye’de yetiştirilmiş siyah çay ve dünya genelinde gittikçe popüleritesi artan roybos çayını ESR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Işınlanmamış siyah ve roybos çayları için g değeri 2.0043 ± 0.0010 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca iki sinyal tepesi arası uzaklığı (ΔH_{pp})= 1.00 ± 0.05 ve genişliği de 0.64 ± 0.05 mT olarak ölçmüşlerdir. Örneklerin gama ile ışınlandıktan sonra g değerinde ve çizgi genişliklerinde herhangi bir değişiklik

gözlenmezken, sinyal şiddetlerinde önemli bir artış gözlenmiştir. Roybos çayı 10 kGy ışılandıktan sonra elde edilen spektrumda ana ESR rezonans sinyalinin yanında zayıf sinyallerde gözlenmiştir. Işınlama sonrası gözlenen bu sinyallerin selüloz radikali kaynaklı olabileceği düşünülmüştür.

Tepe Çam ve Engin (2010) ESR spektroskopisi tekniğinin ışılanmış ve ışılanmamış adaçayını kesin olarak ayırt etmede kullanılabilirliğini test etme amacıyla yaptıkları çalışmada; adaçayının $g=2.0037$ 'de merkezlenmiş, asimetric singlet yapıda rezonans sinyalinin sağında ve solunda 3 mT değerinde yerleşmiş iki zayıf sinyal gözlemişlerdir. Işınlama öncesi elde edilen spektrumdaki merkezi sinyal; bitkilerde var olan polifenolik bileşiklerin oksidasyonu ile üretilen semikinon radikallerine atfedilmiştir. Işınlama sonrası g değerinde herhangi bir değişiklik olmazken sinyal şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Işınlama sonrası oda sıcaklığında bekletilen örneğin sinyal şiddetinde 33. gün sonunda %46 azalma oluşmuştur. Yaklaşık 9 ay sonra bile ESR spektroskopisi tekniği kullanılarak örneğin ESR sinyal şiddeti incelenince, ışılanmış adaçayının ışılanmamış olandan ayırt edilebilir olduğu belirlenmiştir.

Özsayın ve Polat (2011) yaptıkları bir çalışmada süt tozu örneğini ESR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Işılanmamış süt tozundan elde edilen spektrumda sinyal gözlenmemiştir. Gama ile ışınlama sonrası geniş, çözülmemiş, asimetric ve g değeri 2.0068 olan sinyal elde edilmiştir. Gama ile ışılanmış numunenin doz-cevap eğrisinin $[I=I_0+bD]$ lineer fonksiyonuna uyduğu belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı $r^2= 0.9982$ olarak hesaplanmıştır. Süt tozu örneğinin gama ile ışılanmasıyla elde edilen ESR spektrumu, yüksek nişasta içerikli gıdaların spektrumlarıyla benzerlik gösterdiği için; ışınlama sonrası oluşan radikal türlerinin yüksek ihtimalle süt tozunun içerisinde yer alan karbondihidratı kaynaklandığını ifade etmişlerdir. 1 kGy ışılanmış süt tozu örneğinin sinyal şiddeti 93 günde %49 oranında azalmıştır. Bu azalmanın büyük kısmı ilk 10 gün içerisinde gerçekleşmiştir. Oda sıcaklığında sinyal şiddeti sönümü çok hızlı olduğu için dozimetrik olarak kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Bercu ve ark. (2010) yaptıkları bir çalışmada bazı mantar türlerini ^{60}Co gama kaynağı ile ışılandıktan sonra elde ettikleri spektrumları EPR yöntemiyle incelemişlerdir. Işılanmamış mantarların tümünde zayıf şiddetli, asimetric, singlet yapıda sinyal elde etmişlerdir. Bu sinyalin çizgi genişliğinin 0.7 mT değerinde ve

lorentziyen olduğu bulunmuştur. A. *Bisporus* numunesi ışılandıktan sonra spektrumdaki g değerleri sırasıyla $g_1=1.9849\pm0.002$, $g_2=1.9941\pm0.002$, $g_3=1.9995\pm0.002$, $g_4=2.0024\pm0.002$, $g_5=2.0014\pm0.002$ olan beş çizgiye yarılmıştır.

Kırmızı maya örneği; Dulu ve ark. (2000) tarafından EPR spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. Işınlanmamış örneğin EPR spektrumu incelenince sinyalin; asimetrik, singlet yapıda ve dar olduğu belirlenmiştir. Sinyalin çizgi genişliğinin 0.72 ± 0.05 mT ve g değerinin 2.0043 ± 0.0004 olduğu ölçülmüştür. Işınlama sonrası sinyalin genişlediği ve bu sinyal üzerinde iki adet dar sinyaller gözlenmiştir. Ayrıca g değeri 2.0049 ± 0.0004 ve çizgi genişliği 0.54 ± 0.005 mT olarak hesaplanmıştır.

Aleksieva ve ark. (2009) domates numunesini EPR yöntemiyle incelemiştir. Işınlama öncesi domates numunesinin g değeri 2.0048 ± 0.0005 olan singlet yapıda EPR sinyali verdiği belirlenmiştir. Bu sinyale semikinon ya da lignin serbest radikallerinin sebep olabileceği daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir. Işınlama sonrası selüloz içeren yapılarda klasik olarak gözlenen 1:2:1 sinyal şiddetine sahip, zayıf triplet yapı gözlenmiştir.

Fattah (2002) yaptığı çalışmada kimyon örneğini EPR spektroskopisi yöntemiyle incelemiştir. Işınlanmamış kimyon örneğinin $g=2.0034$ değerinde sinyal verdiği gözlenmiştir. Sinyal şiddeti-absorplanan doz grafiği incelendiğinde sinyal şiddetinin radyasyon doz miktarına bağlı olarak gittikçe arttığı görülmektedir. Yaklaşık 25 kGy doz değerinde grafikte doygunluk belirlenmiştir. Işınlama sonrası sinyal şiddetindeki artış belirgin olarak spektrumlarda görülmektedir.

Polat ve Korkmaz Türkiye’de hasat edilmiş olan pirinç tohumunu EPR spektroskopisi yöntemiyle incelemiştir. Işınlanmamış örneğin ESR sinyali vermediği gözlenmiştir. Örneğin gama ile ışınlanmasının ardından elde edilen spektrum incelenince üç değişik radikal belirlenmiştir. Işınlanmış örnekten elde edilen spektrumlar ilk 72 saat içerisinde hızlıca sönüme uğrarken daha sonra sönüm hızı yavaşlamıştır.

Polat ve korkmaz (2003) toz yulaf numunesini EPR spektroskopisi yöntemiyle incelemiştir. Işınlanmamış örneğin EPR spektrumunda çizgi genişliği 0.8 ± 0.1 mT ve g değeri 2.0048 ± 0.0008 olan zayıf şiddetli bir sinyal elde etmişlerdir. 5 kGy ışınlanmış örneğin çizgi genişliğinde ve spektrum şeklinde bir değişiklik oluşmamıştır. 90 günlük periyotlarla radikalın sönüm eğrisi için spektrumlar incelenmiş, incelenme sonucunda

radikal sönüm hızının ilk aşamada hızlı, daha sonra 50 günlük süre sonunda hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür.

Bortolin ve ark. (2006) iki tür kırmızıbiber, karabiber ve keklik otu örneklerini EPR yöntemiyle incelemişlerdir. Örnekler ışınlanmadan alınan EPR spektrumlarında singlet yapıda ve g değeri 2.0041 olan sinyal elde edilmiştir. Işınlama sonrası karabiber örneğinde çizgi genişliği 6.05 mT olan selüloz kaynaklı iki tane sinyal belirgin şekilde görülmektedir. 30 kGy ışınlanmış karabiber ve keklikotunda merkezi sinyal genişliğinin 10 kat, kırmızıbiberde ise 2 kat arttığı belirlenmiştir.

Çam ve ark. (2012) Türkiye’de yetiştirilmiş defneyaprağı örneğini EPR yöntemiyle incelemişlerdir. Işınlanmamış numuneden zayıf, $\Delta H=0.89$ mT ve g değeri 2.0020 olan sinyal elde etmişlerdir. Ayrıca bu merkezi sinyalin 3 mT kadar sağında ve solunda iki adet sinyal gözlenmiştir. Örnek 10 kGy ışınlanınca sinyal şiddetindeki belirgin artış spektrumda açıkça görülmektedir. Ayrıca örneğin 10 kGy’e kadar elde edilen doz-cevap eğrisinde g değerinde ve çizgi genişliğinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Absorplanan doza bağlı ESR sinyal şiddeti grafiğinin değişimi için en uygun fonksiyonun $I=aD^b$ olduğu ve korelasyon katsayısının $r^2=0.9884$ olduğu hesaplanmıştır.

Maghraby ve ark. (2012) EPR spektroskopisi yöntemini kullanarak ceviz örneğini incelemişlerdir. Işınlanmamış ceviz kabuklarından elde edilen EPR spektrumlarında g değeri 2.0013 ± 0.0004 ve çizgi genişliği 0.87 mT olan singlet yapıda sinyal elde etmişlerdir. Örnek 10 kGy ışılandıktan sonra sinyal şiddetinde belirgin bir artış olmuş ve merkezi sinyalin sağında ve solunda iki adet sinyal gözlenmiştir. Ayrıca Maghraby ve arkadaşları çalışmalarında EPR tekniğinin ceviz örneğinin ışınlanıp ışınlanmadığını belirlemede basit ve hızlı bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Chawla ve ark. (1999) kemikli kuzu eti örneğini ESR yöntemiyle incelemişlerdir. Gama ile ışınlanmış örneğin $g_{\pm}=2.0022$ ve $g//=1.9976$ değerlerinde ESR sinyallerini elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu değerlerin Desroisiers ve Simic’in 1988 yılında ışınlanmış tavuk kemiği için elde ettikleri $g_{\pm}=2.0022$ ve $g//=1.9980$ değerleriyle uyumlu olduğunu ifade etmişlerdir.

Franco ve ark. (2004) karabiber numunesini EPR yöntemiyle incelemişlerdir. Işınlanmamış, 10 kGy, 30kGy ve 70 kGy ışınlanmış numunelerden elde edilen EPR spektrumları incelenmiş ve radyasyon dozu arttıkça sinyal şiddetinin de arttığı

gözlenmiştir. Numuneden termoliz ve radyoliz işlemlerinden elde edilen EPR spektrumlarında merkezi sinyalin her iki işlem sonucunda $g=2.0044$ değerinde olduğu böylece numunenin hangi işleme tabi tutulduğunun net olarak belirlenemediği ifade edilmiştir.

Kikuchi ve ark. (2010) mango örneğini ESR spektroskopisi yöntemiyle incelemişlerdir. Gama ile ışınlanmamış mango örneğindeki merkezi sinyalin çizgi genişliği 0.73 mT ve g değeri 2.0043 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca ışınlama öncesi Mn^{+2} iyonlarından kaynaklanan altılı sinyal yapısı $g=2.004$ değerinde merkezlenmiştir. Işınlama sonrası merkezi sinyalin her iki tarafında 2 tane sinyal gözlenmiştir. Merkezi sinyalin solundaki sinyalin g değeri 2.0187 ± 0.0003 ve çizgi genişliği 0.79 mT; sağındaki sinyalin g değeri ise 1.9827 ± 0.0003 ve çizgi genişliği 0.85 mT olarak hesaplanmıştır. Oluşan bu sinyaller ışınlama öncesi gözlenen Mn^{+2} iyonlarının sebep olduğu altılı yapıdaki sinyallerden bağımsız olduğu ifade edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 EPR Spektrometresi

Bir EPR spektrometresinin yapımı tasarlanırken spin geçişlerinin gözlemlendiği $h\nu = g\beta H$ rezonans şartı sağlanacak biçimde yapılmalıdır. Rezonans şartı ifadesinden de görüldüğü gibi değişkenler mikrodalga frekansı ve yerel manyetik alandır. Bu değişkenlerin birbirine uyumlu olması temel esastır. Deneysel çalışmayı en az hata ile yapabilmek için değişkenlerin hassas bir biçimde değiştirilmesi gerekir. Değişkenlerden manyetik alanın, hassas ve düzgün bir şekilde değiştirilmesi mümkün iken, mikrodalga frekansı teknik nedenlerden dolayı düzgün olarak sürekli bir biçimde değiştirmek zordur. Bu sebepten dolayı istenilen bir frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir klaystron ve hassas bir şekilde ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağı EPR spektrometresinde bulunmalıdır. Diğer değişkenler ise bu iki elemana göre oluşturulmalıdır. Bir EPR spektrometresi, geniş bir mikrodalga aralığına hitap edecek biçimde değil de, belirli bir band aralığında yapılması uygundur. Bu bantlar çizelge 3.1’de verilmiştir. Bunlar arasında S, X, ve Q bantlarında çalışan sürekli dalga EPR spektrometreleri en çok bilinen ve kullanılan cihazlardır. Q bandı üzerindeki frekanslarda değişken ve kararlı manyetik alan elde etmek mümkün olmadığından sürekli dalga spektrometreleri bu bantlarda üretilmemiştir. Fakat elektronik teknolojisindeki gelişmeler ve süper iletken mıknatısların yaygınlaşması ile üretilmeye başlanan puls spektrometreleri yüksek frekanslar da sağlayabilmektedir. W band spektrometreleri ticari olarak üretilirken yüksek alan spektrometreleri de laboratuarlarda yapılmakta ve kullanılmaktadır (Bozkurt 2008).

Çizelge 3.1 Farklı band aralıklarında çalışan EPR spektrometreleri

Band	S	X	K	Q	E	W	Birim
Frekans	3	9.5	24	35	70	95	GHz
Dalgaboyu	9	3	1.2	0.8	0.4	0.3	cm

Yüksek frekansta çalışan puls EPR cihazları iyi bir çözünürlük sağlamak yanında, puls ve fourier dönüşüm tekniğinin sunduğu tüm imkânlardan yararlanma fırsatını da vermiştir. Bu teknikle NMR’da kullanılan ve geliştirilen tüm 2 boyutlu (2D) ve 3

boyutlu (3D) spektroskopi tekniklerini EPR spektroskopisi ile de çalışmak mümkün olmuştur. Tıp alanında, MRI ve benzeri EPR görüntüleme spektrometreleri ile küçük boyutlu canlıların bazı özellikleri görüntülenebilmektedir (Salikhov 2005).

Deneysel çalışmalarda kullandığımız, OMÜ Fen Edebiyat Fakültesi EPR laboratuvarında bulunan **Varian Line Century Series E109** bir X bandı EPR spektrometresi olup blok diyagramı şekil 3.1 'de verilmiştir. **Spektrometre:** Mikrodalga ışıyım frekansını ve şiddetini ölçen, kontrol eden ve sabit frekansta mikrodalga üreten **kaynak sistemi**, numuneyi tutan ve numuneye gelen, geri dönen mikrodalga demeti kontrol eden **kılavuz ve kavite sistemi**, sinyali algılayan ve kaydeden **modülasyon ve detektasyon sistemi**, hassas ve homojen bir şekilde değişen **mıknatıs sistemi** ve **çıkış birimlerinden** meydana gelmektedir. Bunları kısaca açıklamak istersek:

3.1.1 Mıknatıs Sistemi

Kutupları arasında homojen, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan meydana getiren ve ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmıştır. Yüksek bir akım kaynağı ile bu bobinlere değiştirilebilen akım sağlanır. Bobinler bir güç kaynağı ile beslenmekte ve hall probu ile alan ölçülmektedir. Sinyal kaydedici olarak kullanılan potansiyometrik cihaz x- eksenı boyunca hareket ederken bir motora bağlanır ve bu motor aynı anda bir potansiyometreyi çevirerek alanın düzgün ve çizgisel olarak değişmesini sağlar.

3.1.2 Kaynak Sistemi

EPR spektrometresinde mikrodalga kaynağı olarak **klaystron** kullanılır. Klaystron dar bir frekans aralığında merkezlenmiş, düşük güçte mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Temel ilke, serbest elektronların bir potansiyel altında hızlandırılmasıyla mikrodalga bölgesinde bir hız modülasyonuna maruz kalmasıdır. Klaystronun frekansı çalışma modu aralığına ayarlanırsa, osiloskopta klaystronun çalışma modunda bir tepe gözlenir. Ayrıca kavite tarafından rezonans soğurmasından dolayı kavite rezonans frekansına karşılık gelen modun o bölgesinde keskin bir çukur oluşturulmalıdır. Kavitenin etkin hacminin mekanik olarak değiştirilmesi ile küçük bir frekans değiştirilebilir. Bu işlemde rezonans kavitesi, içine konulan örneğe göre az da

olsa değişebilen rezonans frekansı ile uyum içinde olması gerekir.

Mikrodalga frekansı çok yüksek olduğundan, yüzey etkisinden (skin effect) dolayı normal iletkenlerde soğurma nedeniyle kayıp oldukça fazladır. Bu yüzden mikrodalga iletim elemanı olarak **dalga kılavuzu** kullanılmaktadır. Dalga kılavuzları amaca uygun olarak değişik geometrik şekillerde yapılmaktadır.

Klaystrondan gelen mikrodalga'nın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnek ile etkileştikten sonra ayrı yoldan geri gelen mikrodalga'nın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlayan eleman olarak **Sihirli T** (Dalga döndürücü) kullanılır.

Klaystron tarafından beslenen sistemden mikrodalga geriye yansımaya uğruyorsa, klaystronun frekansında düzensizlikler oluşur. Bunu ortadan kaldırmak için spektrometrede ilerleme yönünde mikrodalgayı kolayca geçirebilen ve yansımayı engelleyen tek yönlü mikrodalga elemanı olarak **ferrit yalıtıcı** kullanılır. Bu elemanın yardımı ile klaystron, Sihirli T arasındaki bölgede geri yansımalarından kaynaklanan klaystron frekansındaki düzensizlikleri minimuma indirir.

EPR incelemeleri için değişik mikrodalga gücü gerektiğinden, bunu sağlamak için kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga soğutucu madde, istenilen derinlikte kılavuz sistemine daldırılarak mikrodalga'nın gücü zayıflatılabilir. Güç zayıflatması dB biriminde ölçülür. Klaystronun ürettiği mikrodalga gücünü P_k ve örnek üzerine gönderilen gücü P_δ ile gösterirsek, dB biriminde örneğe uygulanan güç, $dB = 10 \log \frac{P_k}{P_\delta}$ ile verilir.

3.1.3 Otomatik Frekans Kontrol Sistemi

Otomatik frekans kontrol sistemi, rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğunun gelen mikrodalga'nın frekansına çok duyarlı olmasından dolayı klaystronun sabit, kararlı ve belirli frekansta mikrodalga üretmesini sağlayan bir sistemdir. Klaystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygulanır ve mikrodalga'nın bu frekansta modüleli olmasına yol açar. Kristal dedektör çıkış akımından bir band geçiren süzgeç yardımı ile ayrılan bu sinyal, faz duyarlı dedektör (FDD) girişlerinden birine uygulanır. Sistem, girişe uygulanan esas otomatik frekans kontrol (OFK) sinyali ile dedektör çıkış sinyali arasındaki faz kaymasına orantılı bir de çıkış voltajı verir. Bu voltaj, klaystronun hızlandırma plakalarına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymaları öner. OFK sisteminin görevi, klaystronun frekansını numunenin kavite

rezonans frekansına kilitlemek ve rezonans frekansının değişimini engellemektir.

3.1.4 Kılavuz ve Kavite Sistemi

Spektrometrenin en önemli bölümü, örneğin konulduğu dikdörtgen prizması şeklindeki rezonans kavitesidir. Değişik amaçlar için kavitenin boyutları, şekli ve modları farklı seçilebilir. Kavite sistemi, durgun manyetik alana dik alternatif alan bulunduracak ve elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin minimum olduğu yere numunenin yerleştirilmesine izin verebilecek kavite moduna sahip olmalıdır. Ayrıca kavitede, örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve bunlarla birlikte ışınlama da yapılabilmelidir. Bu nedenle kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genleşme katsayısı küçük olmalıdır.

Dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan bir eleman olarak **iris** kullanılır. İris, manyetik alanın maksimum, elektrik alanın minimum olduğu yere yerleştirilen numune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılan iletken bir vidadır. Kılavuz olarak da adlandırılan bu vida, kılavuz-kavite arasındaki boşluğa gerektiği kadar daldırılarak empedans uyumu sağlanır ve böylece mikrodalganın enerjisi ayarlanır.

3.1.5 Modülasyon ve Deteksiyon Sistemi

Homojen durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan küçük genlikli alternatif manyetik alanı, kavitenin iki yanındaki küçük bobinlerle sağlanan 100 kHz'lik osilatörle beslenip manyetik alanı modüle eden bobinlerden oluşan sistem modülasyon sistemi olarak adlandırılır. Burada amaç, elektronik işlemler için gerekli olan alternatif bir sinyal elde etmek ve kavitede örnekle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansına modülesi olmasını sağlamaktır.

Kristal Dedektör; Üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren ve katkılanırılmış yarıiletkenlerden yapılan bir elemandır. Rezonans kavitesinden gelen mikrodalganın bir kısmı soğrulduktan sonra geriye kalan kısmı mikrodalga düzenleyicisi olarak kristal dedektör üzerine düşer. Dedektöre gelen mikrodalganın şiddeti Sıhırlı T'den kaviteye gelen mikrodalganın şiddetinden küçüktür. Eğer dedektör üzerine zamanla sabit sayıda foton düşüyorsa kristal dedektörde oluşan akım doğru akım, zamanla değişen sayıda foton düşüyor ise alternatif akım şeklinde olacaktır. Bununla birlikte mikodalga alan

modülasyonu ve OFK sinyali frekanslarda modüleli olduğundan çıkış akımı bu frekanslarda alternatif akım olur.

3.1.6 Çıkış Birimleri

Spektrumun çizildiği veya gözlemlendiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Kristal dedektörden çıkan 100 kHz'lik modüle edilmiş sinyal, ön yükselticiye girer ve sinyal yükseltilir. Ayrıca 100 kHz'lik FDD'nin bir ucuna buradan giriş verilir. Diğer ucuna da 100 kHz'lik osilatörün çıkışı verilir. FDD için seçilen uygun bir RC devresinde, kristal dedektörden yükseltilerek gelen sinyal ile 100 kHz'lik osilatörün sinyali karşılaştırılıp doğrultulur ve süzülür. Bu aşamadan sonra kaydediciye çıkış sinyali çizdirilir.

Rezonans kavitesinde numune, rezonans alan değeri etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılımına uygun değişir, fakat FDD'nin diğer giriş sinyalinin genliği sürekli sabittir. Bununla birlikte soğurma eğrisinin yükselen kenarında iki sinyal arasındaki faz farkı 0^0 iken alçalan kenarında faz farkı 10^0 olur. Sonuçta FDD çıkış dc voltajı soğurma eğrisinin aynısı olacaktır.

FDD'nin çalışması basit bir matematik modellemeye gösterilebilir. Örnek üzerindeki toplam manyetik alan,

$$H = H_0 + H_m(t) = H_0 + H_m \sin \omega t \quad (3.1)$$

biçiminde, durgun ve modülasyon alanının toplamıdır. Çizgi şekli fonksiyonu $Y(H)$ sıfır modülasyon alanı etrafında seriye açılırsa

$$Y(H) = Y(H_0) + \frac{dY(H)}{dH} \Big|_{H=H_0} \sin \omega t + \frac{H_m^2}{4} \frac{d^2Y(H)}{dH^2} \Big|_{H=H_0} (1 - \cos 2\omega t)$$

terimleri elde edilir. Gerçekte FDD çıkışı bu şekilde bir çok terimin toplamıdır. Eğer bir alçak frekans geçiren süzgeç ile sadece zamandan bağımsız olan birinci terim ayrılarak çıkış biriminde verilirse elde edilen spektrum $Y(H_0)$ fonksiyonunun kendisi yani soğurma eğrisi olacaktır. Eğer bir bant geçiren bir süzgeçle sadece ω 'ya bağlı ikinci terim ayrılıp çıkış birimine verilirse spektrum, birinci türev eğrisi olur. Eğer 2ω frekanslı üçüncü terim ayrılıp çıkış birimine verilirse spektrum, ikinci türev eğrisi olarak elde edilir.

3.1.7 Kazanç, Alan Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Gücü

Kazanç, modülasyon genliği ve mikrodalga gücü kontrollerinin birlikte

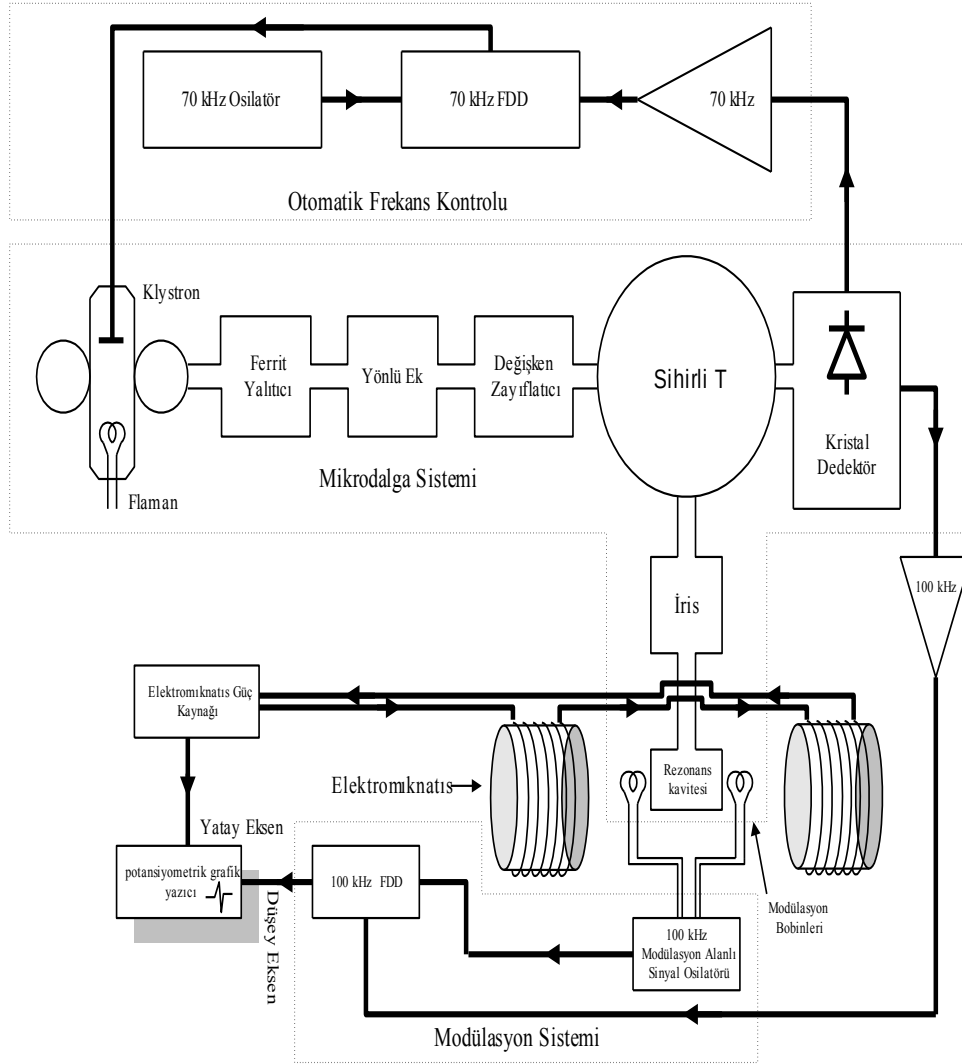
gruplandırılmasının sebebi, üçününde sinyal genliğini etkilemesidir. Bu kontrollerin üçü ya da herhangi biri sıfırlanırsa sinyal gözlenemez. Bunların her biri artırıldığında sinyal genliği de artar. Kazanç istenilen değerlere ayarlanabilir. Fakat, modülasyon genliğinin ayarı daha titizlikle yapılmalıdır. Modülasyon genliği arttığında EPR çizgileri önce yükseklikçe artar. Belli bir değerden sonra genişler ve spektrum bozulabilir. Modülasyon genliğini EPR çizgi genişliğinden küçük tutmak bu sorunu giderir. Herhangi bir sistemde durulma olayı mikrodalga enerjisinin soğurulmasının akabinde spinlerin tekrar eski haline veya taban durumuna dönmesi demektir. Eğer mikrodalga gücü çok büyük olursa, durulma spin sistemini tekrar eski durumuna döndüremeyecek ve doygunluğa ulaşmak için gerekli güç spin örgü durulma zamanı ile ilgilidir.

3.1.8 Tarama Zamanı ve Filtre Zaman Sabiti

Bu iki deneysel büyüklükteki uygun olmayan ayarlamalar, çizgi şeklinde benzer bozulmalar meydana getirir.

Tarama zamanı, DA manyetik alanını belirli bir tarama aralığında yavaşça değiştirmek için gerekli zamandır. 4 dakika ve 8 dakikalık taramalar hemen hemen aynı olur. Buna karşılık 0.5 dakikalık tarama, spektrumu önemli ölçüde bozar. Tarama zamanının kısalmasıyla meydana gelen bozulma, tarama zamanını sabit tutup, tarama aralığının artırılmasıyla da meydana gelebilir.

Filtreleme zaman sabiti arttırıldıkça spektrum, soğurma eğrisine yanaşır. Filtreleme zaman sabiti ayarlama da tercih edilen bir yol, zaman sabitini bir EPR çizgisini taramak için gerekli zamandan çok daha kısa tutmaktır.



Şekil 3.1 X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması

3.2 Örneklerin Hazırlanması

Tez çalışmamızın ilk kısmında kullandığımız toz halindeki antibiyotik özellikli üç ayrı ilaç hammaddesi kimyasal bileşik üreten firmalardan, Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü desteğiyle satın alınmıştır. Satın alındıktan sonra hiçbir işlem uygulanmayan örneklerin ışınlama işlemleri (0-20 kGy doz aralığında) Türkiye Atom Enerji Kurumunun (TAEK), Sarayköy tesislerinde ^{60}Co gama kaynağı kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmamızın ikinci kısmında kullandığımız zeytin örneklerinin çekirdekleri, etli kısımlarından ayrıldıktan sonra; jiletle tıraşlanıp zeytin çekirdekleri yumuşak dokudan iyice temizlenmiştir. Herhangi bir kimyasal işlem uygulanmayan zeytin çekirdekleri porselen havanda iyice dövülüp toz haline getirildikten sonra oda

sıcaklığında, üstü kapalı ve hava almayacak şekilde birgün bekletildikten sonra ilaç örneklerinde olduğu gibi Türkiye Atom Enerji Kurumunun (TAEK), Sarayköy tesislerinde ^{60}Co gama kaynağı kullanılarak oda sıcaklığında ışınlama işlemleri gerçekleştirildi.

3.3 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

EPR spektrometresi ile deney yapılırken, örneğin toz ya da tek kristal olmasına bakılır. Toz örnekler 4-5 mm çaplı kuartz tüp içerisine konularak spektrumları alınır (Bozkurt 2008).

Bu çalışmada kullanılan örnekler için mikrodalganın 2 ile 200 mW aralığında güç taraması yapıldı. Uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alan ve hızı seçilerek optimum şartlarda spektrumlar kaydedildi.

Spektrum alım işlemleri ekonomik sebeplerden dolayı üç ayrı yerde gerçekleştirildi. İlaç örneklerinin bütün spektrumları Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde bulunan Varian E-109 Line Century Series EPR spektrometresinde alınmıştır. Gıda örneklerimizin mikrodalga güç değişimleri ve ışınlanmamış gıdaların spektrum alım işlemleri Konya Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Q band spektrometresi kullanılarak elde edilirken; dozimetrik kısım için gerekli spektrumlar ise Türkiye Atom Enerji Kurumunda bulunan Bruker model EPR spektrometresi kullanıldı.

Spektrometrenin mikrodalga frekansındaki, kaymaların düzeltmeleri DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) radikalinin g değeri ($g = 2.0036$) referans alınarak düzeltildi.

Toz örneklerin bütün yönelimlerde merkezleri olması nedeniyle spektrum, bu yönelimlerin üst-üste gelmesi şeklinde olur. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve çizgi şekillerinden toz kristal spektrumlarının çözümü oluşturulur. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisi, durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri toz spektrumlarında çizgi şekilleri farklı şekillerde olabilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tezde yapılan deneysel çalışmalar iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda; antibiyotik özellikli olan üç ilaç hammaddesinin (sulfadimetoksin, kloramfenikol, pirazinkarboksamit) ışınlanmadan önce ve gama ile belli dozlarda ışılandıktan sonra elde edilen EPR spektrumları dozimetrik olarak incelenmiştir. Ayrıca gama ile ışınlanan örneklerin yaklaşık 260 gün boyunca belirli aralıklarla EPR spektrumları alınarak bu örneklerin sinyal şiddetlerinin sönüm grafikleri elde edilmiştir.

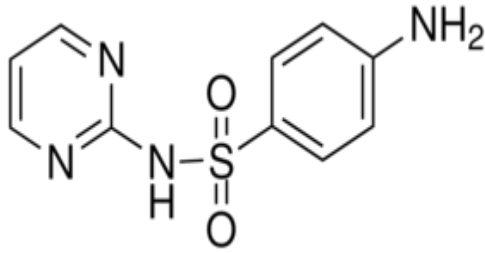
İkinci kısımda ise Türkiye’de 3 farklı bölgede (Marmara bölgesi, Ege bölgesi, Güneydoğuanadolu bölgesi) yetiştirilmiş 3 farklı zeytin türüne ait olan çekirdekler toz haline getirilip, ışınlamadan ve belirli dozlarda ışıladıktan sonra elde edilen EPR spektrumları yardımıyla toz zeytin çekirdeklerinin EPR sinyal şiddetlerinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi incelenmiştir. Yine toz zeytin çekirdeklerinde oluşan radyolitik ara ürünlerin 60 günlük süre içerisindeki sönüm özellikleri yorumlanmıştır.

4.1 İlaç Hammaddelerinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi

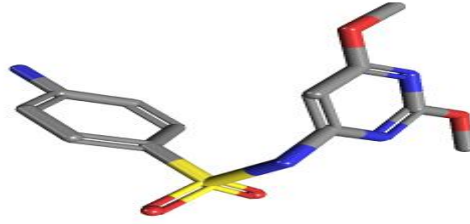
4.1.1 Sulfadimetoksin İlaç Hammaddesinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi

Kimyasal adı 4-amino-N-(2,6-dimetoksi-4-pirimidinil) benzensulfonamid, kapalı formülü $C_{12}H_{14}N_4O_4S$ ve molekül ağırlığı 310.32896 g/mol olan sulfadimetoksin toz kristalinin iki boyutlu ve üç boyutlu kimyasal yapıları çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Sulfonamidler; insanlarda bakteriyel enfeksiyonların tedavisi için kullanılan kemoterapötik ilaçlardır. Göz ve üriner enfeksiyonlarında kullanılmaktadırlar (Torre ve ark. 2003). Antibakteriyel özelliklerinden dolayı tıpta yaygın olarak kullanılan sulfonamidlerin metal kompleksleri, geniş yanıklarda enfeksiyonların kontrolü içinde tercih edilmektedirler (Ulusoy ve ark. 1998). Sulfadimetoksin birçok türün koksidiyoz tedavisi için yaygın olarak kullanılan bir sulfonamiddir (Song ve ark. 2012).

Çizelge 4.1 Sulfadimetoksin örneğinin kimyasal yapısı, kapalı formülü, molekül ağırlığı ve kimyasal yapısı

Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin 2 Boyutlu Kimyasal Yapısı



Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin 3 Boyutlu Kimyasal Yapısı

Kapalı Formülü	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S
Molekül Ağırlığı	310,32896 g/mol
Kimyasal Adı	4-Amino-N-(2,6-dimetoksi-4-pirimidinil) benzensulfonamid

4.1.1.1 Işınlanmamış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin EPR Spektrumu

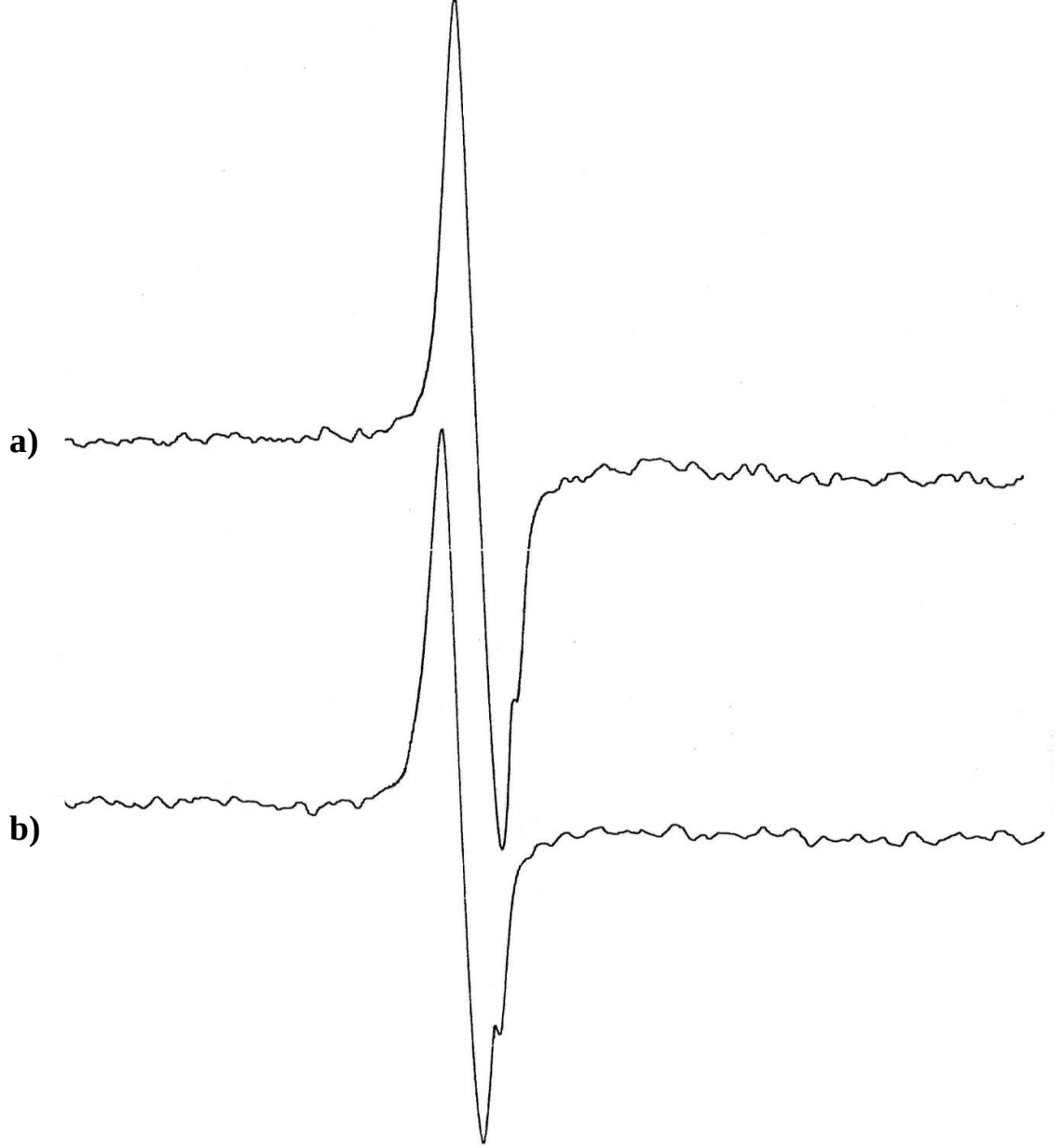
Işınlanmamış sulfadimetoksin örneğinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarında herhangi bir sinyal gözlenmemiştir. Aynı şekilde kapalı ortamda yine oda sıcaklığında uzun süre bekletilen örneğin EPR sinyali vermediği belirlenmiştir.

4.1.1.2 Gama ile Işınlanmış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin EPR Spektrumu

Işınlanmamış sulfadimetoksin örneğinde herhangi bir EPR sinyali gözlenmezken, 1 kGy doz değerinde gama ile ışınlanmış örnekte bile kararlı EPR spektrumu elde edilmiştir. 0-15 kGy doz aralığında gama ile ışınlanan sulfadimetoksin örneğinde ışınlama dozuna bağlı olarak sinyal şiddeti de artan, geniş bir merkezi rezonans çizgisine sahip EPR spektrumu elde edilmiştir.

Oda sıcaklığında 15 kGy ışınlanmış toz halindeki sulfadimetoksin örneğinin 3.3 mT değerinde bir manyetik alan bölgesine yayılmış olan EPR spektrumunun literatürle uyumlu olan g değeri, $g=2.0022$ olarak hesaplanmıştır [(Köseoğlu ve ark. 2003), (Calderon ve ark. 2009)]. Artan radyasyon dozunun oda sıcaklığında alınan EPR spektrum şeklinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı, ayrıca g değerini de değiştirmedeği belirlenmiştir. Işınlama dozu 15 kGy'e yaklaştıkça spektrumdaki rezonans tepesinin daha da belirginleştiği görülmektedir. Örneğe ait farklı dozlarda alınmış EPR spektrumları şekil 4.1'de verilmiştir.

Işınlanmamış örnekte herhangi bir EPR sinyalinin gözlenmemesi, aksine ışınlanan örnekte belirgin sinyallerin elde edilmesi; ışınlamanın sulfadimetoksin örneğinde eşlenmemiş elektronlar oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca örneğe uygulanan radyasyon doz miktarındaki artışın EPR spektrum sinyalinin tepeden tepeye olan uzaklığını artırması örnekte ışınlama sonrasında oluşan radikal sayısında da artış olduğunu ortaya koymaktadır.



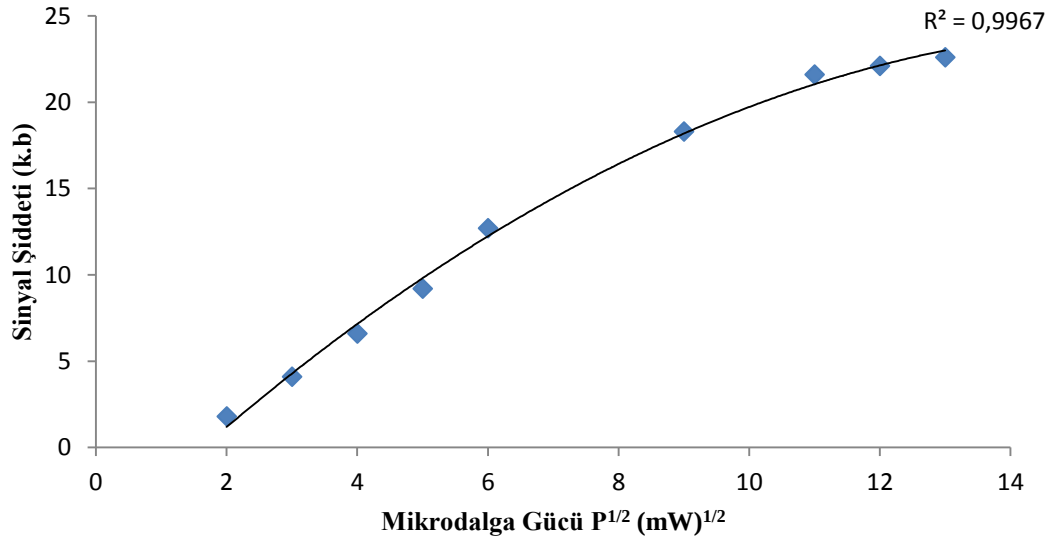
Şekil 4.1 a) 15 kGy doz değerinde ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu
b) 5 kGy doz değerinde ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu

4.1.1.3 Gama ile Işınlanmış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı

İlk olarak güç saturasyonunu engellemek için gama ile ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinin oda sıcaklığında, 4-180 mW güç aralığında sinyal şiddetinin mikrodalga gücün kareköküne bağlı değişim grafiği elde edildi. Şekil 4.2 incelendiğinde eğrinin düşük mikrodalga güç bölgesinde doğrusal bir gelişim gösterdiği daha sonra doğrusal olmadığı görülmektedir. Çizelge 4.2’de sulfadimetoksin örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga güçlerinin kareköküne bağlı deneysel sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.2 Sulfadimetoksin örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı değerleri

Mikrodalga Gücü $P^{1/2}(\text{mW})^{1/2}$	2	3	4	5	6	9	11	12	13
Sinyal Şiddeti (k.b)	1.8	4.1	6.6	9.2	12.7	18.3	21.6	22.1	22.6

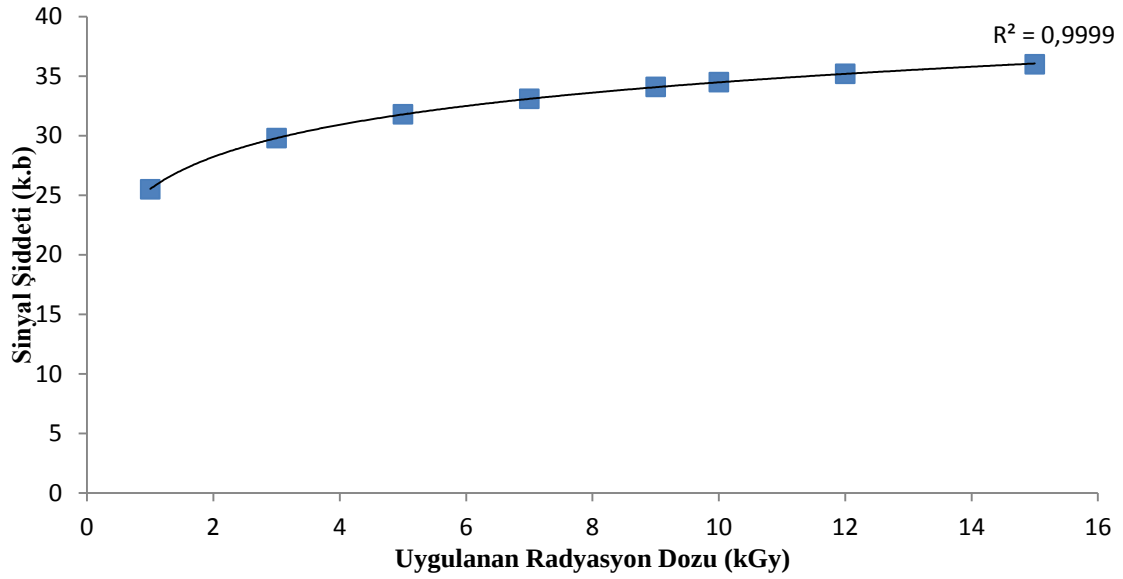


Şekil 4.2 20 kGy Işınlanmış sulfadimetoksin örneğinin mikrodalga güç değişim grafiği

4.1.1.4 Gama ile Işınlanmış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi

Sulfadimetoksin örneğinin doz-cevap eğrisini elde etmek için 1, 3, 5, 7, 9, 10, 12 ve 15 kGy doz değerlerinde gama ile ışınlanmış örnekler kullanıldı. Elde edilen EPR spektrumlarında uygulanan radyasyon dozu arttıkça sinyalin şeklinde ve g değerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken sinyal şiddetinde belirgin bir artış gerçekleşmiştir.

Elde edilen spektrumlardan merkezi sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı grafiği şekil 4.3'te gösterilmiştir. Grafikte gösterilen kareler deneysel sonuçları göstermektedir. Elde edilen grafikte eğrinin orjinden geçmesi için hiçbir zorlama yapılmamıştır. Ayrıca bir malzemenin dozimetrik olarak kullanılabilmesi için gerekli şartlardan biride doz-cevap eğrisinin çizgisel olmasıdır. Sulfadimetoksin örneği için elde edilen grafik çizgisel olmadığı için iyi bir dozimetrik malzeme olamayacağı söylenebilir.



Şekil 4.3 Işınlanmış sulfadimetoksin örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi

Doz belirlemede, doz-cevap eğrisini tanımlayan matematiksel ifadenin seçimi oldukça önemlidir. Bu seçim için tek bir analitik yöntem bulunmamaktadır. Sulfadimetoksin örneği için elde edilen deneysel sonuçlara en yakın matematiksel fonksiyonlar belirlenmeye çalışıldı. Örneğin doz-cevap eğrisinin; üs, polinom ve logaritmik fonksiyonlarla oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Çizelge 4.3'te bu üç fonksiyona ait değerler verilmiştir. Çizelge incelendiğinde elde edilen eğrinin en iyi uyumu $I=a\ln(D)+b$ logaritmik fonksiyonuyla gösterdiği belirlenmiştir. Burada; I örneğin EPR spektrumundan ölçülen sinyal şiddetini, D örneğe uygulanan radyasyon doz miktarını belirtmektedir. Ayrıca R^2 'nin seçilen fonksiyonlar için en küçük değerinin 0.9757 olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 Işınlanmış sulfadimetoksinin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları

$I=a\ln(D)+b$	$a=3.8926$ $b=25.519$	$R^2=0.9999$
$I=cD^f$	$c=25.717$ $f=0.1275$	$R^2=0.9968$
$I=-gD^2+hD+j$	$g=0.0583$ $h=1.6001$ $j=24.718$	$R^2=0.9757$

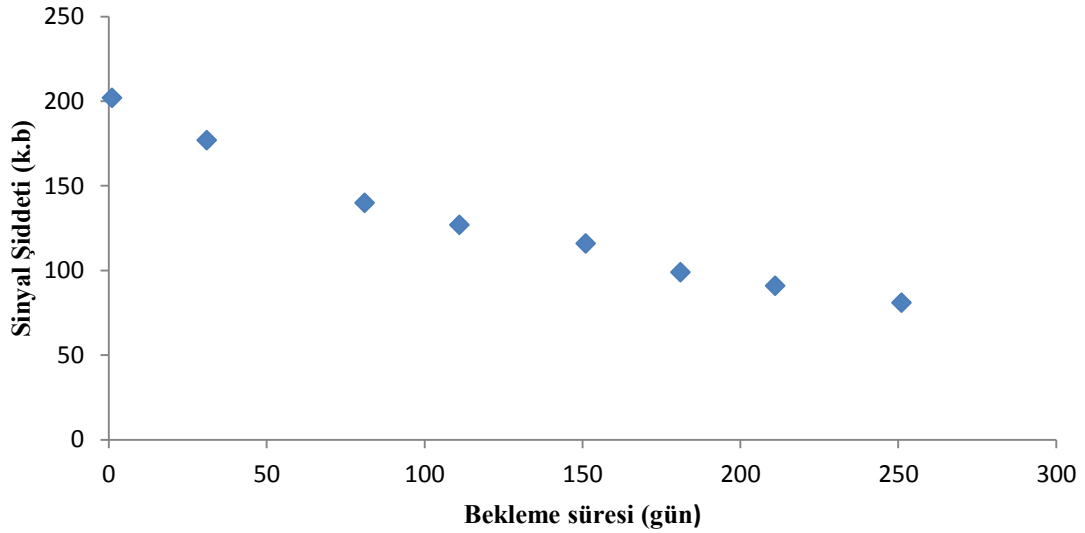
4.1.1.5 Gama ile Işınlanmış Sulfadimetoksin Toz Kristallerinin Sönüm

Bulguları

Işınlanmış ilaçlarda ışınlamaya bağlı olarak elde edilen sinyalin, örneğin raf ömrü boyunca test edilebilir olması gerekmektedir (Basly ve ark. 1998). Sulfadimetoksin örneğinin gama ile ışınlanmasının ardından; 260 günlük süreç içerisinde belirli aralıklarla, oda sıcaklığında EPR spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumlarda sinyalin şeklinde ve g değerinde belirgin bir değişiklik gözlenmezken, sinyalin şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Bu süreç boyunca örnek; karanlık bir ortamda, hava almayacak bir şekilde ve oda sıcaklığında muhafaza edildi.

Yukarıda belirtildiği gibi saklanan, gama ile 15 kGy ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinde oluşan serbest radikallerin zaman içerisindeki sönümü belirlenmeye çalışıldı. Şekil 4.4'te ışınlanmış örneğin sinyal şiddetinin 260 gün içerisindeki değişim eğrisi

gösterilmiştir. Şekilde kare ile gösterilen veriler deneysel sonuçları göstermektedir. 150. günün sonunda ışınlama sonucu oluşan serbest radikallerde %57'lik; 250 günün sonunda ise %60'lık kayıp gerçekleşmiştir. Bu veriler; sulfadimetoksin örneğinin 250 günün sonunda bile; EPR spektroskopisi yöntemi kullanıldığında ışınlanıp ışınlanmadığının tespit edilebildiğini göstermektedir.

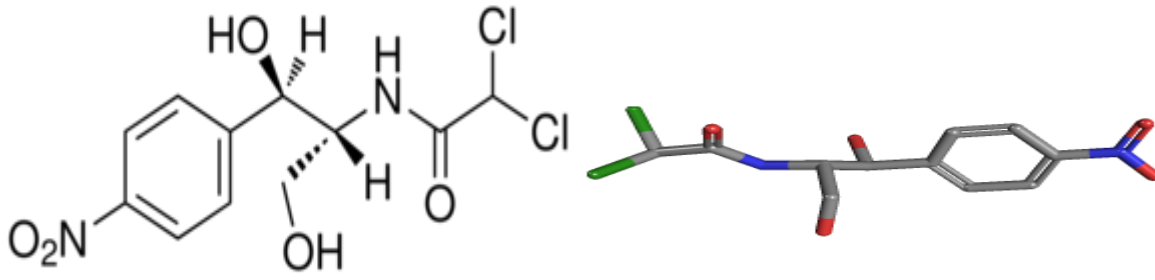


Şekil 4.4 Gama ile 15 kGy ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi

4.1.2 Kloramfenikol İlaç Hammaddesinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi

Kloramfenikol; tifo, dizanteri ve oküler bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan geniş spektrumlu bir antibiyotiktir (Bhaskar ve ark.2004). Kloramfenikol kendi antibiyotik aktivitesi için kritik olan anormal dikloroasetil grup taşıyan halojenli doğal bir üründür (Podzelinska ve ark.2010). Bir antibiyotik olan kloramfenikol, ribozomun peptidil transferaz bölgesine bağlanarak protein sentezini inhibe eder (Johansson ve ark. 2005).

Kimyasal adı D-(-)-treo-2,2-Dikloro-N-[β-hidroksi-α-(hidroksimetil)-β-(4-nitrofenil)etil]asetamid, moleül ağırlığı 323.12938 g/mol ve kapalı formülü $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$ olan kloramfenikol örneğinin kimyasal yapıları çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 Kloramfenikol örneğinin kimyasal yapısı, kapalı formülü, molekül ağırlığı ve kimyasal adı

Kloramfenikol Toz Kristallerinin 2 Boyutlu Kimyasal Yapısı

Kloramfenikol Toz Kristallerinin 3 Boyutlu Kimyasal Yapısı

Kapalı Formülü	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$
Molekül Ağırlığı	323.12938 g/mol
Kimyasal Adı	D-(-)-treo-2,2-Dikloro-N-[β-hidroksi-α-(hidroksimetil)-β-(4-nitrofenil) etil] asetamid

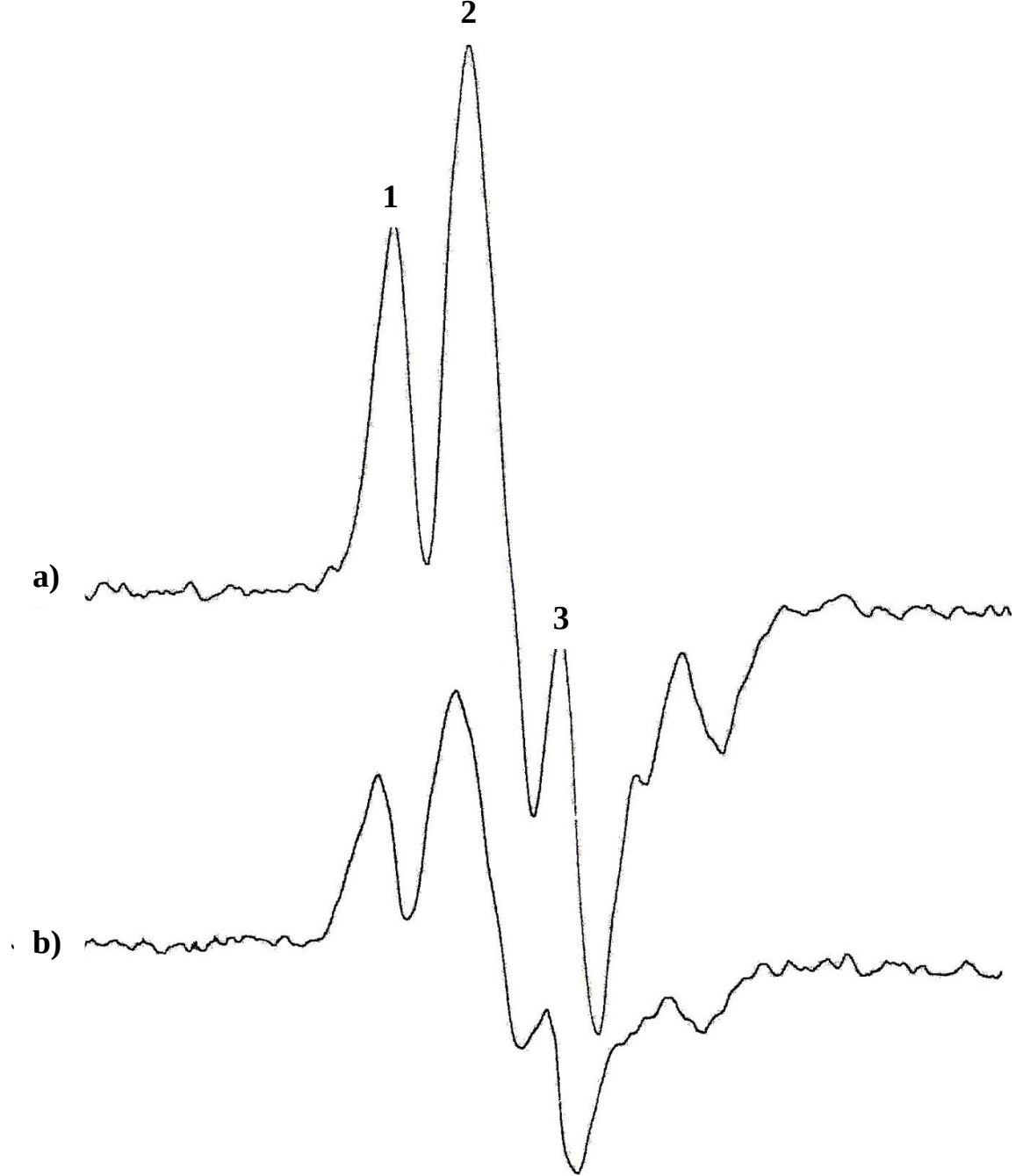
4.1.2.1 Işınlanmamış Kloramfenikol Toz Kristallerinin EPR Spektrumu

Işınlanmamış kloramfenikol örneğinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarında herhangi bir EPR sinyali gözlenmemiştir. Aynı şekilde kapalı ortamda yine oda sıcaklığında uzun süre bekletilen örneğin EPR sinyali vermediği belirlenmiştir.

4.1.2.2 Gama ile Işınlanmış Kloramfenikol Toz Kristallerinin EPR Spektrumu

Katı haldeki toz kloramfenikol ilaç hammaddesi 1 kGy doz değerinden başlanılarak 20 kGy doz değerine kadar gama ile ışılandıktan sonra oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. 1 kGy doz değerinde ışınlanan örnekte zayıf EPR sinyali elde edilirken ışınlama dozu arttıkça spektrumda kararlı rezonans tepeleri belirgin hale gelmiştir. Bu rezonans tepeleri 1.sinyal, 2.sinyal ve 3. sinyal olarak etiketlenmiştir. Işınlanmayan örnekte herhangi bir EPR sinyali gözlenmezken ışınlanan örnekte artan ışınlama dozuna bağlı olarak EPR sinyal şiddetlerinde gerçekleşen artış, örnekte ışınlamanın ardından radyolitik ara ürünlerin oluştuğunu ve bu ara ürünlerin sayısında ışınlama dozuna bağlı olarak artış olduğunu göstermektedir. Kloramfenikol örneğine ait farklı radyasyon dozlarında alınan EPR spektrumları şekil 4.5'te verilmiştir. Gama kaynağı ile 10 kGy ışınlanan kloramfenikol örneğinin oda sıcaklığında alınan EPR

spektrumu 8.8 mT genişliğinde olup, g değeri 2.0093 olarak hesaplanmıştır [(Basly ve ark. 1999), (Gibella ve ark. 2010)].



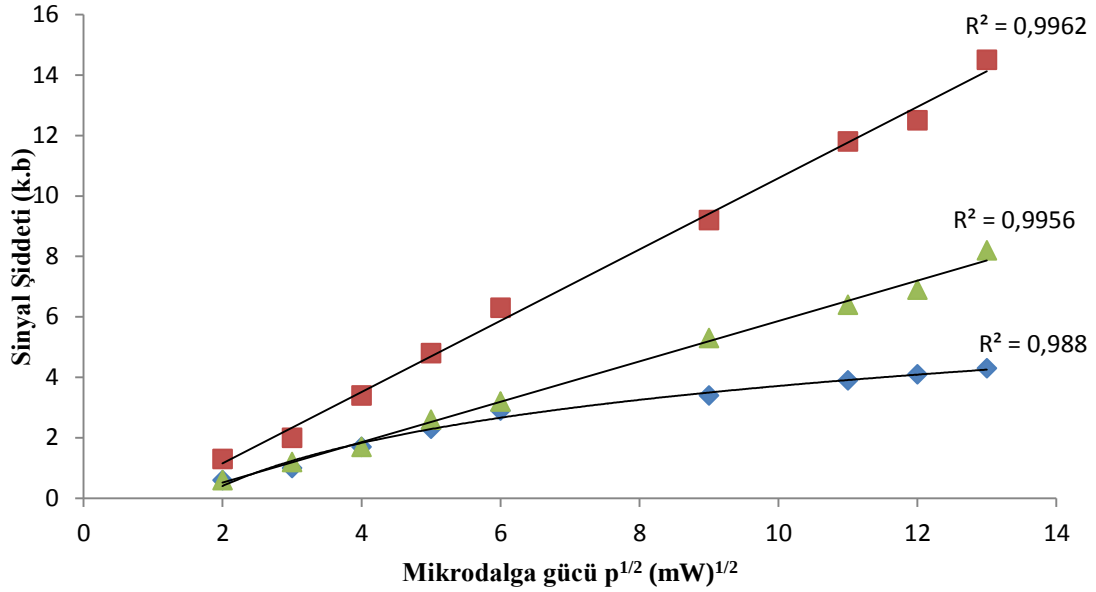
Şekil 4.5 a) 15 kGy doz değerinde ışınlanmış kloramfenikol örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu
b) 5 kGy doz değerinde ışınlanmış kloramfenikol örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu

4.1.2.3 Gama ile Işınlanmış Kloramfenikol Toz Kristallerinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı

Işınlanmamış örnekte herhangi bir EPR sinyalinin gözlenmemesi bunun yanısıra ışınlanmış örneklerde kararlı EPR sinyallerinin elde edilmesi, örnekte ışınlamaya bağlı olarak serbest radikal oluştuğunu göstermektedir. Spektrumun oluşmasına sebep olan bu radikallerin artan mikrodalga gücüne bağlı olarak farklı davranış göstermeleri örnekte farklı radikaller oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. Bu bağlamda 20 kGy ışınlanmış örneğin farklı mikrodalga güçlerinde oda sıcaklığında alınan spektrumların sinyal şiddetlerine bağlı grafiği şekil 4.6’da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde 1 ile etiketlenen sinyalden elde edilen eğrinin logaritmik gelişim gösterdiği fakat 2 ve 3 ile etiketlenen eğrilerin doğrusal gelişim gösterdiği görülmektedir. Bu veriler bize ışınlamanın ardından kloramfenikol örneğinde en az farklı iki türde radikal oluştuğunu göstermektedir. Çizelge 4.5’te kloramfenikol örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı bazı deneysel sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kloramfenikol örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı değerleri

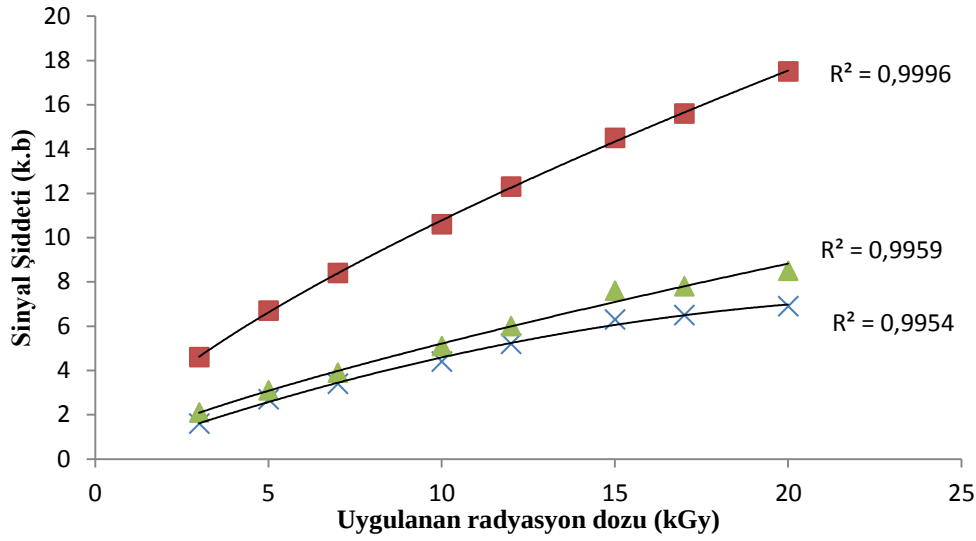
Mikrodalga Gücü $P^{1/2}$ (mW)	Sinyal 1	Sinyal 2	Sinyal 3
2	0.6	1.3	0.6
3	1	2	1.2
4	1.7	3.4	1.7
5	2.3	4.8	2.6
6	2.9	6.3	3.2
9	3.4	9.2	5.3
11	3.9	11.8	6.4
12	4.1	12.5	6.9
13	4.3	14.5	8.2



Şekil 4.6 20 kGy doz değerinde ışınlanmış kloramfenikol örneğinin mikrodalga güç değişim grafiği

4.1.2.4 Gama ile Işınlanmış Kloramfenikol Toz Kristallerinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi

1 kGy değerinde gama ile ışınlanmış örnekten zayıf bir EPR sinyali elde edildiği için kloramfenikol örneğinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı sinyal şiddeti grafiği çizilirken 3, 5, 7, 10, 12, 15, 17 ve 20 kGy değerinde ışınlanmış örneklerden elde edilen EPR sinyal şiddetleri grafiğe aktarıldı. Örneğe uygulanan radyasyon dozu 1 kGy iken basit singlet yapıda bir rezonans tepesi gözlenirken, 3 kGy'den itibaren üç rezonans tepesi gözlenmiştir. Uygulanan radyasyon dozu 3 kGy'den 20 kGy'e çıkınca örneğin EPR spektrum şeklinde ve g değerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken üç rezonans tepesinin sinyal şiddetlerinde belirgin artış gözlenmiştir. Şekil 4.7'de ışınlanmış kloramfenikol örneğinin farklı radyasyon dozlarına karşılık elde edilen grafiği çizilmiştir. Grafikteki kare, üçgen ve çarpı işaretleri deneysel sonuçları göstermektedir. Ayrıca eğrinin sıfırdan geçmesi için hiçbir zorlama yapılmamıştır. Çarpı ile gösterilen veriler 1. sinyale ait, kare ile gösterilen veriler 2. sinyale ait, üçgen ile gösterilen veriler ise üçüncü sinyale ait deneysel sonuçları göstermektedir.



Şekil 4.7 Işınlanmış kloramfenikol örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi

DeneySEL sonuçlara en yakın matematikSEL eğriler elde edilerek doz tahmini yapılabilir. Bunun için tek bir analitik yöntem yoktur. Kloramfenikol örneğinde her üç rezonans tepesi için elde edilen deneySEL sonuçlara en yakın matematikSEL fonksiyonlar çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Işınlanmış kloramfenikolün doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları

		1. sinyal	2. sinyal	3. sinyal
$I=aD+b$	a	0.3184	0.531	0.3910
	b	1.0830	2.8972	1.1628
		$R^2=0.9694$	$R^2=0.9941$	$R^2=0.9836$
$I=-cD^2+fD+g$	c	0.0109	0.0114	0.0080
	f	0.5662	1.0133	0.5721
	g	0.0164	1.7772	0.3832
		$R^2=0.9954$	$R^2=0.9994$	$R^2=0.9930$
$I=hD^j$	h	0.7328	2.1372	0.9084
	j	0.7758	0.7028	0.7590
		$R^2=0.9894$	$R^2=0.9996$	$R^2=0.9959$
$I=k\ln(D)^{-m}$	k	2.9304	6.7963	
	m	1.9605	3.9983	
		$R^2=0.9795$	$R^2=0.9658$	

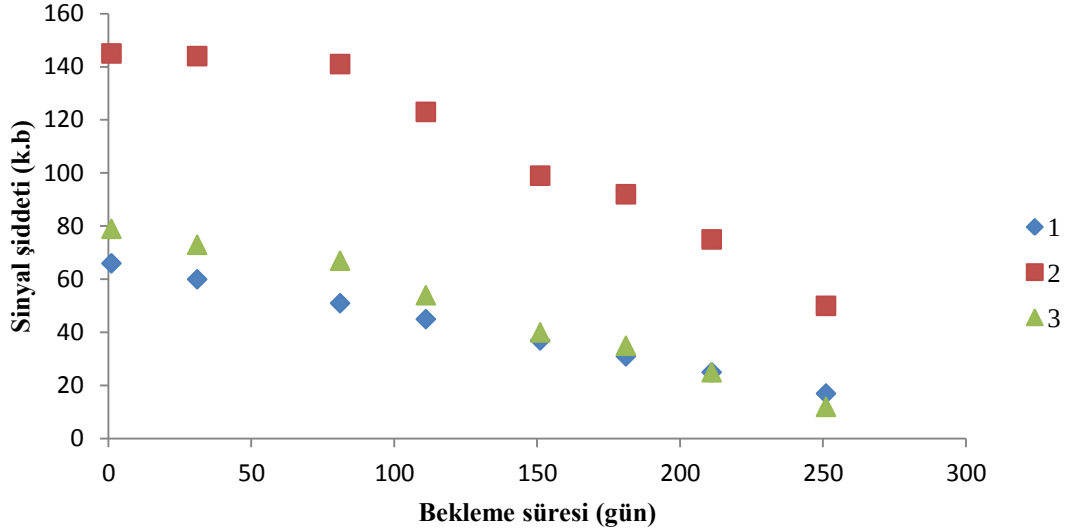
Burada; I örneğin EPR spektrumundan ölçülen sinyal şiddetini, D örneğe uygulanan radyasyon doz miktarını belirtmektedir. Garfik incelendiğinde rezonans tepelerinin uygulanan radyasyon doz miktarına bağlı farklı gelişim gösterdikleri ayrıca çizelgede de görüldüğü gibi rezonans tepelerinin artan radyasyon dozuyla elde edilen deneysel sonuçlara uyumlu olan matematiksel fonksiyonların da birbirlerinden farklı oldukları görülmektedir. Bu sonuçlar dikkate alındığında; ışınlamanın ardından örnekte oluşan radikallerin farklı türden oldukları söylenebilir. Birinci rezonans tepesinin sırasıyla doğrusal, logaritmik, polinom ve üs fonksiyonlarıyla uyumlu olduğu ve R^2 'nin en küçük değerinin 0.9694 olduğu hesaplanmıştır. İkinci rezonans tepesinin ise doğrusal, polinom, üs ve logaritmik fonksiyonlarıyla uyumlu olduğu ve $R^2=0.9996$ değerle, $I=hd^j$ fonksiyonuyla en iyi uyumu gösterdiği belirlenmiştir. Aynı şekilde üçüncü rezonans tepesinin sırasıyla doğrusal, polinom ve üs fonksiyonlarıyla oldukça uyumlu olduğu ve R^2 'nin en küçük değerinin 0.9836 olduğu elde edilmiştir.

4.1.2.5 Gama ile Işınlanmış Kloramfenikol Toz Kristallerinin Sönüm

Bulguları

Gama ile 15 kGy ışınlanan kloramfenikol örneğinde oluşan radikallerin zaman içerisindeki kararlılıkları; 260 günlük süreç içerisinde farklı zamanlarda, oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarındaki sinyal şiddetindeki azalma dikkate alınarak incelendi. Örneğin gama ile ışınlamasının ardından bekleme süresi boyunca sinyal şiddetlerinde azalma gözlenirken, spektrumun şeklinde ve g değerinde genel olarak bir değişiklik olmamıştır. Şekil 4.8'de ışınlama sonrası elde edilen sinyallerde zaman içerisinde gerçekleşen azalma grafiğe aktarılmıştır. Çarpı ile gösterilen veriler 1. sinyale ait, kare ile gösterilen veriler 2. sinyale ait, üçgen ile gösterilen veriler ise üçüncü sinyale ait deneysel sonuçları göstermektedir. 1. ve 3. sinyallerin sönüm eğrilerinin 2. sinyale göre daha doğrusal oldukları belirlenmiştir. 2 nolu sinyalde ilk 80 günlük süre içerisinde %3'lük bir azalma meydana gelirken; 1 ve 3 nolu sinyallerde bu azalma sırasıyla %23 ve %15 olarak hesaplanmıştır. Işınlamanın ardından 150. günün sonunda alınan spektrumlar yardımıyla yapılan hesaplamalarda ise 1, 2 ve 3 nolu sinyallerin; ışınlama sonrası kaydedilen spektrumlardaki sinyal şiddetlerinin sırasıyla %56, %68 ve %51'ini korudukları belirlenmiştir. Işınlanmış ilaçlarda ışınlamaya bağlı olarak elde edilen sinyalin, örneğin raf ömrü boyunca test edilebilir olması gerekmektedir (Basly ve

ark.1998). Kloramfenikol örneğinin 260 günün sonunda alınan spektrumunda her üç sinyalin zayıfta olsa kaydedilebilir olması; 260 günün sonunda bile; EPR spektrometresi yöntemi kullanılarak, ışınlanmış kloramfenikol örneğinin ışınlanmamış olandan ayırt edilebildiğini göstermektedir.



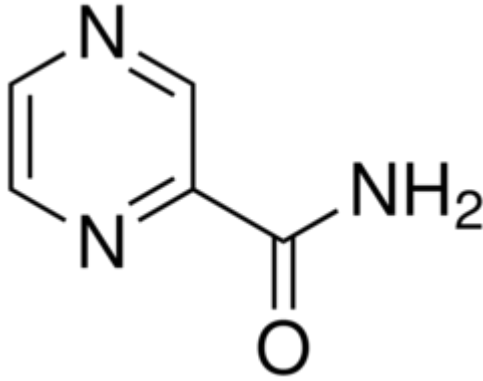
Şekil 4.8 Gama ile 15 kGy ışınlanmış kloramfenikol örneğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi

4.1.3 Pirazinkarboksamit İlaç Hammaddesinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi

Kimyasal adı pirazinamid, moleül ağırlığı 123.1127 g/mol ve kapalı formülü $C_5H_5N_3O$ olan pirazinkarboksamit örneğinin kimyasal yapıları çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Suda az çözünen, beyaz renkli, kristal toz halindeki pyrazinkarboksamit tüberküloz hastalığına karşı tedavi edici olarak kullanılmaktadır (Daileymed 2013). Ayrıca pirazin sınıfına ait olan pyrazinkarboksamit tüberküloz hastalığının tedavi süresini 9-12 aydan 6 aya kadar düşürebilmektedir (Chis ve ark. 2005). Pyrazinkarboksamit ve kompleksleri antimikobakteriyel özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Akyuz 2003).

Çizelge 4.7 Pirazinkarboksamit örneğinin kimyasal yapısı, kapalı formülü, molekül ağırlığı ve kimyasal adı



Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin 2 Boyutlu Kimyasal Yapısı

Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin 3 Boyutlu Kimyasal Yapısı

Kapalı Formülü
Molekül Ağırlığı
Kimyasal Adı

$C_5H_5N_3O$
123.1127 g/mol
Pirazinamid

4.1.3.1 Işınlanmamış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin EPR

Spektrumu

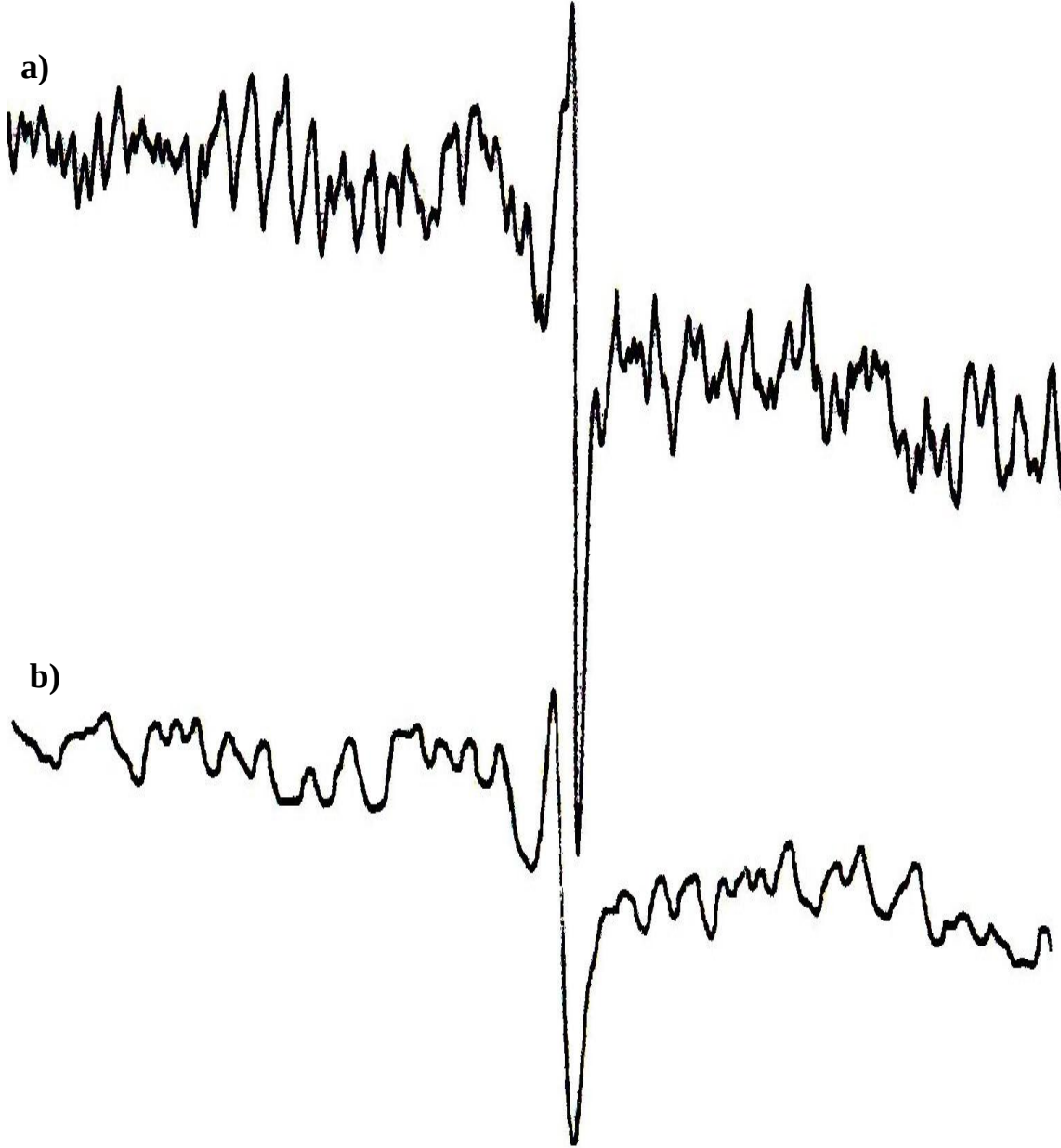
Işınlanmamış pirazinkarboksamit örneğinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumlarında herhangi bir EPR sinyali gözlenmemiştir. Aynı şekilde kapalı ortamda yine oda sıcaklığında uzun süre bekletilen örneğin EPR sinyali vermediği belirlenmiştir.

4.1.3.2 Gama ile Işınlanmış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin EPR

Spektrumu

0-15 kGy doz aralığında belirli dozlarda gama ile ışınlanan pirazinkarboksamit toz örneğinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumları incelendi. 1 kGy dozdan başlayarak yapılan ışınlamanın ardından alınan EPR spektrumlarında, baskın merkezi singlet yapıdaki sinyalin tepeden tepeye olan uzaklığının artan radyasyon dozuna bağlı olarak artış gösterdiği belirlendi. Bu durum; örnek tarafından soğrulan radyasyon miktarının örnekte eşlenmemiş elektronlar oluşturduğunu; ayrıca örnek tarafından soğrulan radyasyon miktarındaki artışın örnekte oluşan eşlenmemiş elektron sayısında artışa sebep olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda 5 kGy ve 15 kGy doz değerlerinde ışınlanmış örneklerden elde edilen EPR spektrumları şekil 4.9'da gösterilmiştir. 10 kGy ışınlanan örneğin oda sıcaklığında elde edilen EPR spektrumunun 1.4 mT genişliğinde

bir alana yayıldığı ve spektrum g değeri 2,0003 olarak hesaplanmıştır [(Slifkin ve Suleyman 1977), (Köseoğlu ve ark. 2003)].



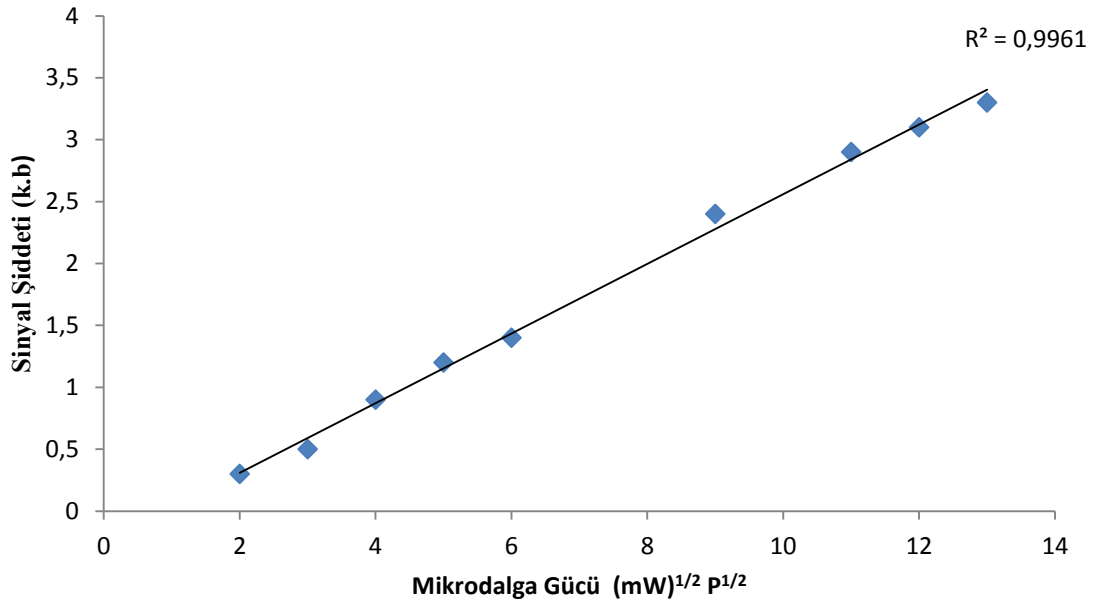
Şekil 4.9 a) 15 kGy doz değerinde ışınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu
b) 5 kGy doz değerinde ışınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin oda sıcaklığında alınmış EPR spektrumu

4.1.3.3 Gama ile Işınlanmış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı

Spektrumun sinyal şiddetinin ve şeklinin uygulanan mikrodalga gücüne bağlı olarak değişimi incelenirken mikrodalga saturasyonundan uzak durmak oldukça önemlidir. Bu sebeple öncelikle 20 kGy ışınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin EPR sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı grafiği elde edildi. Şekil 4.10'da verilen grafik incelendiğinde eğrinin doğrusal bir gelişim kaydettiği ayrıca sinyal şiddetinin 180 mW değerinde bile doygunluğa ulaşmadığı görülmektedir. Çizelge 4.8'de pirazinkarboksamit örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı bazı deneysel sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.8 Pirazinkarboksamit örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücünün kareköküne bağlı değerleri

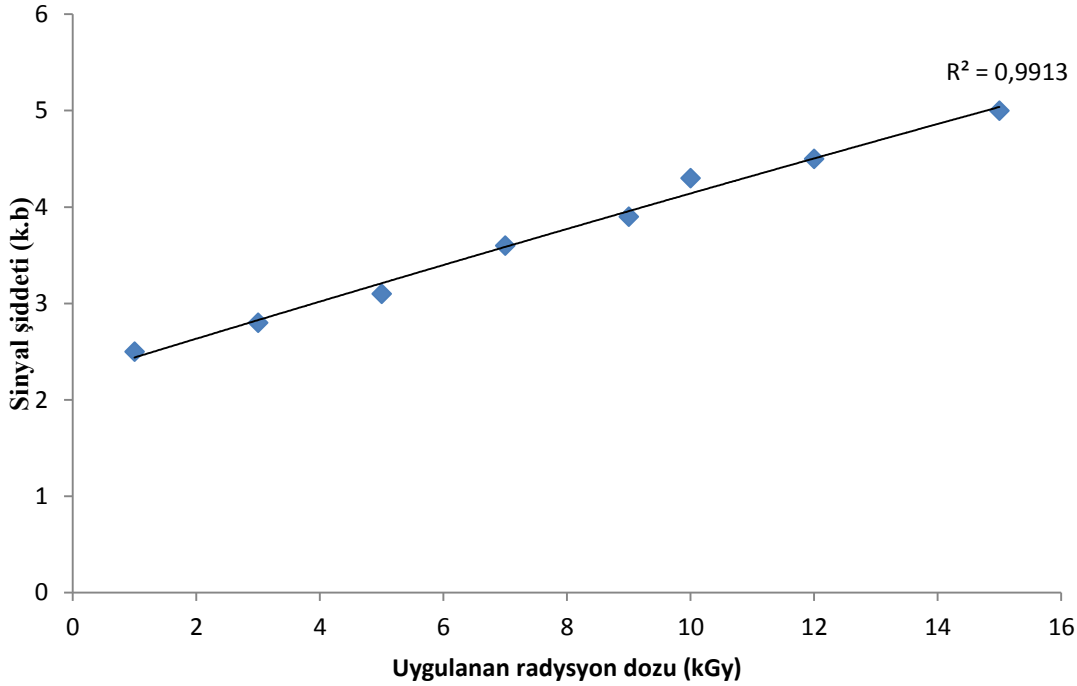
Mikrodalga Gücü $P^{1/2}(\text{mW})^{1/2}$	2	3	4	5	6	9	11	12	13
Sinyal Şiddeti (k.b)	0.3	0.5	0.9	1.2	1.4	2.4	2.9	3.1	3.3



Şekil 4.10 20 kGy Işınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin mikrodalga güç değişim grafiği

4.1.3.4 Gama ile Işınlanmış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi

Gama ile ışınlanmış örneklerde sinyal şiddeti ile uygulanan radyasyon dozu arasındaki ilişki, örneğin absorpladığı dozu tayin etmede kullanılabilmektedir (Basly ve ark. 1998). Burada önemli olan örneğin deneysel sonuçlarından elde edilen doz-cevap eğrisini tanımlayan en yakın matematiksel denklemi bulmak ve bu denklemdeki parametreleri hesaplamaktır. Deneysel sonuçlara en uygun fonksiyonları belirlemek için tek bir matematiksel yöntem yoktur. Bu bağlamda örneğimizi 1 kGy doz değerinden başlayarak 15 kGy'e kadar belirli dozlarda (1 kGy, 3 kGy, 5 kGy, 7 kGy, 9 kGy, 10 kGy, 12 kGy, 15 kGy) gama ile ışınlayıp elde ettiğimiz EPR spektrumlarından oluşturduğumuz doz-cevap eğrisi şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Işınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi

Şekil 4.11'de kare ile gösterilen değerler deneysel sonuçları göstermektedir. Deneysel sonuçlara en yakın matematiksel fonksiyonlar denendi. Örneğin doz-cevap eğrisinin doğrusal, üstel ve polinom fonksiyonlarıyla oldukça uyumlu olduğu saptandı. Deneysel sonuçların en iyi uymu $R^2=0.9913$ değeriyle $I=-gD^2+hD+j$ polinom fonksiyonuyla gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca deneysel sonuçların doğrusal

fonksiyonla olan uyumunda korelasyon katsayısı 0.9910 olarak hesaplanmıştır. Bir malzemenin dozimetrik olarak kullanılabilmesi için gerekli şartlardan biride doz-cevap eğrisinin çizgisel olmasıdır. Bu bağlamda örneğimizin dozimetrik malzeme olarak kullanılabileceği söylenebilir. İfade edilen fonksiyonlarda I örneğin EPR spektrumundan ölçülen sinyal şiddetini, D örneğe uygulanan radyasyon doz miktarını belirtmektedir Burada dikkat edilmesi gereken durum, eğrinin orjinden geçmesi için hiçbir zorlamanın yapılmamış olmasıdır. R^2 'nin en küçük değerinin 0.9813 olduğu çizelge 4.9'da görülmektedir.

Örneğe uygulanan radyasyon dozu artmasına rağmen, örneğin g değerinde ve EPR spektrum şeklinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak şekil 4.11'de gösterildiği gibi örneğin absorbe ettiği radyasyon miktarı arttıkça elde edilen EPR sinyal şiddetinde belirgin bir artış görülmektedir.

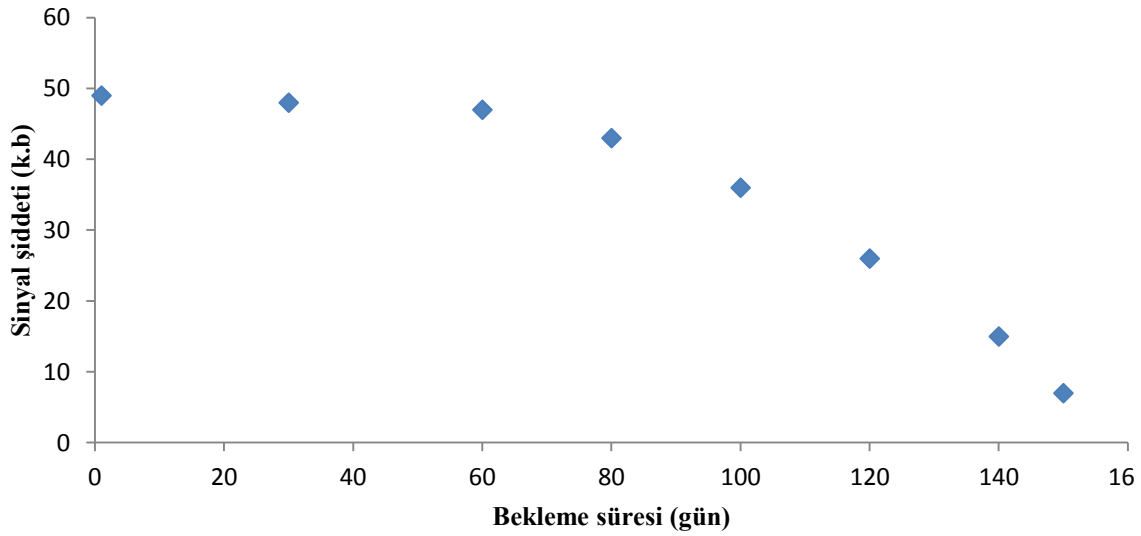
Çizelge 4.9 Işınlanmış pirazinkarboksamidin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları

$I=aD+b$	$a=0.1858$ $b=2.2723$	$R^2=0.9910$
$I=-gD^2+hD+j$	$g=0.0007$ $h=0.1966$ $j=2.2432$	$R^2=0.9913$
$I=k e^{mD}$	$k=2.4297$ $m=0.0514$	$R^2=0.9813$

4.1.3.5 Gama ile Işınlanmış Pirazinkarboksamit Toz Kristallerinin Sönüm Bulguları

Pirazinkarboksamit toz kristalleri 15 kGy ışılandıktan sonra; karanlık bir ortamda, oda sıcaklığında ve hava almayacak şekilde muhafaza edilerek belirli aralıklarla EPR spektrumları kaydedildi. Şekil 4.12'de örneğin gama ile ışınlanmasının ardından 150 günlük süre zarfında elde edilen spektrumlarından hesap edilen merkezi sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi görülmektedir. Şekilde kare ile gösterilen veriler deneysel sonuçları göstermektedir. Bu süreç boyunca EPR spektrumları incelendiğinde örneğin sinyal şeklinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Aynı zamanda yapılan g ölçümlerinde, bu sürede önemli bir değişikliğin gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Şekil incelendiğinde, ışınlamanın ardından, örneğin sinyal şiddetinin sönüm hızının ilk üç ay içerisinde yavaş olduğu ancak sonraki süreçte sinyal şiddetindeki azalışın daha hızlı olduğu görülmektedir. 80. gün sonunda kaydedilen EPR spektrumlarında merkezi sinyal şiddetinin ışınlamanın hemen ardından kaydedilen EPR spektrumundaki sinyale göre % 12 azaldığı hesaplanmıştır. Ayrıca 150. gün sonunda ise sinyal şiddetinin ancak % 14'ü gözlenmektedir. Pirazinkarboksamit örneğinin 250 gün sonunda alınan EPR spektrumunda ise herhangi bir EPR sinyali gözlenmemiştir.



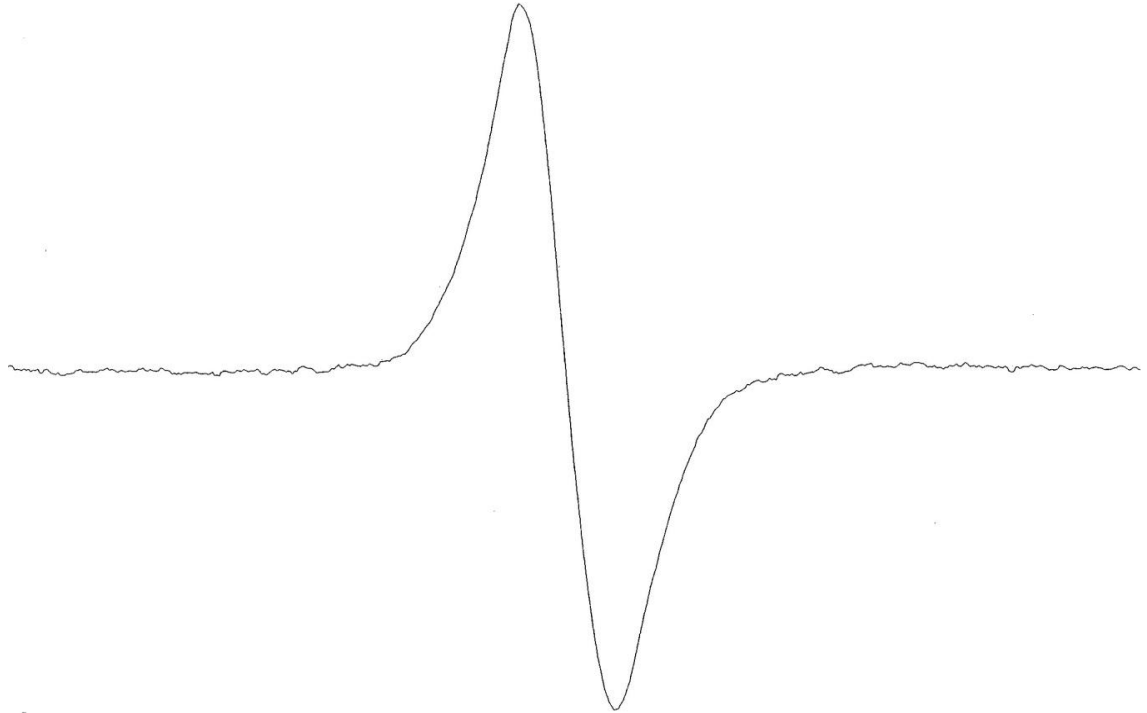
Şekil 4.12 Gama ile 15 kGy ışınlanmış pirazinkarboksamit örneğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi

4.2 Zeytin Çekirdeklerinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi

4.2.1 Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi

4.2.1.1 Işınlanmamış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin EPR Spektrumu

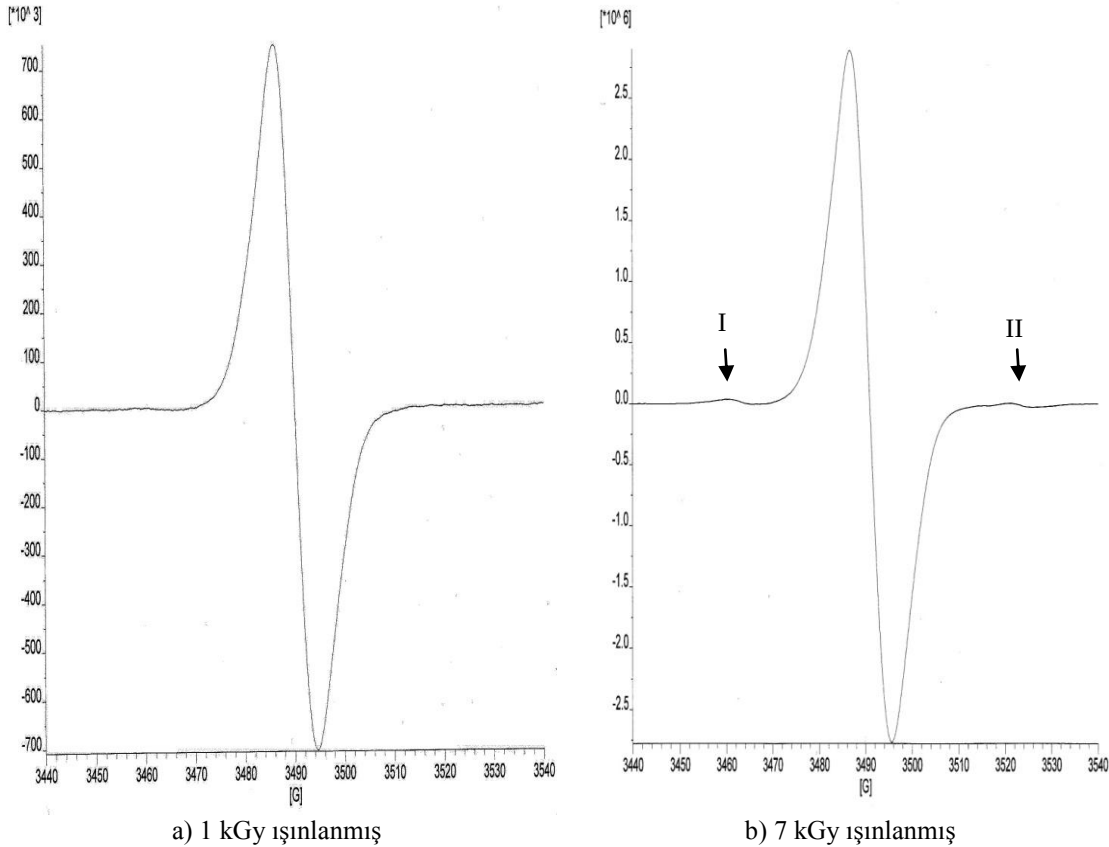
Işınlama öncesi örnekte serbest radikal bulunup bulunmadığını belirlemek amacıyla toz haline getirilmiş siyah zeytin (SZ) çekirdeklerinin bir gün sonra oda sıcaklığında EPR spektrumu alındı. Işınlanmamış SZ örneğinin EPR spektrumu şekil 4.13'te gösterilmiştir. Elde edilen EPR spektrumunda aşırı ince yapı parametreleri belirli olmayan simetrik yapıda tek bir rezonans sinyali gözlenmektedir. Gıdalarla ilgili literatür incelendiğinde ışınlama öncesi var olan bu sinyallerin; bitkilerde polifenol oksidasyonu sonucu oluşan semikinon radikallerine atfedildiği görülmektedir [(Ahn ve ark. 2013), (Raffi ve ark. 1989), (Scewartz ve ark. 1972), (Aleksieva ve ark. (2011))]. SZ örneği gama ile ışılandıktan sonra sinyalin iki tepe noktası arasındaki uzaklığın gittikçe arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.13 Işınlanmamış toz siyah zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu

4.2.1.2 Gama ile Işınlanmış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin EPR spektrumu

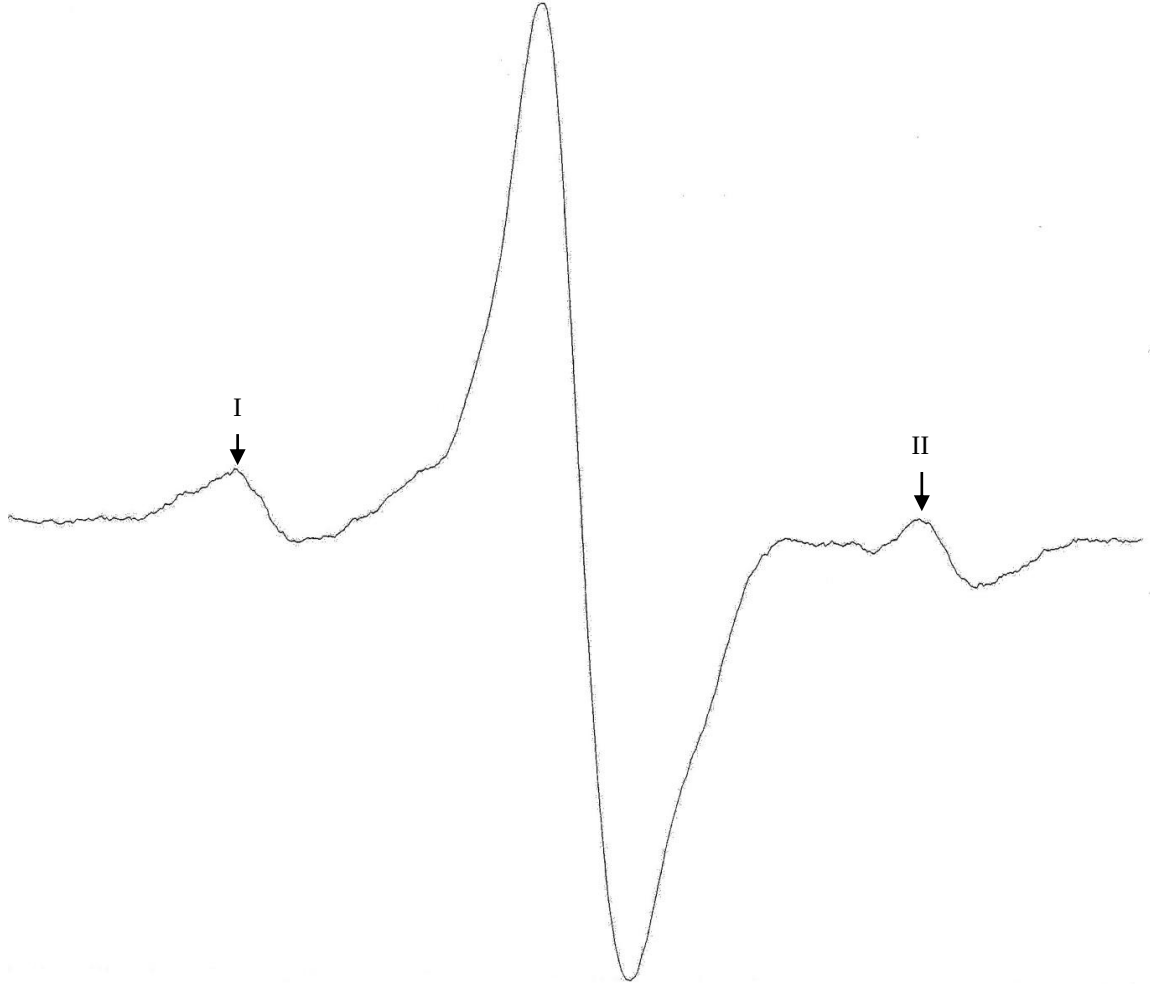
Işınlanmamış SZ örneğinden singlet yapıda EPR spektrumunun elde edilmesinin ardından, yine toz halindeki örneklerimizi belirli dozlarda 10 kGy'e kadar gama ile ışınladıktan sonra EPR spektrumlarını elde ettik. Oda sıcaklığında alınmış olan bu EPR spektrumlarından 1 kGy ve 7 kGy ışınlanmış olanlar şekil 4.14'te gösterilmiştir. Aşırı ince yapı yarılmaları gözlenmeyen bu spektrumların; merkezi sinyalinin iki tepe noktası arasındaki uzaklığı, uygulanan radyasyon dozuna bağlı olarak gittikçe artmıştır. Ancak spektrumun şeklinde ve g değerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Ayrıca şekil 4.14 incelendiğinde 1 kGy ışınlanan örnekten elde edilen spektrumda yalnızca merkezi sinyal gözlenirken; ışınlama dozu 7 kGy olunca merkezdeki rezonans sinyalinin solunda I ile, sağında ise II ile etiketlenen uydu pikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.14 Gama ile farklı dozlarda ışınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumları

Şekil 4.15'te 10 kGy ışınlanmış ve yaklaşık 3.2 mT genişliğindeki bir alana yayılmış SZ örneğinin EPR spektrumu verilmiştir. 7 kGy ışınlanıp elde edilen

spektrumda görülen uydu pikleri, örneğin 10 kGy ışınlanmasının ardından daha belirgin hale gelmiştir. 10 kGy ışınlanmış SZ örneğinde merkezi sinyalin solunda I ile etiketlenen uydu pikinin g değeri 2,0262; sağında II ile etiketlenen uydu pikinin g değeri ise 1,9894 olarak hesaplanmıştır.

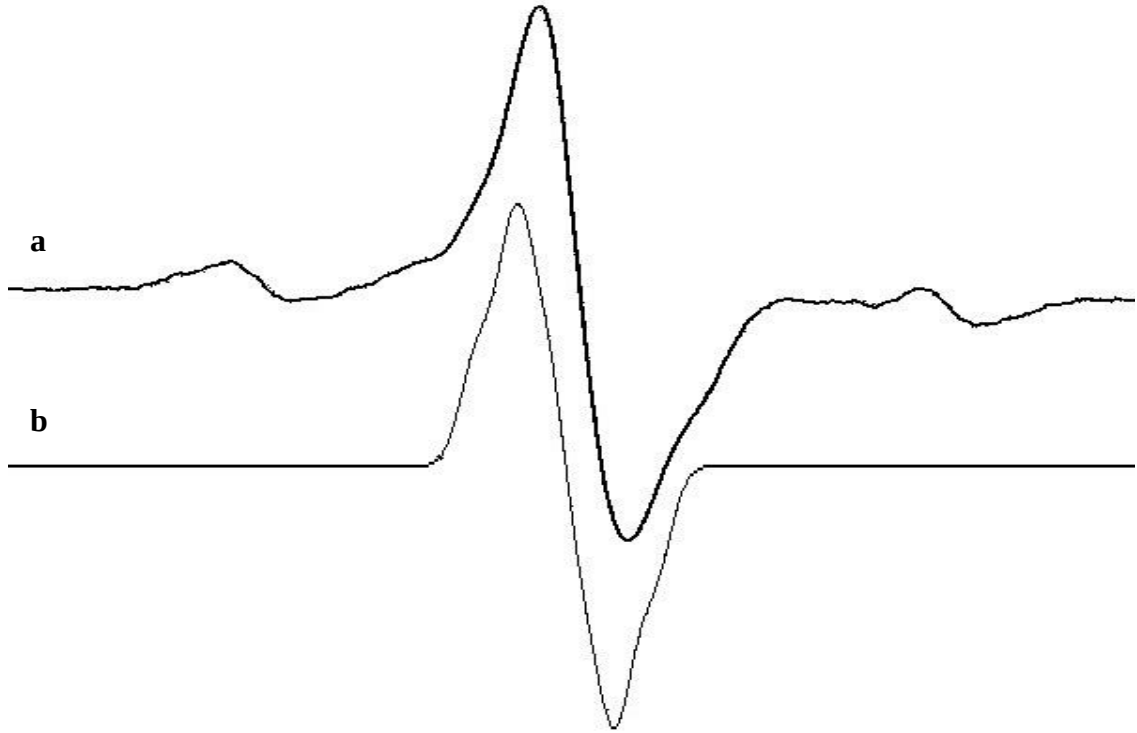


Şekil 4.15 Gama ile 10 kGy ışınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu

İşinlanılmış gıdalarda merkezi sinyalin sağında ve solunda yer alan bu uydu pikleri selüloz kaynaklı radikallere atfedilmektedir [(Maloney ve ark. 1992), (Tepe Çam ve Engin 2010), (Bortolin ve ark. 2006)]. Kimyasal formülü $(C_6H_{15}O_5)_n$ şeklinde gösterilen bir polisakkarit olan selüloz molekülünün ışınlama sonucu yapısında oluşan selüloz radikali şekil 4.16’da gösterilmiştir (Kameya ve ark. 2013).

Kameya ve ark. (2013) selüloz içeren örneklerde ışınlama sonucu gözlenen triplet yapıdaki EPR spektrumunun C₍₆₎ karbon atomuna bağlı özdeş iki hidrojen atomunun C₍₅₎ karbon atomunda bulunan serbest elektronla etkileşmesi sonucu oluştuğunu; ışınlama sonucunda C₍₅₎ karbon atomundaki bağın kırıldığını ve selüloz halkasında serbest radikal oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ek olarak EN 1787, (2000) Avrupa standardı referans alındığında merkezi sinyalin sağında ve solunda gözlenen bu uydu pikleri o örneğin ışınlanmış olduğunun bir kanıtı olarak gösterilebilir (Paksu 2013).

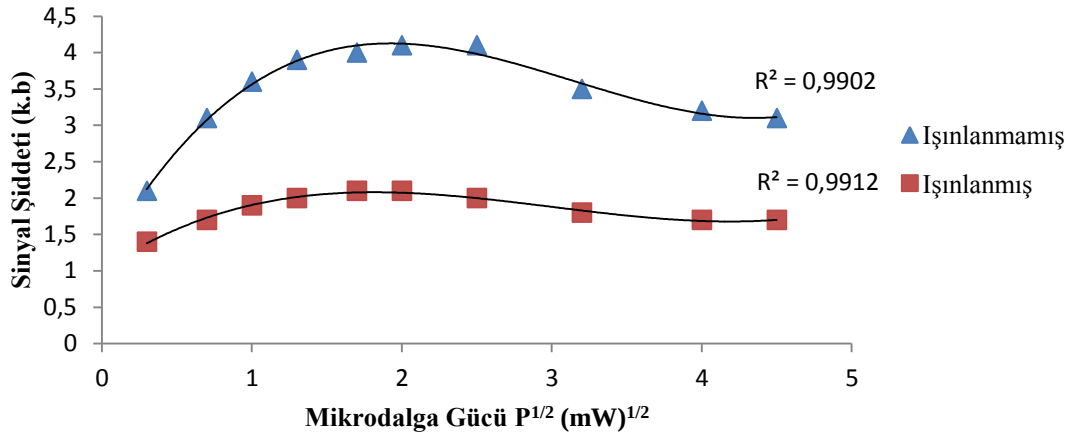
72



Şekil 4.17 a) Gama ile 10 kGy ışınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu
b) Toz siyah zeytin çekirdeğinin simülasyon spektrumu

4.2.1.3 Gama ile Işınlanmış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı

Işınlanmamış ve gama ile 10 kGy ışınlanmış SZ örneğinin oda sıcaklığında elde edilen EPR spektrumlarının; sinyal şiddetlerinin 0.1-20 mW aralığındaki mikrodalga güç bölgesindeki değişimleri kaydedilerek, ışınlanmamış ve ışınlanmış SZ örneğindeki radikallerin orjinlerinin farklı olup olmadığı araştırıldı. Işınlanmamış ve 10 kGy ışınlanmış SZ örneğine ait EPR spektrumunun şeklinde 20 mW güç değerinde bile önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Şekil 4.18’de ışınlanmamış ve ışınlanmış SZ örneğine ait sinyal şiddetinin mikrodalga gücün kareköküne bağlı değişimleri aynı grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.18 Işınlanmamış ve 10 kGy doz değerinde ışınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin mikrodalga güç değişim grafiği

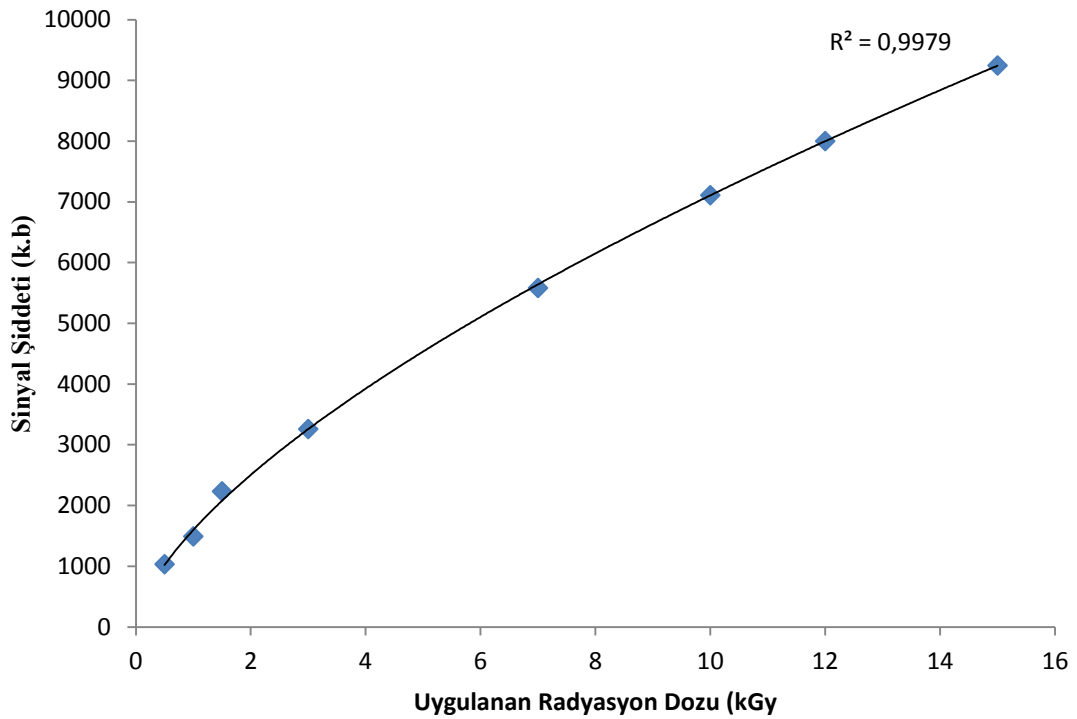
Yukarıdaki şekilde üçgen ve kare ile gösterilen veriler deneysel sonuçları göstermektedirler. Deneysel sonuçlara en yakın matematiksel eğriler elde edilmiş olup; korelasyon katsayısı ışınlanamamış SZ için 0.9902, ışınlamış SZ örneği için 0.9912 olarak hesaplanmıştır. Grafikteki eğriler incelendiğinde ışınlanamamış SZ örneği için mikrodalga güç saturasyonu yaklaşık olarak 3 mW değerinde başlarken; 10 kGy doz değerinde gama ile ışınlamış SZ örneğinde ise saturasyon yaklaşık olarak 4 mW değerinde başlamıştır. Ayrıca grafikteki eğrilerin birbirlerinden farklı gelişim gösterdikleri görülmektedir. Tüm bu veriler; ışınlanamamış ve gama ile ışınlamış SZ örneğinde bulunan radikallerin orjinlerinin birbirlerinden farklı olduğunu göstermektedir.

4.2.1.4 Gama ile Işınlanmış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin Sinyal

Şiddetinin Radyasyonla Değişimi

SZ örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuyla değişimini incelemek için SZ örneğini 0.5, 1, 1.5, 3, 7, 10, 12 ve 15 kGy dozlarında gama ile ışınlayıp oda sıcaklığında EPR spektrumları kaydedildi. Şekil 4.19'da merkezi rezonans sinyal şiddetinin, uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi gösterilmiştir. Şekilde kare ile gösterilen veriler deneysel sonuçları göstermektedir. Işınlama dozu arttıkça sinyal şiddetinin de arttığı görülmektedir.

Doz-cevap eğrisi kullanılarak bir örneğin ne kadar doz ışınladığı tahmin edilebilmektedir. Bu tahminin yapılabilmesi için deneysel sonuçlara en yakın matematiksel eğrinin elde edilmesi gerekmektedir. Matematiksel eğriyi oluşturmak için tek bir analitik yöntem yoktur. SZ örneği için deneysel sonuçlara en yakın matematiksel fonksiyonlar denendi. Işınlanmış SZ örneğinin deneysel sonuçlarına en yakın seçilmiş olan matematiksel fonksiyonlar çizelge 4.10'da verilmiştir. Verilen çizelgede SZ örneğinin doz-cevap eğrisinin doğrusal, üs ve polinom fonksiyonlarıyla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Örneğin en iyi uyumu 0.9979 korelasyon katsayısı ile $I = -gD^2 + hD + j$ polinom fonksiyonuyla yaptığı görülmektedir. Çizelgede verilen fonksiyonlardaki I örneğin EPR spektrumundan ölçülen sinyal şiddetini, D örneğe uygulanan radyasyon doz miktarını belirtmektedir. Ayrıca R^2 'nin en küçük değerinin 0.9875 olması, seçilen matematiksel denklemlerle deneysel sonuçların oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.19 Işınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi

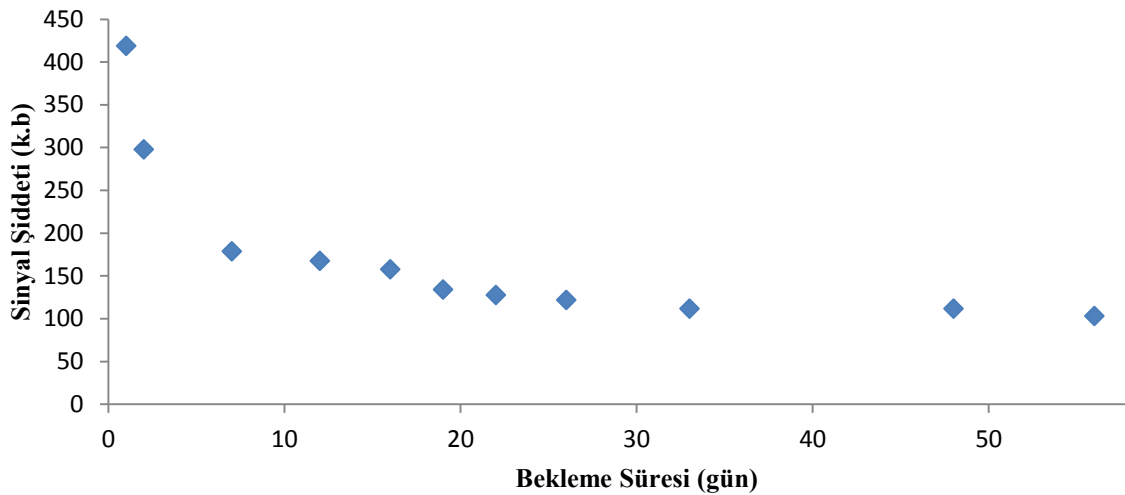
Çizelge 4.10 Işınlanmış toz siyah zeytin çekirdeğinin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları

$I=a(D)+b$	$a=563.84$ $b=1221.9$	$R^2=0.9875$
$I=cD^f$	$c=1598$ $f=0.6481$	$R^2=0.9977$
$I=-gD^2+hD+j$	$g=15.923$ $h=794.15$ $j=834.35$	$R^2=0.9979$

4.2.1.5 Gama ile Işınlanmış Toz Siyah Zeytin Çekirdeğinin Sönüm

Bulguları

Gama ile 7 kGy ışınlanan toz halindeki SZ örneği üstü kapalı, oda sıcaklığında, ışık almayacak bir şekilde saklanarak belirli zaman aralıklarında EPR spektrumları kaydedildi. Bu süre zarfında örneğin sinyal şiddetinde meydana gelen azalış grafiğe aktarılarak, gama ışınlamasının ardından örnekte oluşan serbest radikallerin sönüm verileri incelendi. Şekil 4.20’de verilen grafikte ışınlanmış SZ örneğinin merkezi sinyalinin, 60 günlük zaman periyodundaki sinyal şiddetindeki değişim görülmektedir. Şekilde kare ile işaretlenen veriler deneysel sonuçları göstermektedir. Bu süreç boyunca kaydedilen spektrumlarda merkezi sinyalin şiddetinde gerçekleşen azalmanın dışında; sinyalin şeklinde ve g değerinde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir.

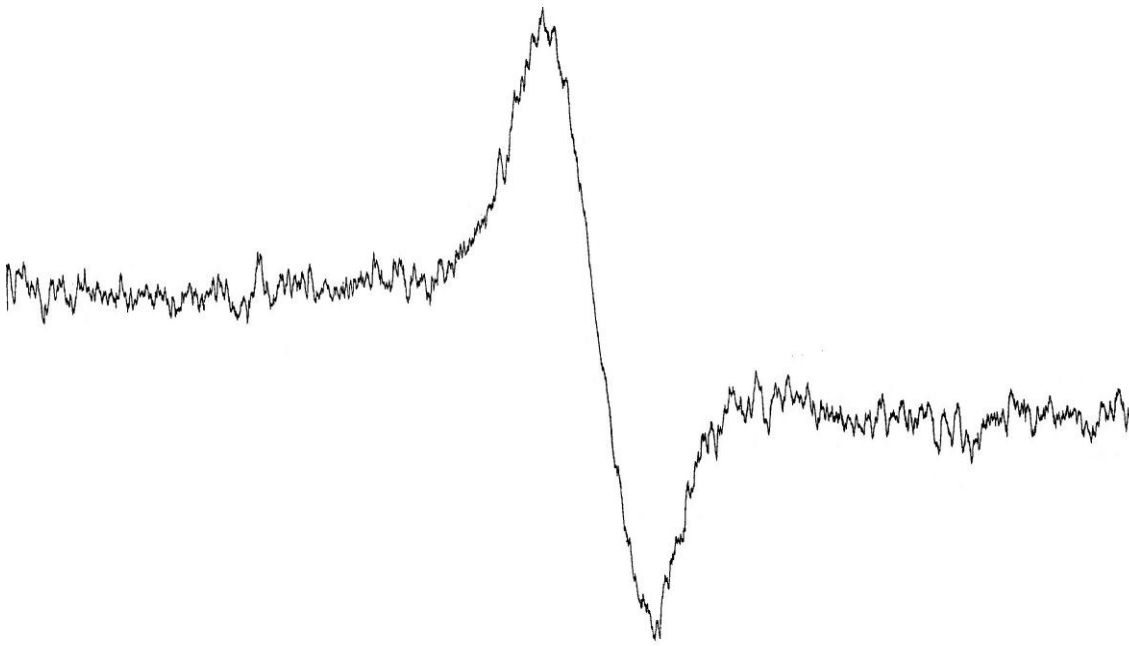
**Şekil 4.20** Gama ile 7 kGy ışınlanmış siyah zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi

Işınlamanın ardından iki gün sonra alınan EPR spektrumunda merkezi sinyalin şiddetinde %29'luk bir kayıp olduğu hesaplanmıştır. Grafik incelendiğinde SZ örneğinde ilk 10 gün içinde çok hızlı sönüm gerçekleşirken, daha sonra bu sönüm hızı gittikçe yavaşlamıştır. Ayrıca; yaklaşık bir ay sonra alınan EPR spektrumları incelenerek yapılan hesaplamalarda ise; merkezi sinyalin ancak % 27'sini koruduğu belirlenmiştir. Işınlanmış bir örneğin raf ömrü boyunca herhangi bir yöntem kullanılarak ışınlanıp ışınlanmadığının fark edilebilir olması gerekmektedir. SZ örneğinin 60. günün sonunda bile alınan EPR spektrumu yardımıyla merkezi sinyal şiddetinin yaklaşık % 25'ini koruduğu belirlenmiştir. Gama ile ışınlamanın ardından merkezi sinyalin sağında ve solunda gözlenen uydu sinyallerinin 26. günde elde edilen EPR spektrumunda bile gözlenebildiği daha sonra ise bu zayıf sinyallerin yok olduğu gözlenmiştir. Bu veriler ışınlanmış SZ örneğinin herhangi bir ışınlama işlemi uygulanmamış SZ örneğinden 60 gün sonunda bile rahatlıkla ayırt edilebileceğini göstermektedir.

4.2.2 Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi

4.2.2.1 Işınlanmamış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin EPR Spektrumu

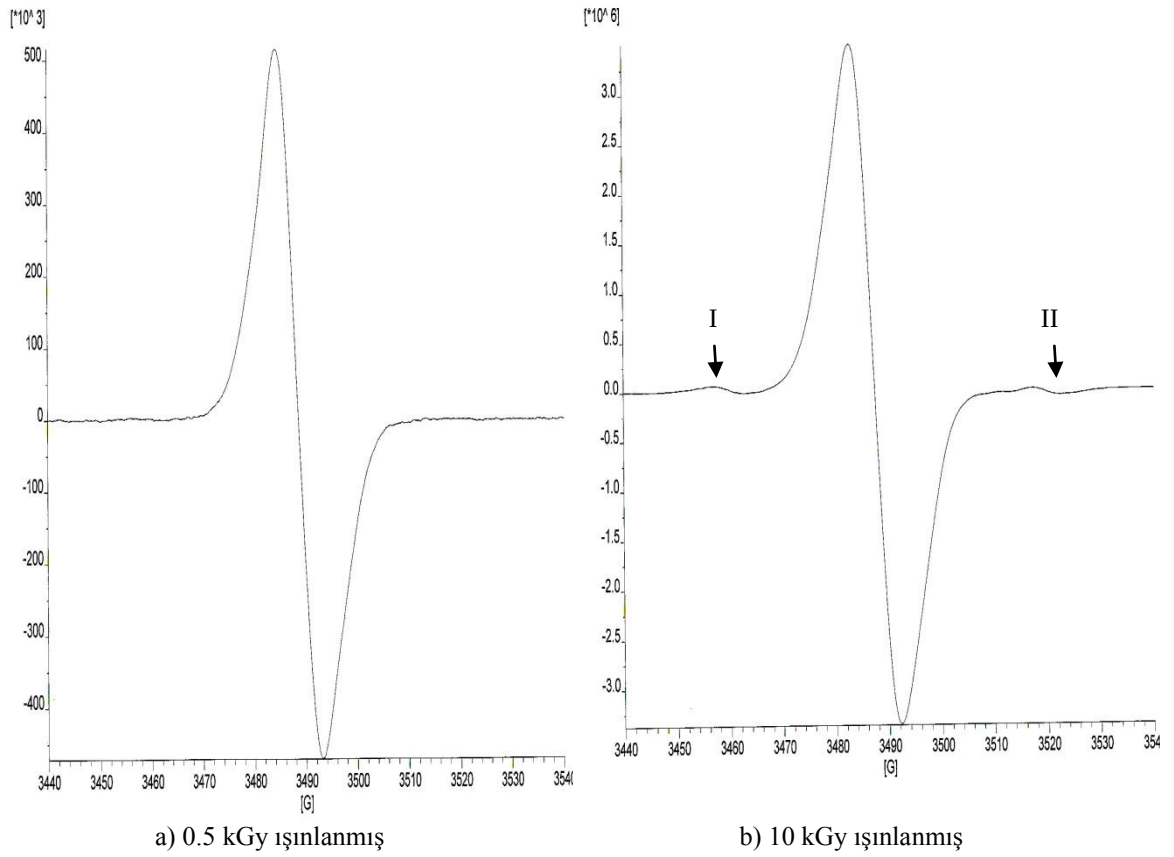
Toz haline getirildikten bir gün sonra 1mW mikrodalga gücünde oda sıcaklığında EPR spektrumu alınan, ışınlanmamış yeşil zeytin (YZ) çekirdeklerinin EPR spektrumu şekil 4.21'de gösterilmiştir. Işınlama öncesi gözlenen bu zayıf EPR sinyali, bitkilerde doğal olarak bulunan polifenolik bileşiklerin oksidasyonu sonucu oluşan semikinon radikallerine atfedilmiştir [(Ahn ve ark. 2013), (Raffi ve ark. 1989), (Scewartz ve ark. 1972), (Aleksieva ve ark. 2011)]. Işınlanmamış örnekten elde edilen EPR sinyalinin şiddetinde örneğin gama ile ışınlanmasının ardından belirgin bir artış olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.21 Işınlanmamış toz yeşil zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu

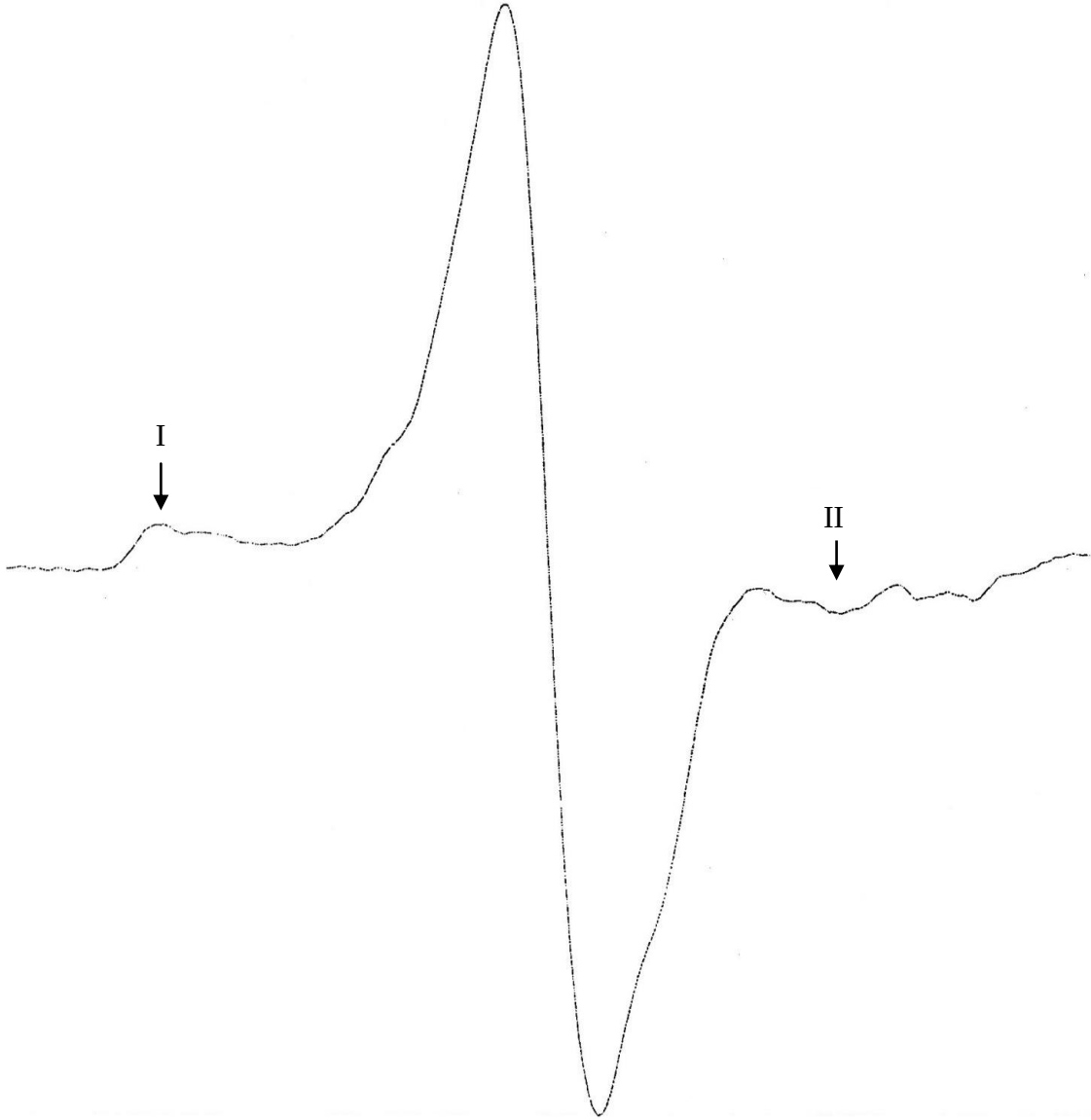
4.2.2.2 Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin EPR spektrumu

Işınlanmamış toz yeşil zeytin örneğinden oda sıcaklığında singlet yapıda EPR sinyalinin elde edilmesinin ardından; bu sinyalin örneğin gama ile radyasyonu sonrasındaki değişimi incelendi. Bu değişimi gözlemlemek için YZ örneği belirli dozlarda gama ile ışılandıktan sonra, ışınlanamamış YZ örneğiyle aynı koşullarda EPR spektrumları kaydedildi. Şekil 4.22’de gama ile 0.5 kGy ve 10 kGy ışınlamış YZ örneklerine ait EPR spektrumları verilmiştir. Şekil incelendiğinde 10 kGy ışınlamış YZ örneğine ait spektrumdaki merkezi sinyalin iki tepe noktası arasındaki uzaklığın, 0.5 kGy ışınlamış YZ’ye göre oldukça fazla olduğu; ayrıca merkezi sinyalin şeklinde ve g değerinde ise kayda değer bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. 0.5 kGy ışınlamış YZ örneğinde yalnızca singlet yapıdaki sinyal gözlenirken; 10 kGy ışınlamış örnekte ise merkezi sinyalin solunda I, sağında ise II ile etiketlenen selüloz radikallerinin sebep olduğu uydu pikleri rahatlıkla görülebilmektedir.



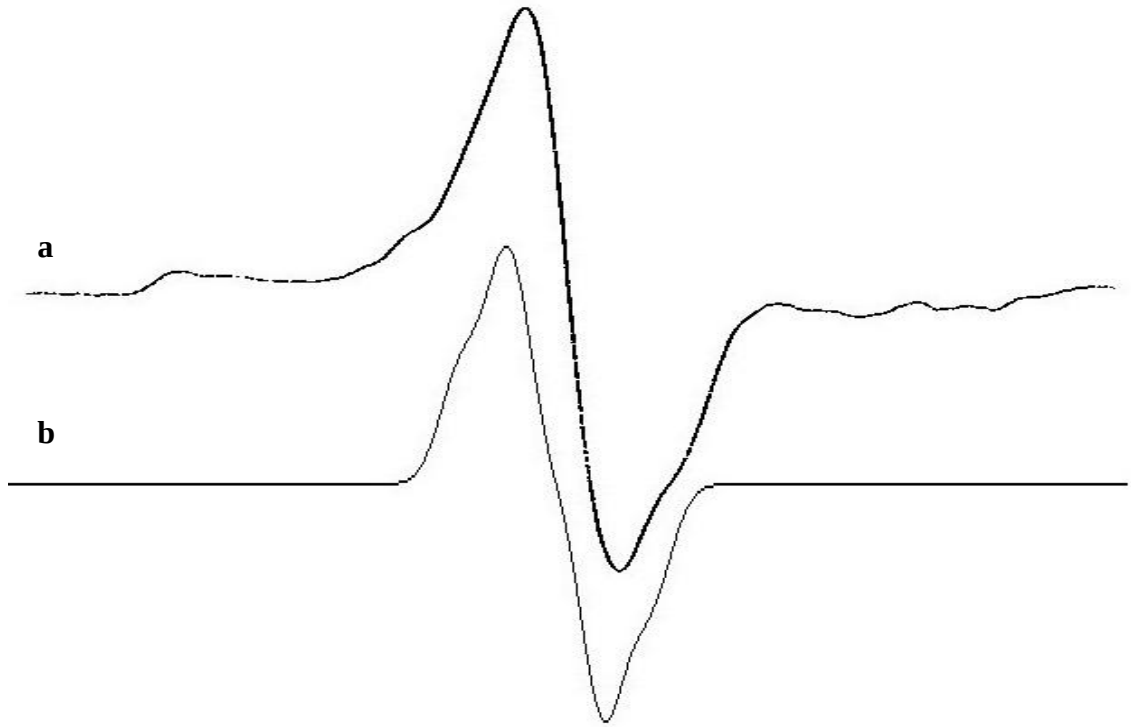
Şekil 4.22 Gama ile farklı dozlarda ışınlanmış yeşil zeytin örneğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumları

YZ örneğine uygulanan ışınlama dozunun 15 kGy'e çıkarılmasının ardından elde edilen EPR spektrumu şekil 4.23'te verilmiştir. Verilen şekilde merkezi sinyalin 4.8 mT'lık bir alana yayıldığı ayrıca sağında ve solunda yer alan uydu piklerinin daha da belirginleştiği görülmektedir. Triplet yapıda gözlenen bu spektruma selüloz kaynaklı radikallerin sebep olduğu ifade edilmektedir [(Kameya ve ark. 2013), (Maloney ve ark. 1992), (Tepe Çam ve Engin 2010), Bortolin ve ark. (2006)]. Ayrıca şekil 4.22'de I ile etiketlenen sinyalin g değeri 2,0265, II ile etiketlenen sinyalin g değeri ise 1,9891 olarak hesaplanmıştır. Ek olarak EN 1787, (2000) Avrupa standardı referans alındığında merkezi sinyalin sağında ve solunda gözlenen bu uydu pikleri o örneğin ışınlanmış olduğunun bir kanıtı olarak gösterilebilir.



Şekil 4.23 Gama ile 15 kGy ışınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu

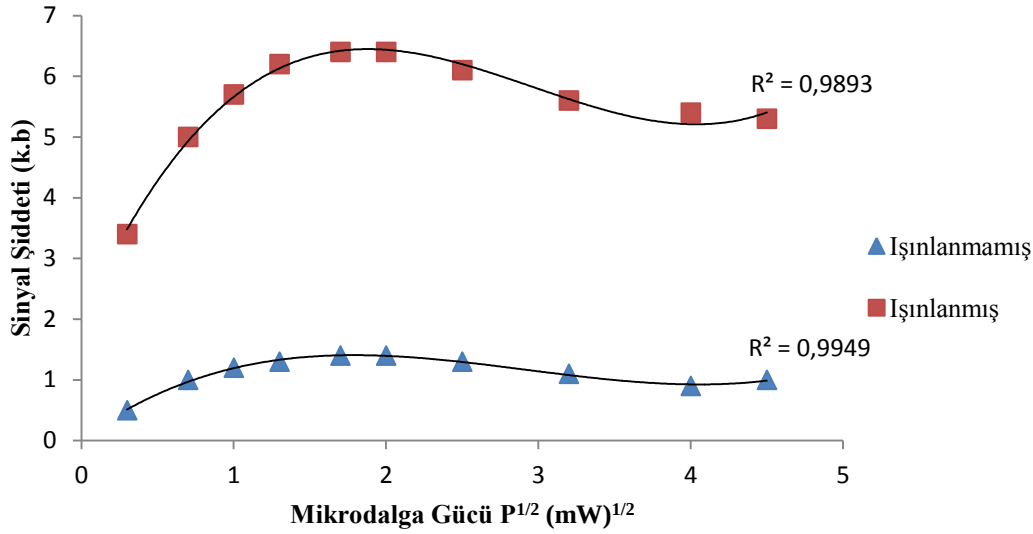
Ayrıca 10 kGy ışınlanmış SZ örneğinin deneysel EPR spektrumu ve Mc Kelvey simülasyon programı yardımıyla elde edilen simüle spektrum şekil 4.24'te gösterilmiştir. İki spektrum arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu görülmektedir. Simüle spektrum ve 5 mW mikrodalga gücünde elde edilen aşırı ince yapı sabitlerinin gözlenmediği deneysel spektrum yardımıyla, ΔH çizgi genişliği 0.4 mT olarak hesaplanmıştır. 2.0090 olarak hesaplanan g değerinin literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir [(Kwon ve ark. 2000), (Bhat ve Sridhar 2011), (Tepe Çam ve ark. 2012), (Maghraby ve ark. 2012)].



Şekil 4.24 a) Gama ile 10 kGy ışınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu
b) Toz yeşil zeytin çekirdeğinin simülasyon spektrumu

4.2.2.3 Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı

Işınlanmamış ve gama ile 15 kGy ışınlanmış YZ örneğinden oda sıcaklığında elde edilen EPR spektrumlarına sebep olan radikallerin aynı olup olmadığını belirlemek amacıyla; hem ışınlanmamış hem de ışınlanmış YZ örneğinin sinyal şiddetinin, uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimleri elde edilmiştir. Şekil 4.25'te ışınlanmamış ve 15 kGy doz değerinde gama ile ışınlanmış YZ örneğinin 0.1-20mW mikrodalga gücü aralığında elde edilen EPR spektrumlarından; örneğe ait sinyal şiddetinin mikrodalga gücün kareköküne bağlı grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.25 Işınlanmamış ve 15 kGy doz değerinde ışınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin mikrodalga güç değişim grafiği

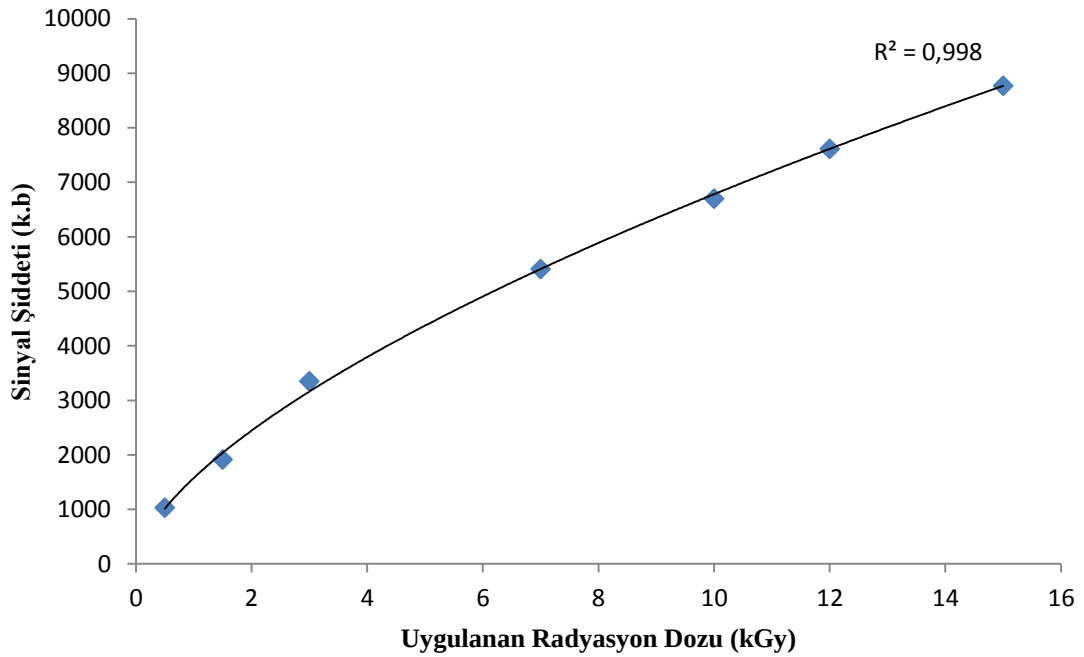
Şekilde kare ve üçgen ile gösterilen veriler deneysel sonuçları göstermektedir. Deneysel sonuçlara en yakın matematiksel eğriler elde edilmiştir. Işınlanmamış ve ışınlanmış YZ örneği için R^2 sırasıyla 0.9949 ve 0.9893 olarak hesaplanmıştır. 20 mW değerine kadar hem ışınlanmamış hem de ışınlanmış örneklerden elde edilen EPR spektrumlarında; sinyal şeklinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Grafik incelendiğinde; ışınlanmamış ve ışınlanmış YZ örneği için elde edilen eğrilerin birbirinden farklı olduğu ve ışınlanmamış YZ'nin yaklaşık olarak 4 mW, 15 kGy ışınlanmış YZ'nin ise yaklaşık olarak 3 mW mikrodalga güç değerinde doyuma ulaştığı görülmektedir. Bu bağlamda ışınlanmamış ve 15 kGy değerinde gama ile ışınlanmış YZ örneklerinin EPR spektrumlarına sebep olan radikallerin farklı türden olduğu söylenebilir.

4.2.2.4 Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi

Toz haline getirilmiş yeşil zeytin çekirdekleri gama ile 0.5, 1.5, 3, 7, 10, 12 ve 15 kGy dozlarda ışınlanarak oda sıcaklığında EPR spektrumları elde edildi. Uygulanan her doz için elde edilen deneysel spektrumdan, örneğin sinyal şiddeti belirlenerek YZ örneğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi elde edildi. Şekil 4.26'da gösterilen grafik incelendiğinde örneğin absorbe ettiği radyasyon miktarı

arttıkça sinyal şiddetinin de artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.26’da verilen grafikteki kareler deneysel sonuçları göstermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken eğrinin sıfırdan geçmesi için herhangi bir zorlamanın yapılmamış olmasıdır.

Doz-cevap eğrisi oluşturulurken deneysel sonuçlara en yakın matematiksel fonksiyonun bulunması oldukça önem arz etmektedir. Bu fonksiyonun bulunması için tek bir form bulunmamaktadır. Deneysel sonuçlarımız için birçok matematiksel denklemler denendi. Bu matematiksel fonksiyonlar arasından en uyumlu olanlar çizelge 4.11’de verilmiştir. Çizelgede ifade edilen fonksiyonlarda; I örneğin EPR spektrumundan ölçülen sinyal şiddetini, D örneğe uygulanan radyasyon doz miktarını belirtmektedir. YZ örneğinin polinom, üs ve doğrusal fonksiyonlarla olan korelasyon katsayıları sırasıyla; 0.9959, 0.9980, 0.9825 olduğu hesaplanmıştır. Bir örneğin dozimetrik malzeme olarak kullanılabilmesi için gerekli şartlardan biride doz-cevap eğrisinin doğrusal olmasıdır. YZ örneği doğrusal fonksiyonla olan 0.9825’lik uyumuyla bu şartı sağlamaktadır.



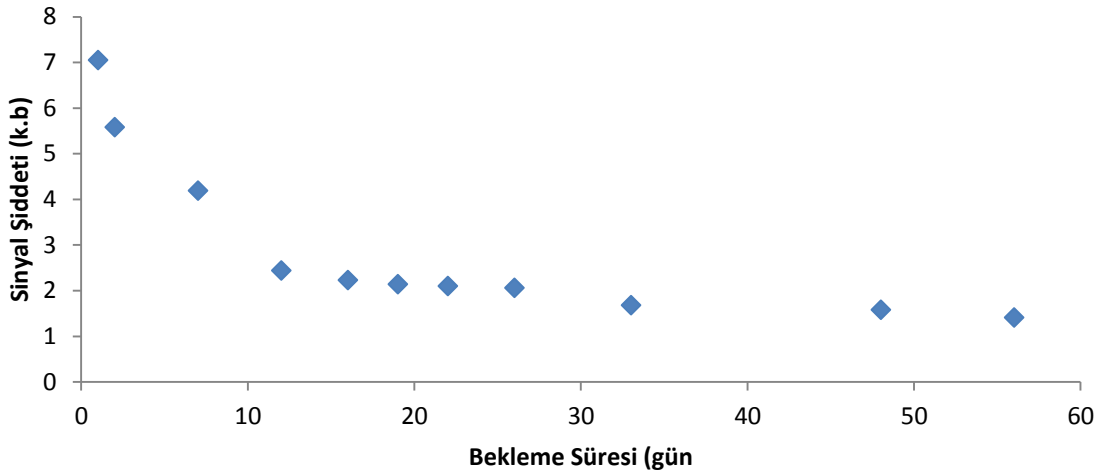
Şekil 4.26 Işınlanmış yeşil zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi

Çizelge 4.11 Işınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin doz-cevap eğrisi için denenilen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları

$I=a(D)+b$	$a=523.84$ $b=1302.5$	$R^2=0.9825$
$I=cD^f$	$c=1574.8$ $f=0.6341$	$R^2=0.9980$
$I=-gD^2+hD+j$	$g=16.251$ $h=765.22$ $j=842.21$	$R^2=0.9959$

4.2.2.5 Gama ile Işınlanmış Toz Yeşil Zeytin Çekirdeğinin Sönüm Bulguları

Işınlanmamış YZ örneğinden elde edilen merkezi sinyalin, örneğin gama ile ışınlanmasının ardından sinyal şiddetinde meydana gelen artıştan sonra; bu sinyalin zaman içerisindeki sönüm kinetiği, örneğin 60 günlük zaman zarfında kaydedilen EPR spektrumları belirli aralıklarla kaydedilerek incelenmiştir. Şekil 4.27’de bu süre zarfında merkezi sinyal şiddetinde gerçekleşen değişim gösterilmiştir. Kare ile işaretlenen veriler deneysel sonuçları göstermektedir. İki ayın sonunda elde edilen EPR spektrumları incelendiğinde örneğin g değerinde ve sinyalin şeklinde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir.

**Şekil 4.27** Gama ile 10 kGy ışınlanmış yeşil zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi

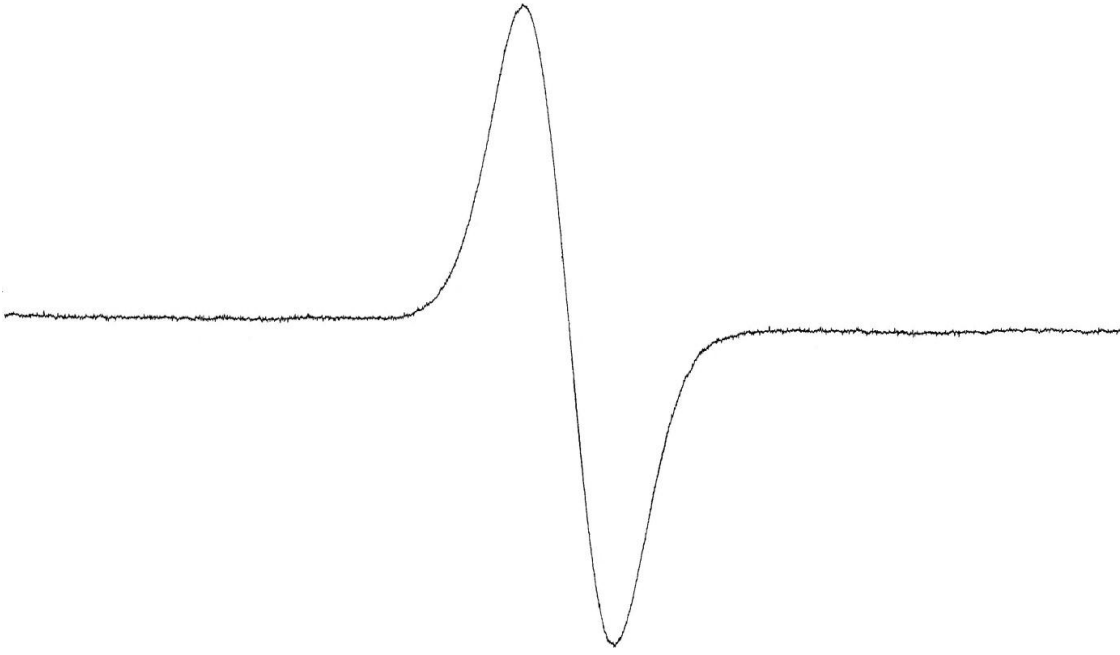
Şekil 4.27 incelendiğinde; ilk 10 günlük sürede sinyal şiddeti çok hızlı bir şekilde azalırken daha sonraki süreçte ise sinyalin sönüm hızı belirgin şekilde

düşmüştür. Merkezi sinyalin oluşumuna katkı veren serbest radikallerin sayısında ilk 12 günün sonunda % 66'lık bir kayıp gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 26. gün kaydedilen EPR spektrumunda ise 12. güne kıyasla sadece % 5'lik bir azalma meydana gelmiştir. 60. gün sonunda alınan EPR spektrumunda ise merkezi sinyaldeki kayıp yaklaşık olarak %80 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca örneğin gama ile ışınlanmasının ardından merkezi sinyalin her iki tarafında gözlenen sinyallerin ise 60 günün sonunda alınan spektrumlarda bile çok zayıf olsa da görülebildiği belirlenmiştir. Günümüzde gama ile sterilize edilen gıdalar bulunmakta ve ışınlanmış gıdanın ışınlamamış olandan ayırt edilebilir olması istenmektedir. 10 kGy ışınlanmış YZ örneği EPR spektroskopisi kullanılarak, ışınlanmamış olandan iki ayın sonunda bile kolayca ayırt edilebilmektedir.

4.2.3 Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin EPR ile Dozimetrik İncelenmesi

4.2.3.1 Işınlanmamış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin EPR Spektrumu

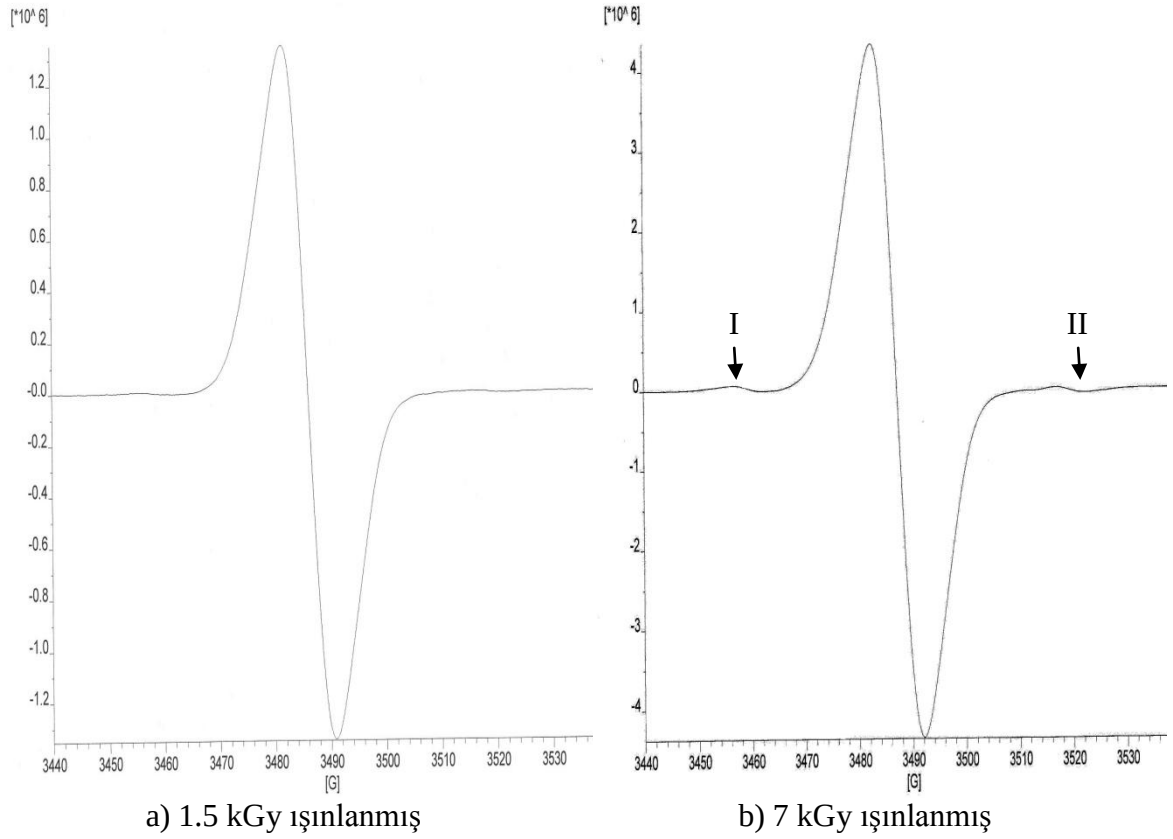
Diğer iki gıda örneğimizde yaptığımız gibi; derik zeytin (DZ) çekirdeklerini toz haline getirdikten birgün sonra, herhangi bir ışınlama işlemi uygulamadan, oda sıcaklığında EPR spektrumunu elde ettik. Işınlanmamış DZ örneğinin EPR spektrumu şekil 4.28'de gösterilmiştir. Simetrik yapıda olan ve aşırı ince yapı yarılmaları gözlenmeyen EPR sinyaline, bitkilerde doğal olarak bulunan semikinon radikallerinin sebep olduğu bilinmektedir [(Ahn ve ark. 2013), (Raffi ve ark. 1989), (Scewartz ve ark. 1972), (Aleksieva ve ark. (2011))]. DZ örneği gama ile ışılandıktan sonra EPR sinyalinin iki tepe noktası arasındaki uzaklığın ışınlama dozuna bağlı olarak gittikçe arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.28 Işınlanmamış toz derik zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu

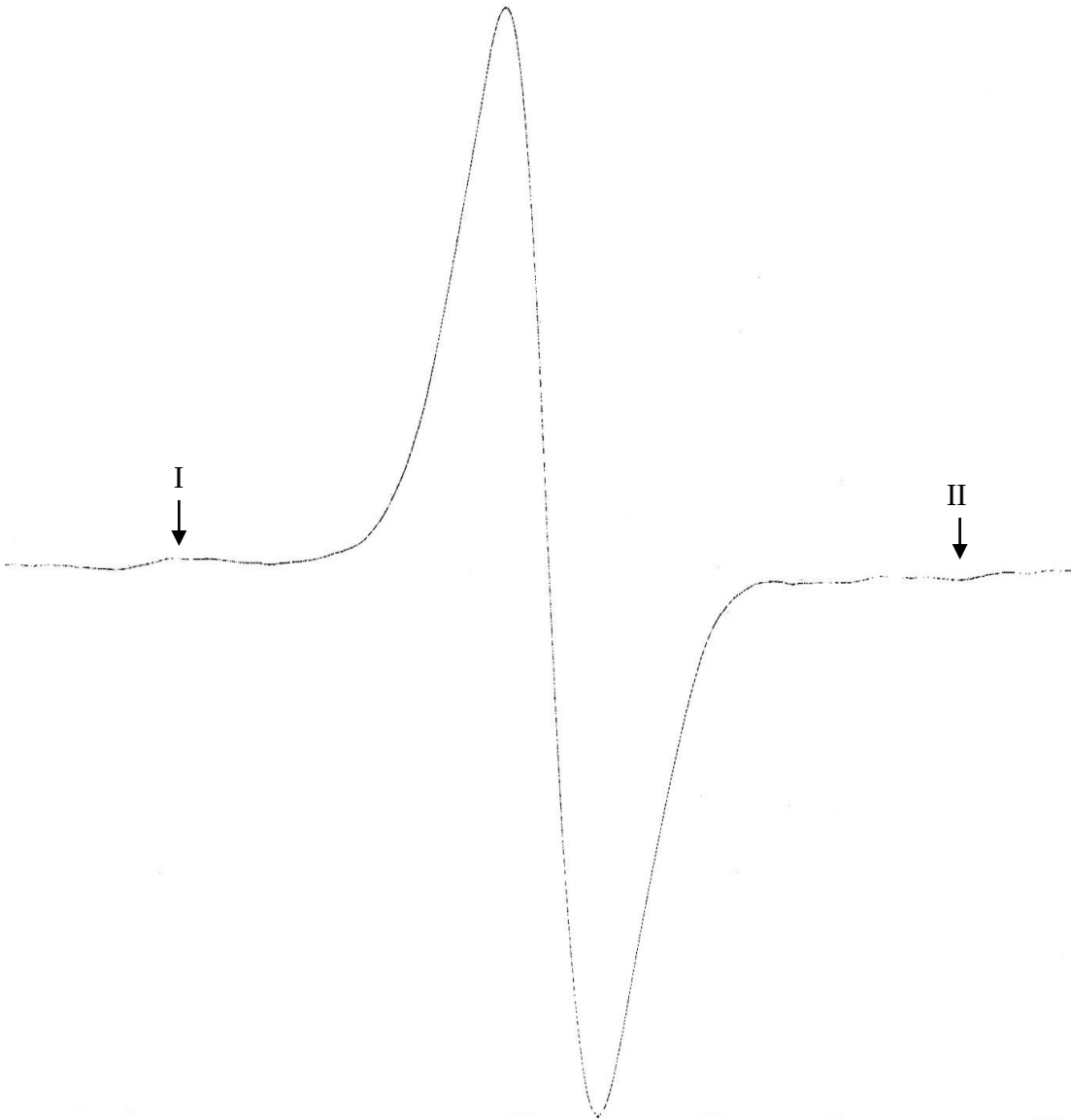
4.2.3.2 Gama ile Işınlanmış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin EPR spektrumu

Işınlanmamış DZ örneğinin EPR incelemesinin ardından, örneğin gama ile ışınlanmasının, EPR spektrumunda herhangi bir değişikliğe sebep olup olmayacağı araştırıldı. Şekil 4.29’da 1.5 kGy ve 7 kGy gama ile ışınlanan DZ örneklerinin aynı EPR parametrelerinde alınan spektrumları verilmiştir. Şekil incelendiğinde ışınlama dozunun 1.5 kGy’den 7 kGy’e yükseltilmesi singlet yapıdaki merkezi sinyalin şeklinde ve g değerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı ancak; sinyalin şiddetinde büyük bir artışa sebep olduğu görülmektedir. Ek olarak ışınlama dozunun 7 kGy’e ulaşması örneğin baskın sinyalinin her iki yanında I ve II ile etiketlenen uydu sinyallerini ortaya çıkarmıştır.



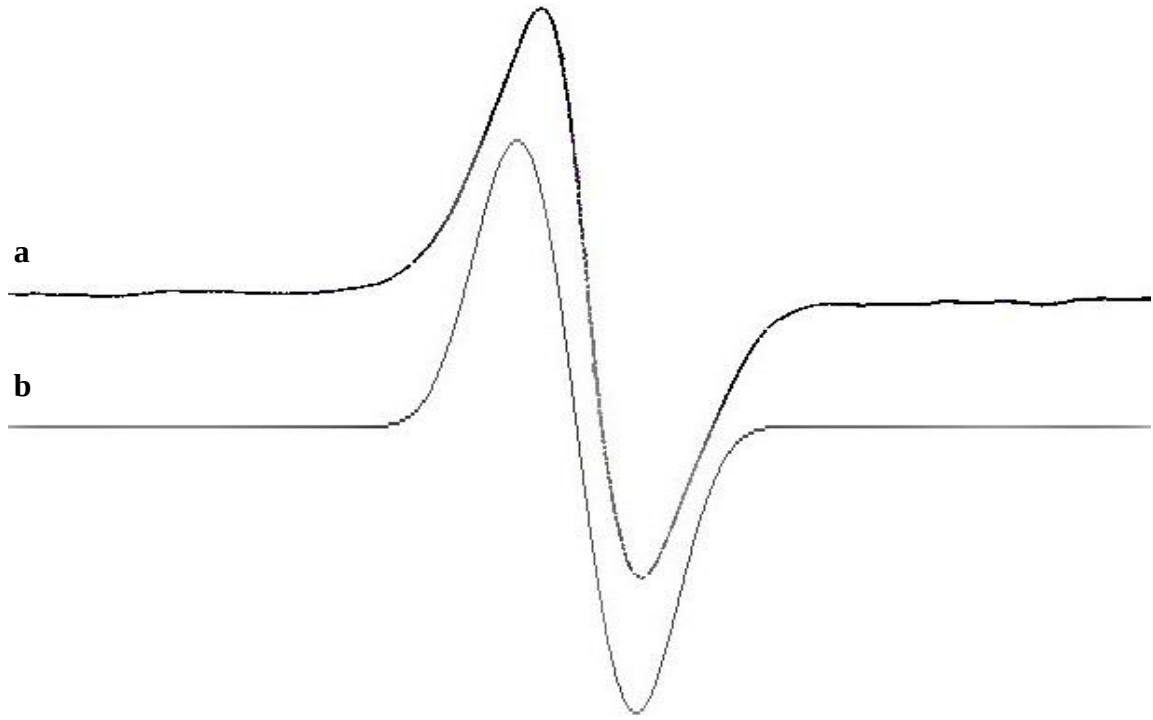
Şekil 4.29 Gama ile farklı dozlarda ışınlanmış toz derik zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumları

Şekil 4.30'da 5 mW mikrodalga gücünde, 15 kGy ışınlanmış DZ örneğinin EPR spektrumu verilmiştir. Şekilde 3.8 mT'lık bir alana yayılan merkezi sinyalin solunda I ile sağında ise II ile etiketlenen uydu pikleri daha belirgin olarak görülmektedir. I ile etiketlenen sinyalin g değeri 2.0270; II ile etiketlenen sinyalin g değeri ise 1.9920 olarak hesaplanmıştır. Işınlanmış gıdalarda merkezi sinyalin her iki tarafında görülen bu uydu piklerine, selüloz radikallerinin sebep olduğu bilinmektedir [(Kameya ve ark. 2013) (Maloney ve ark. 1992), (Tepe Çam ve Engin 2010), (Bortolin ve ark. 2006)]. Ek olarak EN 1787, (2000) Avrupa standardı referans alındığında merkezi sinyalin sağında ve solunda gözlenen bu uydu pikleri o örneğin ışınlanmış olduğunun bir kanıtı olarak gösterilebilir.



Şekil 4.30 Gama ile 15 kGy ışınlanmış toz derik zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu

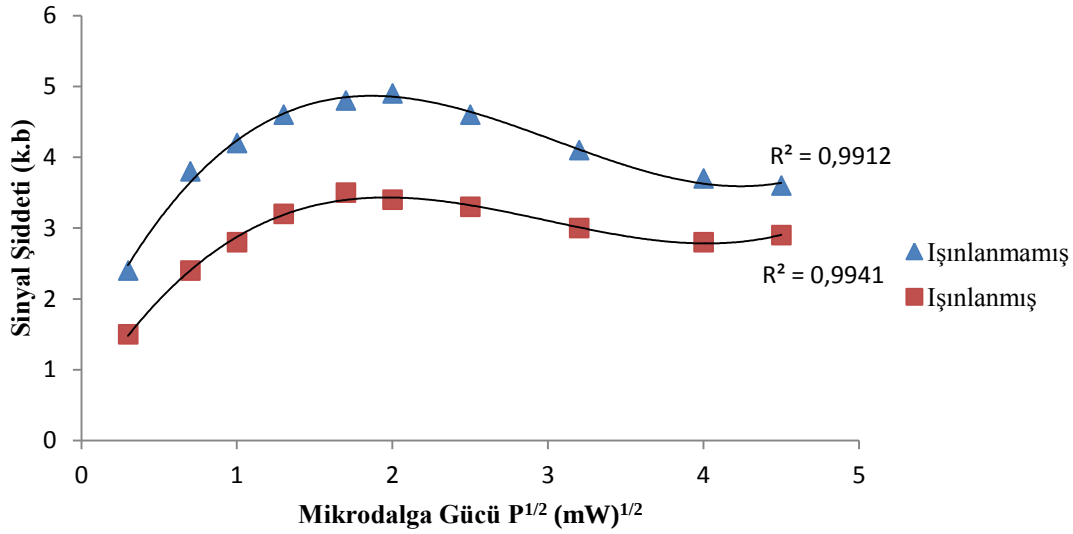
Şekil 4.31’de aşırı ince yapı yarılmaları gözlenmeyen DZ’nin deneysel EPR spektrumu ve Mc Kelvey simülasyon programı kullanılarak elde edilen simüle spektrumu birlikte verilmiştir. İki spektrum arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu görülmektedir. DZ örneğinin deneysel ve simüle spektrum yardımıyla ΔH çizgi genişliği 0.4 mT olarak hesaplanmıştır. Literatürle uyumlu olduğu belirlenen g değerinin ise 2.0081 olduğu tespit edilmiştir [(Kwon ve ark. 2000), (Sanyal ve Sharma 2009), (Ghelawi ve ark. 2001), (Polat ve Korkmaz 2008), (Bortolin ve ark.2006)].



Şekil 4.31 a) Gama ile 10 kGy ışınlanmış toz derik zeytin çekirdeğinin oda sıcaklığında elde edilen deneysel EPR spektrumu
b) Toz derik zeytin çekirdeğinin simülasyon spektrumu

4.2.3.3 Gama ile Işınlanmış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Davranışı

Hem ışınlanmamış hem de gama ile 15 kGy ışınlanmış DZ örneklerinden elde edilen EPR spektrumlarında belirgin EPR sinyalleri elde edilmiştir. Bu sinyallere sebep olan serbest radikallerin aynı veya farklı türden olup olmadığını belirlemek amacıyla; hem ışınlanmamış hem de 15 kGy doz değerinde gama ile ışınlanmış DZ örneğinin, EPR spektrumlarının sinyal şiddetlerinin uygulanan mikrodalga gücüne bağlı değişimi incelendi. Işınlanmamış ve ışınlanmış örneğin 0.1-20 mW mikrodalga gücü aralığında sinyal şiddetinin uygulanan mikrodalga gücün kareköküne bağlı grafiği şekil 4.32’de verilmiştir. Grafikteki üçgen ve kare ile gösterilen veriler deneysel sonuçları göstermektedir.



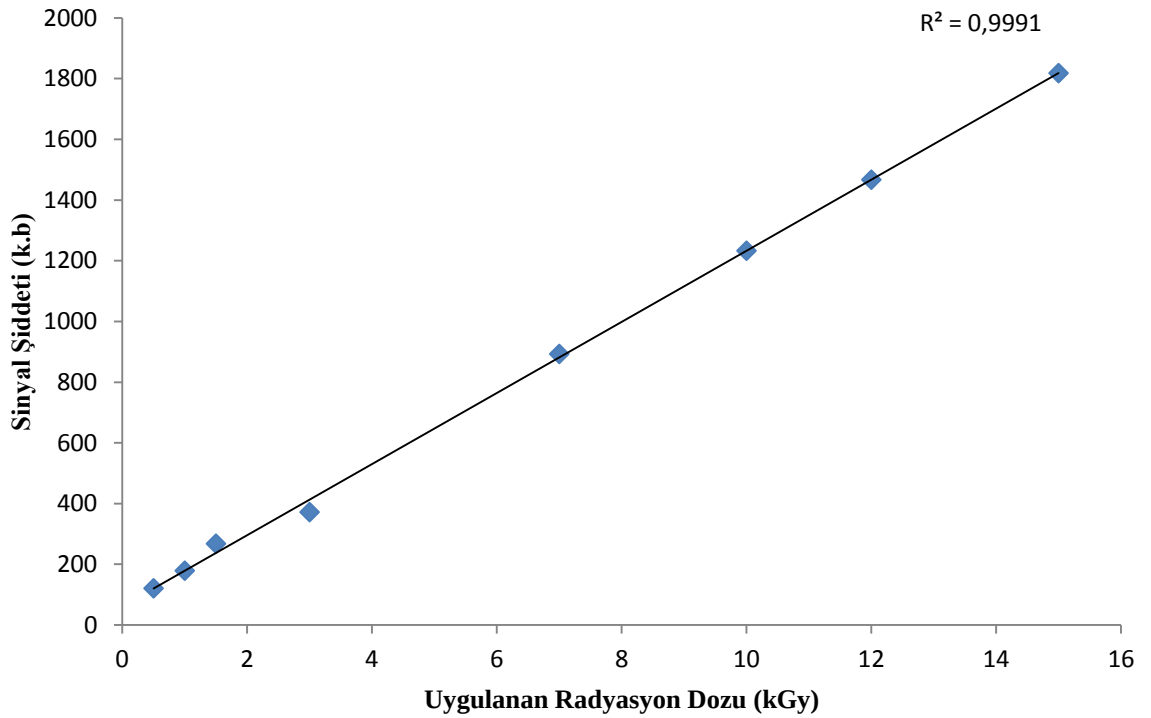
Şekil 4.32 Işınlanmamış ve 15 kGy doz değerinde ışınlanmış toz yeşil zeytin çekirdeğinin mikrodalga güç değişim grafiği.

Deneysel sonuçlara en yakın matematiksel eğriler elde edilmiştir. Işınlanmamış DZ örneği için korelasyon katsayısı 0.9912 ve 15 kGy ışınlanmış DZ örneği için korelasyon katsayısı 0.9941 olarak hesaplanmıştır. Grafik incelendiğinde; ışınlanmamış ve 15 kGy ışınlanmış DZ örneği için mikrodalga güç saturasyonunun yaklaşık olarak; sırasıyla 4 mW ve 3 mW değerlerinde başladığı görülmektedir. Ayrıca ışınlanmamış ve ışınlanmış DZ örneği için elde edilen eğrilerin birbirlerinden farklı gelişim gösterdikleri fark edilmektedir. Bu veriler ışınlanmamış ve 15 kGy ışınlanmış DZ örneğinde var olan radikallerin, türlerinin birbirlerinden farklı olduklarını göstermektedir.

4.2.3.4 Gama ile Işınlanmış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin Sinyal Şiddetinin Radyasyonla Değişimi

Gama ile ışınlanmış örneklerde sinyal şiddeti ile uygulanan radyasyon dozu arasındaki ilişki, örneğin absorpladığı dozu tayin etmede kullanılabilmektedir. DZ örneği 0.5, 1, 1.5, 3, 7, 10, 12 ve 15 kGy doz şiddetlerinde gama ile ışınlanarak örneğin her doz şiddeti için sinyal şiddetleri belirlendi. Şekil 4.33'te örneğin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi gösterilmiştir. Uygulanan radyasyon doz miktarı arttıkça örneğin sinyal şiddetinin de artış olduğu ancak spektrum şeklinde ve g değerinde önemli bir değişikliğin olmadığı tespit edilmiştir. Şekilde kare ile gösterilen veriler deneysel değerlere karşılık gelmektedir. Burada önemli olan örneğin deneysel

sonuçlarından elde edilen doz-cevap eğrisini tanımlayan en yakın matematiksel denklemi bulmak ve bu denklemdeki parametreleri hesaplamaktır. Deneysel sonuçlara en uygun fonksiyonları belirlemek için tek bir matematiksel yöntem yoktur. Çizelge 4.12’de bu deneysel sonuçlar için denenen matematiksel fonksiyonlardan en uyumlu olanlar gösterilmiştir. İfade edilen fonksiyonlarda I örneğin EPR spektrumundan ölçülen sinyal şiddetini, D örneğe uygulanan radyasyon doz miktarını belirtmektedir. Çizelge incelendiğinde deneysel sonuçların doğrusal ve üs fonksiyonlarıyla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Bir malzemenin dozimetrik olarak kullanılabilmesi için gerekli olan şartlardan biride örneğin doz-cevap eğrisinin doğrusal olmasıdır. Bu mantıkla DZ örneği dozimetrik bir malzeme olarak kullanılabileceği söylenebilir.



Şekil 4.33 Işınlanmış toz derik zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin uygulanan radyasyon dozuna bağlı değişimi

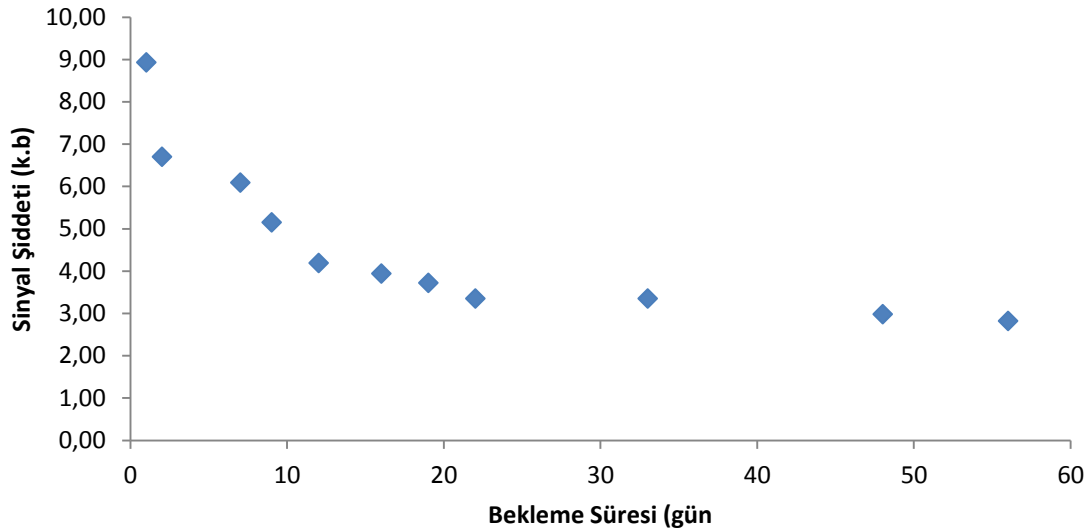
Çizelge 4.12 Işınlanmış toz derik zeytin çekirdeğinin doz-cevap eğrisi için denenen farklı fonksiyonlar için hesaplanan parametreler ve uyum katsayıları

$I=a(D)+b$	$a=117.06$ $b=62.259$	$R^2=0.9991$
$I=cD^f$	$c=188.1$ $f=0.8101$	$R^2=0.9908$

4.2.3.5 Gama ile Işınlanmış Toz Derik Zeytin Çekirdeğinin Sönüm

Bulguları

Gama ile 7 kGy ışınlanmış DZ örneği; hava almayacak şekilde, karanlık bir ortamda, oda sıcaklığında muhafaza edilerek, belirli aralıklarla EPR spektrumları alındı. Oda sıcaklığında, yaklaşık olarak iki ay boyunca kaydedilen bu spektrumlardaki merkezi sinyalin şiddetinin, bekleme süresine bağlı değişimi şekil 4.34'te gösterilmiştir. 60 gün boyunca alınan spektrumlar incelendiğinde sinyalin şeklinde ve g değerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

**Şekil 4.34** Gama ile 7 kGy ışınlanmış derik zeytin çekirdeğinin sinyal şiddetinin bekleme süresine bağlı değişimi

Şekil incelendiğinde ışınlama sonucu oluşan serbest radikallerin sönüm hızının ilk 10 gün boyunca yüksek olduğu ancak daha sonraki süreçte bu hızda bir düşüş olduğu görülmektedir. Yapılan hesaplamalarda 12. günün sonunda; ışınlamanın ardından 1. gün alınan spektrumdaki sinyal şiddetine oranla % 53 kayıp olduğu saptanmıştır. 22. gün alınan spektrumda ise 12. güne oranla % 10'luk bir kayıp gerçekleşmiştir. Örneğin

iki ay sonunda alınan spektrumunda sinyal şiddetindeki azalış % 69 olmuştur. Ayrıca ışınlamanın ardından merkezi sinyalin hem sağında hem de solunda belirgin şekilde gözlenen sinyaller, 60 gün sonunda kaydedilen spektrumlarda zor da olsa fark edilebilmektedirler. Bu veriler ışınlanmış DZ örneğinin, ışınlanmamış DZ örneğinden 60 günün sonunda bile EPR spektroskopisi yöntemi kullanılarak rahatlıkla ayırt edilebileceğini göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında üç adet antibiyotik etkiye sahip toz halindeki ilaç hammaddelerinin ve Türkiye’de yetiştirilmiş olan toz haline getirilmiş üç farklı zeytin türüne ait çekirdeklerin ışınlanmamış ve gama kaynağı ile ışınlanmış örneklerinin dozimetrik özellikleri EPR spektrometresi yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Sulfadimetoksin toz kristalleri 1-15 kGy doz aralığında gama ile ışınlanarak EPR spektrumları elde edildi. Bu doz aralığında elde edilen spektrumlarda örneğin g değerinde ve sinyal şeklinde önemli bir değişikliğin olmadığı, ancak merkezi sinyalin şiddetinin gittikçe arttığı saptandı. Verilen doz aralığında örneğin doz-cevap eğrisi elde edilerek deneysel verilere en yakın matematiksel denklemler belirlendi. Elde edilen deneysel verilerle, matematiksel denklemler arasındaki korelasyon katsayılarının çok iyi bir uyum içerisinde olduğu görüldü. Ayrıca en düşük R^2 değerinin 0.9757 olduğu hesaplandı. 15 kGy ışınlanmış örnekten elde edilen EPR spektrumu incelemesinden; 3.3 mT genişliğindeki deneysel spektrumun g değeri 2.0022 olarak hesaplandı. Doz-cevap eğrisi lineer olmadığı için sulfadimetoksin örneğinin iyi bir dozimetrik malzeme olarak kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna varıldı.

Sulfadimetoksin örneğinin belirli mikrodalga güç aralığında kaydedilen EPR spektrumlarından örneğin sinyal şiddeti değişimi grafiğe aktarıldı. Grafikteki deneysel verilerin önce doğrusal gelişim gösterdiği daha sonra ise doğrusal olmadığı görüldü.

15 kGy ışınlanmış olan sulfadimetoksin örneği hava almayacak şekilde, kapalı bir ortamda ve oda sıcaklığında 260 gün saklanarak belirli aralıklarla EPR spektrumları kaydedildi. Zaman içerisinde merkezi sinyalin gittikçe azaldığı ancak; şeklinde önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü. Kaydedilen bu spektrumlardaki sinyal şiddetinde bu süreç boyunca meydana gelen azalma grafiğe aktarıldı. Örneğin sinyal şiddetinde 250 günün sonunda % 60’lık bir azalma olduğu hesaplandı. Sönüm verileri dikkate alındığında; ışınlanmış sulfadimetoksin örneğinin yaklaşık 9 ay sonra bile EPR spektroskopisi kullanıldığında, ışınlanmamış sulfadimetoksin örneğinden rahatlıkla ayırt edilebilir durumda olduğu tespit edildi.

Kloramfenikol ilaç hammaddesi 1 kGy’den başlanarak 20 kGy’e kadar gama ile ışınladı. 1 kGy ışınlanan örnekten elde edilen spektrumda zayıf şiddette tek çizgili EPR sinyali elde edildi. Işınlama dozu artırılınca 1, 2, ve 3 ile işaretlenen rezonans tepeleri belirgin olarak gözlemlendi. 10 kGy ışınlanmış örneğin kaydedilen EPR

spektrumunun 8.8 mT genişliğinde ve g değerinin 2.0093 olduğu hesaplandı. Işınlama dozu arttıkça örneğin sinyal şiddetlerindeki artış grafiğe aktarıldı. Elde edilen deneysel verilere ait en yakın matematiksel denklemler her üç sinyal için de tespit edildi. Deneysel verilerle matematiksel denklemler arasındaki uyum katsayıları belirlendi. En düşük R^2 değerinin 0.9658 olduğu hesaplandı.

20 kGy ışınlanmış kloramfenikol örneğinin EPR spektrumunda gözlenen üç sinyalin farklı mikrodalga güçlerine bağlı değişimleri grafiğe aktarıldı. Grafik incelendiğinde üç sinyalin değişiminin aynı olmadığı fark edildi. 1 ile etiketlenen sinyalin logaritmik, 2 ve 3 ile etiketlenen eğrilerin ise doğrusal gelişim gösterdikleri tespit edildi. Bu veriler incelendiğinde; ışınlanmış kloramfenikol örneğinde farklı türden radikallerin oluştuğu sonucuna varıldı.

Gama ile 15 kGy ışınlanan kloramfenikol örneğinin belirli zaman aralıklarında EPR spektrumları kaydedildi. Bu süreç boyunca örnek kapalı bir şekilde, karanlık ortamda ve oda sıcaklığında saklandı. Bu süre zarfında kaydedilen EPR spektrumlarından; her üç sinyalin şiddetinde meydana gelen azalma grafiğe aktarıldı. Grafikteki veriler incelendiğinde üç sinyalin sönüm özelliklerinin birbirlerinden farklı olduğu tespit edildi. 2 nolu sinyalde 80 günün sonunda %3'lük bir azalma kaydedilirken; 1 ve 3 nolu sinyallerdeki azalma sırasıyla %23 ve %15 olarak hesaplandı. 250 günün sonunda alınan EPR spektrumlarında her üç sinyalinde gözlenmesi, bu süre sonunda bile EPR spektrometresi kullanıldığında; ışınlanmış kloramfenikolün, ışınlanmamış kloramfenikolden rahatlıkla ayırt edilebildiğini gösterdi.

0-15 kGy doz aralığına gama ile ışınlanmış pirazinkarboksamid örneğinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarında merkezi sinyalin şiddetinde meydana gelen artış grafiğe aktarıldı. Deneysel verilere en yakın matematiksel denklemler elde edildi. Deneysel verilerle matematiksel denklemler arasındaki uyum katsayıları hesaplandı. En düşük R^2 değerinin 0.9813 olduğu belirlendi. 10 kGy ışınlanmış örneğin deneysel EPR spektrumunun 1.4 mT genişliğinde ve g değerinin 2.0003 olduğu elde edildi.

20 kGy doz değerinde gama ile ışınlanan pirazinkarboksamid örneğinin sinyal şiddetinin mikrodalga gücünde meydana gelen değişikliğe bağlı grafiği elde edildi. Örneğin sinyal şiddetinin 180 mW değerinde bile satüre olmadığı tespit edildi.

Pirazinkarbosamidin 15 kGy ışınlanamamasının ardından belirli aralıklarla alınan EPR spektrumlarından örneğin sinyal şiddetindeki azalış grafiğe aktarıldı. Örnek bu süreç boyunca kapalı, hava almayacak şekilde, karanlık ortamda ve oda sıcaklığında muhafaza edildi. Örneğin sinyal şiddetinin sönüm hızının ilk üç ay içerisinde yavaş olduğu, daha sonra sönüm hızının yükseldiği belirlendi. 150. gün sonunda kaydedilen EPR spektrumundan merkezi sinyal şiddetinin % 86 oranında azaldığı hesaplandı. 250 gün sonunda kaydedilen EPR spektrumlarında ise hiçbir sinyal gözlenmedi.

İşinlanmamış toz siyah zeytin çekirdeklerinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumunda tek bir rezonans sinyali gözlemlendi. Gıdalarla ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde bu sinyale semikinon radikallerinin sebep olduğu sonucuna varıldı. Örnek 7 kGy ışılandıktan sonra alınan EPR spektrumlarında merkezi sinyalin sağında ve solunda yeni sinyaller gözlemlendi. Bu uydu sinyallerine selüloz kaynaklı radikallerin sebep olduğu belirlendi. Örnek 10 kGy ışılandığında bu piklerin daha belirginleştiği ve merkezi sinyalin solundaki sinyalin g değeri 2.0262 ve sağdaki sinyalin g değeri 1.9894 olarak hesaplandı. 10 kGy ışılandıktan sonra kaydedilen spektrumun simüle spektrumu Mc Kelvey simülasyon programı kullanılarak elde edildi. Bu veriler kullanılarak yapılan hesaplamalarda örneğin ΔH çizgi genişliğinin 0.4 mT, g değerinin ise 2.0088 olduğu tespit edildi.

İşinlanmamış ve 10 kGy işinlanmamış SZ örneğinin sinyal şiddetinin 0.1-20 mW aralığındaki mikrodalga gücüne bağlı değişimi elde edildi. Grafik incelendiğinde işinlanmamış örneğin saturasyonunun işinlanmamış örnekten farklı olduğu ve her iki örneğin sinyal şiddetinin mikrodalga gücüne bağlı değişimlerinin birbirlerinden farklı oldukları belirlendi. Bu veriler incelendiğinde, işinlanmamış ve işinlanmamış SZ örneğinde bulunan radikallerin orjinlerinin birbirlerinden farklı oldukları sonucuna varıldı.

SZ örneği belirli dozlarda 15 kGy'e kadar ışılandığında sinyal şiddetinin gittikçe arttığı görüldü. Örneğe ait elde edilen doz-cevap eğrisine en yakın matematiksel denklemler belirlendi. Bu denklemlerle deneysel sonuçlar arasındaki uyum katsayıları belirlendi. En düşük R^2 0.9875 olarak hesaplandı.

7 kGy işinlanmamış SZ örneği oda sıcaklığında, hava almayacak şekilde muhafaza edilerek belirli aralıklarla EPR spektrumları elde edildi. Örneğin elde edilen sönüm eğrisi incelendiğinde işinlamanın ardından 2 gün sonra merkezi sinyalin şiddetinde %29'luk bir azalışın meydana geldiği belirlendi. Merkezi sinyalin her iki yanında

gözlenen sinyallerin 26. günde bile görülebildikleri daha sonra ise kayboldukları tespit edildi. Işınlamanın ardından yaklaşık iki ay sonra alınan EPR spektrumlarında, merkezi sinyal şiddetinin % 25'inin korunduğu görüldü. Bu veriler, ışınlanmış SZ örneğinin herhangi bir ışınlama işlemi uygulanmamış SZ örneğinden 60 gün sonunda bile rahatlıkla ayırt edilebilir durumda olduğunu gösterdi.

Işınlanmamış YZ örneğinin oda sıcaklığında kaydedilen spektrumunda semikinon radikallerinin sebep olduğu EPR sinyali elde edildi. Örneğin 10 kGy ışılandıktan sonra elde edilen spektrumunda selüloz radikallerin sebep olduğu sinyaller belirgin şekilde gözlemlendi. 15 kGy ışınlanan örnekte merkezi sinyalin solunda yer alan sinyalin g değeri 2.0265, sağındaki sinyalin g değeri ise 1.9891 olarak hesaplandı. Ayrıca simülasyon programı yardımıyla örneğin simüle spektrumu elde edilerek, ΔH çizgi genişliği 0.4 mT ve g değeri 2.0090 olarak belirlendi.

Işınlanmamış ve 15 kGy ışınlanan örneğin sinyal şiddetinin 0.1-20 mW mikrodalga güç aralığındaki değişimi incelendi. Her iki örneğin mikrodalga güce bağlı EPR sinyal şiddet değişimlerinin birbirlerinden farklı olduğu gözlemlendi, bu duruma ışınlanmamış ve ışınlanmış örnekte bulunan farklı radikal türlerinin sebep olduğu sonucuna varıldı.

Örneğin elde edilen doz-cevap eğrisinde deneysel sonuçlara en yakın matematiksel denklemler belirlenmeye çalışıldı. Deneysel sonuçlarla matematiksel denklemler arasındaki uyum katsayıları belirlendi. R^2 'nin en düşük değeri 0.9825 olarak hesaplandı.

10 kGy ışınlanmış YZ örneğinin 60 gün boyunca belirli aralıklarla EPR spektrumları elde edildi. Bu spektrumlar yardımıyla sinyal şiddetinin zaman içerisindeki sönümü grafiğe aktarıldı. Örnek bu süre boyunca kapalı, hava almayacak şekilde, karanlık ortamda ve oda sıcaklığında muhafaza edildi. İki ay süresince yapılan incelemelerde örneğin sinyal şeklinde ve g değerinde önemli bir değişikliğin olmadığı tespit edildi. 12. günün sonunda sinyal şiddetinde % 5'lik azalma kaydedildi. 60. günün sonunda ise merkezi sinyalin şiddetindeki kayıp % 80 olarak hesaplandı. Ayrıca merkezi sinyalin her iki tarafında gözlenen sinyaller, iki aylık sürenin sonunda bile hala fark edilebilir durumdaydı. İki ayın sonunda bile ışınlanmış YZ örneğinin herhangi bir ışınlama işlemine maruz kalmayan YZ örneğinden ayırt edilebilir durumda olduğu saptandı.

Işınlanmamış DZ örneğinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumunda semikinon radikallerinin sebep olduğu sinyal elde edildi. Işınlama dozu arttıkça bu sinyalin şiddetinin arttığı belirlendi. Işınlama dozu 7 kGy olunca bu sinyalin her iki tarafında selüloz radikallerinin sebep olduğu triplet yapıdaki uydu sinyalleri belirgin olarak görüldü. 15 kGy ışınlanmış örneğin EPR spektrumunda merkezi sinyalin 3.8 mT'lık bir alana yayıldığı hesaplandı. Yapılan işlemler sonucunda merkezi sinyalin solundaki sinyalin g değerinin 2.0270, solundakinin ise 1.9920 olduğu belirlendi. Mc Kelvey simülasyon yazılımı kullanılarak elde edilen simüle spektrum ile 15 kGy ışınlanmış örnekten elde edilen deneysel spektrumun oldukça uyumlu olduğu görüldü. Bu veriler yardımıyla örneğin g değeri 2.0081, çizgi genişliği ise 0.4 mT olarak hesaplandı.

Işınlanmamış ve gama ile 15 kGy ışınlanmış DZ örneğinin merkezi sinyal şiddetinin, EPR cihazının mikrodalga gücünde meydana gelen değişime bağlı grafiği elde edildi. Işınlanan ve ışınlanmayan örneklerden elde edilen deneysel verilerin 0.1-20 mW güç aralığındaki değişimlerinin birbirlerinden farklı oldukları belirlendi. Bu mantıkla ışınlanmamış ve 15 kGy ışınlanmış DZ örneklerinde var olan radikal türlerinin birbirlerinden farklı oldukları ifade edildi.

Örneğin doz-cevap eğrisi çizilerek, deneysel verilere en yakın matematiksel denklemler elde edildi. Bu denklemlerle deneysel veriler arasındaki korelasyon katsayıları belirlendi. En düşük R^2 değerinin 0.9908 olduğu hesaplandı.

7 kGy ışınlanmış DZ örneği kapalı, hava almayacak şekilde, karanlık ortamda ve oda sıcaklığında muhafaza edildi. Bu süreç boyunca örneğin sinyal şiddeti azalırken; şeklinde veya g değerinde önemli bir değişim gözlenmedi. 12. gün sonunda örneğin sinyal şiddetinde % 53'lük kayıp olurken; iki ay sonra bu kayıp % 69 olarak hesaplandı. Ayrıca ışınlamanın ardından merkezi sinyalin hem sağında hem de solunda belirgin şekilde gözlenen sinyaller 60 günün sonunda alınan EPR spektrumunda çok düşük bir şiddette gözlemlendi. Bu verilere dayanılarak; ışınlanmış DZ örneğinin, ışınlanmamış DZ örneğinden 60 günün sonunda bile EPR spektroskopisi yöntemi kullanılarak rahatlıkla ayırt edilebildiği sonucuna varıldı.

Üç zeytin örneğinin ışınlanmamış spektrumlarında gözlenen merkezi EPR spektrumlarının ayrıca; örneklerin ışınlanmasının ardından merkezi sinyallerin her iki yanında beliren uydu sinyallerinin g değerlerinin birbirlerinden farklı olduğu

belirlenmiştir. Ek olarak örneklerin mikrodalga doyum özelliklerinin, doz-cevap eğrilerinin ayrıca sönüm kinetiklerinde birbirlerinden farklı oldukları gözlenmiştir.

Günümüz dünyasında gama radyasyonundan farklı şekilde yararlanılmaktadır. Ancak radyasyon enerjisinden yararlanılırken dikkat edilmesi gereken en önemli olay, toplum sağlığı olmalıdır. İlaç ve gıda tüketimi de toplum sağlığı açısından çok önemli bir yer tutmaktadır. Aynı zamanda günümüzde ilaç ve gıdalar gama kaynağı kullanılarak sterilize edilmektedirler. Bu sebeple tüketici hem şimdi hem de gelecekte herhangi bir ilacı veya gıdayı tüketmeden önce, herhangi bir ışınlama işlemine maruz kalıp kalmadıklarını ve kalmışlarsa ne kadar dozda ışınlama işlemi uygulandığını bilmek isteyecektir.

Bu mantıkla tez çalışmamızda üç adet antibiyotik etkenli ilaç ve üç adet gıda örneklerinin gama ile ışınlanmalarının ardından yapılarında oluşan ara ürünlerin radyasyon verimlilikleri, mikrodalga güç bulguları ve sönüm kinetikleri ayrıntılı bir şekilde analiz edildi. Hem ilaç hem de gıda örneklerinde, uygulanan radyasyon doz aralıklarında anlamlı bir moleküler yıkımın olmadığı; dolayısıyla örneklerin bu doz aralıklarında gama ile sterilize edilmeye uygun örnekler olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca hem ilaç hem de gıda örneklerimizin ışınlamanın ardından uzunca bir süre sonra EPR spektroskopisi kullanıldığında; ışınlanmamış örneklerin, ışınlama işlemi uygulanan örneklerden rahatlıkla ayırt edilebilecek durumda oldukları sonucuna varıldı.

Diğer ilaç ve gıda örnekleri de benzer şekilde incelenerek gama ışınlamasının örnek üzerindeki etkileri incelenebilir. Ayrıca bu örnekler; ek olarak tavlama deneyleri yapılarak örneklerin farklı sıcaklıklardaki radyasyon duyarlılıkları ve kinetikleri belirlenebilir. İlaç ve gıda örnekleri EPR spektrometresine ek olarak farklı teknikler (yüksek performans sıvı kromatografisi HPLC, kütle spektroskopisi MS) ve farklı ışınlama yöntemleri (X-ışını, UV) kullanılarak ışınlama sonucu oluşan radikallerin yapıları belirlenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Ahn, J.J., Akram, K., Kim, H.K., Kwon, J.H. 2013. Electron spin resonance spectroscopy for the identification of irradiated foods with complex ESR signals. **Food Anal. Methods**, 6: 301-308
- Akyuz, S. 2003. The FT-IR spectra of pyrazinamide complexes of transition metal (II) tetracyanonickelate. **Journal of Molecular Structure**, 651-653, 541-545.
- Aleksieva, K., Georgieva, L., Tzvetkova, E., Yordanov, N.D. 2009. EPR study on tomatoes before and after gamma-irradiation. **Radiation Physics and Chemistry** 78: 823-825.
- Aleksieva, K., Lagunov, O., Dimov K., Yordanov, N.D. 2011. EPR study on non- and gamma-irradiated herbal pills. **Radiation Physics and Chemistry**, 80: 767-770.
- Ambroz, H.B., Kornacka, E.M., Marciniak, B., Ogrodowczyk, M., Przybytniak, G.K. 2000. EPR study of free radicals in some drugs γ -irradiated in the solid state. **Radiation and Physics Chemistry**, 58: 357-366.
- Ambroz, H.B., Kornacka, E.M., Marciniak, B., Przybytniak, G. 2002. Radical decay in irradiated drugs: Flutamide, ifosamide and aminoglutethimide. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 254: 293-298.
- Ay, Ö. 2006. Nükleer tekniklerin gıda sterilizasyonunda kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, 79.
- Aydas, C., Engin, B., Polat, M., Aydın T. 2008. Electron spin resonance study of γ -irradiated Anatolian chickpea (*Cicer arietinum* L.). **Radiation Effects and Defects in Solids**, 163: 7-17.
- Aydın, M. 2006. İmino ve aminoasit bileşiklerinde gama ışınları ile oluşturulan serbest radikallerin EPR ile incelenmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.89.
- Aygün, E., Zengin, D.M. 2005. Atom ve Molekül Fiziği. Bilim Yayıncılık. 5. Baskı. Sayfa:275. Ankara.
- Basly, J.P., Basly, I., Bernard, M. 1998. Electron spin resonance of irradiated ascorbic acid: Dosimetry and influence of powder fineness. **Analytica Chimica Acta**, 372: 373-378.

Basly, J.P., Basly, I., Bernard, M. 1998. Electron spin resonance detection of radiosterilization of pharmaceuticals: Application to four nitrofurans. ***The Analyst***, 123: 1753-1756.

Basly, J.P., Basly, I., Bernard, M. 1998. Electron spin resonance identification of irradiated ascorbic acid: Dosimetry and influence of powder fineness. ***Analytica Chimica Acta***, 372: 373-378.

Basly, J.P., Basly, I., Bernard, M. 1998. ESR spectroscopy applied to the study of pharmaceuticals radiosterilization: Cefoperazone. ***Journal of Pharmaceutical And Biomedical Analysis***, 17: 871-875.

Basly, J.P., Basly, I., Bernard, M. 1998. Influence of radiation treatment on dobutamine. ***International Journal of Pharmaceutics***, 170: 265-269.

Basly, J.P., Basly, I., Bernard, M. 1999. Radiation induced effects on cephalosporins: An ESR study. ***Int. J. Radiat. Biol***, 75: 259-263.

Basly, J.P., Bernard, M. 1997. Radiosterilization dosimetry by ESR spectroscopy: Ritodrine hydrochloride and comparison with other sympathomimetics. ***International Journal of Pharmaceutics***, 149: 85-91.

Basly, J.P., Duroux, J.L., Bernard, M. 1996. Gamma radiation induced effects on metronidazole. ***International Journal of Pharmaceutics***, 139: 219-221.

Basly, J.P., Longy, I., Bernard, M. 1997. ESR identification of radiosterilized pharmaceuticals: Latamoxef and ceftriaxone. ***International Journal of Pharmaceutics***, 158: 241-245.

Basly, J.P., Longy, I., Bernard, M. 1997. Influence of radiation treatment on theodrenaline: ESR and HPLC study. ***International Journal of Pharmaceutics***, 1997: 201-206.

Basly, J.P., Longy, I., Bernard, M. 1998. Electron spin resonance detection of radiosterilization of pharmaceuticals: Application to four nitrofurans. ***The Analyst***, 123: 1753-1756.

Basly, J.P., Longy, I., Bernard, M. 1998. Radiosterilization dosimetry by electron-spin resonance spectroscopy: Cefotetan. ***Analytica Chimica Acta***, 359: 107-113.

Başkan, M.H. 2004. γ -ışınları ile ışınlanmış bazı izobutirik asit türevlerinin EPR incelenmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Bercu, V., Negut C.D., Dului, O.G. 2010. EPR investigation of some desiccated ascomycota and basidiomycota gamma- irradiated mushrooms. ***Radiation Physics and Chemistry***, 79: 1275-1278.

Bhaskar, G., Kumar, V.S., Rao, B.V. 2004. A short stereoselective synthesis of (L)-chloramphenicol and (S)-thiamphenicol. ***Tetrahedron: Asymmetry***, 15: 1279-1283.

Bhat. R., Sridhar, K.R. 2011. Influence of ionizing radiation and conventional food processing treatments on the status of free radicals in lotus seeds: An ESR study. ***Journal of Food and Analysis***. 24: 563-567.

Bortolin, E., Griffin, E.B., Zaragoza, E.C., Coste1, V., Onori, S. 2006. Electron paramagnetic resonance detection of Mexican irradiated spices. ***International Journal of Food Science and Technology***, 41: 375-382.

Bozkurt, E. 2008. Bazı tetrametil amonyum tuzlarının EPR tekniği ile incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Chawla, S.P., Paul, P., Thomas, P., Babu, Y., Sastry, M.D. 1994. Detection of irradiated lamb meat with bone: Effect of chilled storage and cooking on ESR signal strength. ***International Journal of Food Science and Technology***, 34: 41-45.

Chis, V., Pirnau, A., Jurca, T., Vasilescu, M., Simon, S., Cozar, O., David, L. 2005. Experimental and DFT study of pyrazinamide. ***Chemical Physics***, 316: 153-163.

Coşkun, M., Coşkun, M. 2003. Biological dosimeter and related developments. ***Cerrahpaşa J Med***, 34: 207-218.

Çolak, Ş., Korkmaz, M. 2003. Investigation of structural and dynamic features of the radicals produced in gamma irradiated sulfanilamide: an ESR study. ***International Journal of Pharmaceutics***, 267: 49-58.

Çolak, Ş., Korkmaz, M. 2004. Spectroscopic features of radiolytic intermediates induced in gamma irradiated sulfatiazole: an ESR study. ***International Journal of Pharmaceutics***, 285: 1-11.

Damian, G. 2003. EPR investigation of γ -irradiated anti-emetic drugs. ***Talanta***, 60: 923-927.

Damian, G., Schmutzer, G., Petrisor, D., Miclauş, V., Simon, S. 2005. Electron spin resonance studies of γ -irradiated B₃ vitamin. ***Romanian J. Biophys***, 15: 23-28.

Delincee, H. 1996. Detection methods for irradiated foods-an overview. ***Radiation Physics and Chemistry***, 48: 378-379.

Delincee, H., Soika, C. 2002. Improvement of the ESR detection of irradiated food containing cellulose employing a simple extraction method. ***Radiation Physics and Chemistry***, 63: 437-441.

Description of pyrazinamide. Eriřim: [http://dailymed.nlm.nih.gov/dailymed/lookup.cfm?setid=65314bad-fcc2-4e6d-b4ea-2684b7e212c5#nmlm34089-3.]. Eriřim Tarihi: 01.01.2014.

Desroisers, M.F. 1989. Γ -Irradiated seafoods: Identification and dosimetry by electron paramagnetic resonance spectroscopy. ***J. Agric. Food Chem.***, 37: 96-100.

Desroisers, M.F. 1991. Estimation of the absorbed dose in radiation-processed food. ***Appl. Radiat. Isot.***, 42: 617-619.

Desroisers, M.F. 1991. In vivo assesment of radiation exposure. ***Health Physics Society***, 61: 859-861.

Desroisers, M.F. 1996. Current status of the EPR method to detect irradiated food. ***Appl. Radiat. Isot.***, 47: 1621-1628.

Desroisers, M. F., Le, G. 1993. Estimation of the absorbed dose in radiation-processed food. ***J. Agric. Food Cehm.***, 41: 1471-1475.

Duliu, O.G., Ferdes, M., Ferdes, O.S. 2000. EPR identification of irradiated *Monascus purpureus* red pigment. ***Radiation Physics and Chemistry***, 57: 97-101.

EN 1787 Foodstuffs (2000) - Detection of irradiated food containing cellulose method by ESR spectroscopy.

Fattah, A.A. 2002. Identification and dose assessment of irradiated cumin by EPR spectrometry. ***Applied Radiation and Isotopes***, 56: 557-562.

Fauconnet, A.L., Basly, J.P., Bernard, M. 1996. Gamma radiation induced effects on isoproterenol. ***Internattional Journal of Pharmaceutics***, 144: 123-125.

Franco, R.W. A., Martin-Neto, L., Kato, M. S. A., Furlan, G. R., Walder, J.M.M., Colnago, L.A. 2004. Identification of irradiation treatment in black pepper by electron paramagnetic resonance. ***International Journal of Food Science and Technology***, 39: 395-401.

Ghelawi, M.A., Moore, J.S., Bisby, R.H., Dodd, N.J.F. 2001. Estimation of absorbed dose in irradiated dates (*Phoenix dactylifera* L.). Test of ESR response

function by a weighted linear least-squares regression analysis. ***Radiation Physics and Chemistry***, 60: 143-147.

Gibella, M., Crucq, A.S., Tilquin, B., Stocker, P., Lesgards, G., Ra, J. 2000. Electron spin resonance studies of some irradiated pharmaceuticals. ***Radiation Physics and Chemistry***, 58: 69-76.

Gopal, N.G.S. 1978. Radiation sterilization of pharmaceuticals and polymers. ***Radiation Physics and Chemistry***, 12: 35-50.

Gordy, J.E. 1981. Theory and Applications. Mc John Wiley and Sons Inc., New York, 35-36.

Harriman, J.E. 1978. The theoretical foundations of electron spin resonance. ***J. Phys. Chem.***, 37.

İnuğur, M. 2006. İyonize radyasyon uygulamasının taze balıkların kalitesi ve dayanım süresi üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Johansson, D.H., Jessen, C. H., Pøhlsgaard, J., Jensen, K.B., Vester, B., Pedersen, E. B., Nielsen, P. 2005. Design, synthesis and ribosome binding of chloramphenicol nucleotide and intercalator conjugates. ***Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters***, 15: 2079-2083.

Juárez-Calderón, J.M., Negrón-Mendoza, A., Gómez-Vidales, V., Ramos-Bernal, S. 2009. Study of dosimetric properties of acetylsalicylic acid in pharmaceutical preparations by EPR spectroscopy. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, 280: 245-249.

Kameya, H., Ukai, M., Shimoyama, Y. 2013. An ESR study of radiation induced radicals in glucose polymers. ***Radiation Physics and Chemistry***, 84: 232-234.

Kikuchia, M., Hussaina, M.S., Morishita, N., Ukai, M., Kobayashi, Y., Shimoyama Y. 2010. ESR study of free radicals in mango. *Spectro Chima Acta* Part A, 75: 310-313.

Korkmaz, G., Özsayın, F., Polat, M. 2011. An electron spin resonance (ESR) investigation of the dosimetric potential of potassium tartrate. ***Radiation Protection Dosimetry***, 1-7.

Korkmaz, M., Polat, M. 2004. An electron spin resonance study of radicals induced by radiation in oat (*Avena sativa* L.). ***International Journal of Food Science and Technology***, 39: 975-983.

Köksal, F., Köksal, R. 2010. Spektroskopi ve Lazerlere Giriş. Nobel Yayın Dağıtım. Ankara.

Köseoğlu, R., Köksal, F. 2003. Detection of free radicals in γ -irradiated sea snail hard tissues by electron paramagnetic resonance. ***Applied Radiation and Isotopes***, 59: 73-77.

Köseoğlu, R., Köseoğlu, E., Köksal, F. 2003. Electron paramagnetic resonance of some γ -irradiated drugs. ***Applied Radiation and Isotopes***, 58: 63-68.

Kwon, J.H., Chung, H.W., Byun, M.W. 2000. ESR spectroscopy for detecting gamma-irradiated dried vegetables and estimating absorbed doses. ***Radiation Physics and Chemistry***, 57: 319-324.

Maghraby, A., Salama, E., Sami, A., Mansour, A., Sayed, M. 2012. Identification and dosimetry of irradiated walnuts (*Juglans regia*) using EPR. ***Radiation Effects and Defects in Solids***, 167: 170-178.

Maloney, D.R., Tabner, B.J., Tabner, V.A., 1992. An electron spin resonance study of some gamma irradiated fruits. ***Radiation Physics and Chemistry***, 39: 309-314.

MC Kelvey, G.D., 1987. ESR simulation programme, J. Chem. Educ., 64: 497.

Murrieta, H., Munoz, E., Adem, E., Burillo, G., Vazquez, M., Cabrera, E. 1996. Effect of irradiation dose, storage time and temperature on the ESR signal in irradiated oat, corn and wheat. ***Applied Radiation and Isotopes***, 47: 1657-1661.

Naskrent, M., Mielcarek, J. 2007. The effect of ionizing radiation of 1,4-dihydropyridine derivatives in the solid state. ***Spectrochimica Acta***, 67: 251-255.

Osmanoğlu, Y.E. 2011. Antikanser ilaç ve bazı aminoasit bileşiklerinde radyasyon bozulmalarının ESR spektroskopisi ile dozimetrik incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Özkırım Üstündağ, İ. 2009. Radyasyonla sterilizasyon işlemi sırasında kozmetik ürünlerde ve ürün hammaddelerinde oluşan radikalik arabirimlerin karakterizasyonu. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.159.

Özsayın, F., Polat, M. 2011. Irradiation detection of coffee mate by electron spin resonance (ESR). ***Radiation Physics and Chemistry***, 80: 771-775.

Paksu, U. 2013. Gama ışınları ile ışınlanmış ıhlamur örneklerinin Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termolüminesans (TL) teknikleri ile incelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Podzelinska, K., Latimer, R., Bhattacharya, A., Vining, L.C., Zechel, D.L., Jia, Z., 2010. Chloramphenicol biosynthesis: the structure of cmls, a flavin-dependent halogenase showing a covalent flavin–aspartate bond. **Tetrahedron. Asymmetry**, 397: 316-331.

Polat M., Korkmaz, M. 2006. Effect of radiation on solid paracetamol: ESR identification and dosimetric features of γ -irradiated paracetamol. **Radiation Effects and Defects in Solids**, 161: 51-62.

Polat, M., Korkmaz, M. 2003. Use of electron spin resonance technique for the detection of irradiated rice seeds (*Oryza sativa* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, 38: 653-659.

Polat, M., Korkmaz, M. 2008. Detection of irradiated black tea (*Camellia sinensis*) and rooibos tea (*Aspalathus linearis*) by ESR spectroscopy. **Food Chemistry**, 107: 956-961.

Raffi, J.J., Agnel, J.P.L. 1989. Electron spin resonance identification of irradiated fruits. **Radiation Physics and Chemistry**, 34: 891-894.

Raffi, J. 1998. Identifying irradiated foods. **Trends in Analytical Chemistry**, 17: 226-233.

Randsen, B.H., Joachin, C.J., 1989. Atom ve Molekül Fiziği. Çev: Fevzi Köksal, Hasan Gümüş. Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Yayın No: 43, Sayfa: 43. Samsun.

Rehim, F., Basfar, A.A., AL-Kahtani, H.A., Abu-Tarboush, H.M. 1997. The use of electron spin resonance spectroscopy for the detection of irradiated mackerel. **Applied Radiation and Isotopes**, 48: 241-245.

Salikhov, T., Walczak, T., Lesniewski, P., Kham, N., Iwasaki, A., COMI, R., Buckey, J., Swartz, H.M. 2005. EPR Spectrometer for Clinical Applications. Magnetic Resonance Med, Wiley-Liss, Inc.

Sanyal, B., Sharma, A. 2009. A new electron paramagnetic resonance method to identify irradiated soybean. **Journal of Food Science**, 74: N57-N69.

Scewartz H.M., Bolton, J.R., Brog, D.C. 1972. Biological Applications of Electron Spin Resonance. Wiley. New York.

Slifkin, M.A., Suleiman, Y.M. 1977. Dose-responce curves of gamma-irradiated purine and pyrimidine powders. **Int. J. Radiat. Biol.**, 32: 317-323.

Song, K.M., Jeong, E., Jeon, W., Jo, H., Ban, C., 2012, A coordination polymer nanobelt (CPNB)-based aptasensor for sulfadimethoxin. **Biosensors and Bioelectronics**, 33: 113-119.

Tepe Çam, S., Engin, B. 2010. Identification of irradiated sagetea (*Salvia officinalis*L.) by ESR spectroscopy. **Radiation Physics and Chemistry**, 79: 540-544.

Tepe Çam, S., Aydaş, C., Engin, B., Yüce, Ü.C., Aydın T., Polat, M. 2012. ESR and TL studies of irradiated Anatolian laurel leaf (*Laurus nobilis* L.). **Radiation Effects and Defects in Solids**, 167: 410-420.

Torre, H.M., Facchin, G., Kremer, E., Castellano, E.E., Piro, O.E., Baran, E.J., 2003. Characterization of a Cu (II) complex of sulfadimethoxine, **Journal of Inorganic Biochemistry**, 94: 200-204.

Türker, N.S. 2009. Periodontolojide kullanılan tıbbi cihazların (membran, greft, enjektör) gama radyasyonu ile sterilizasyonu üzerinde çalışmalar. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Ulusoy, T., Topaglı, A., İde, S. 1998. Spectroscopic and structural studies on ni-sulfadimethoxine complex, **Pharmaceutics Acta Helvetiae**, 72: 295-300.

Weil J. A.; Bolton J.E. 1994. Electron Paramagnetic Resonance Elemmentary Theory and Practical Applications, Mc John Wiley & Sons Inc., New York, 3-4.

Yakar, S. 2006. Bazı doğal ve sentetik aminoasit bileşiklerinde gama ışınları ile oluşturulan paramanyetik merkezin EPR ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Yordanov, N.D., Aleksieva, K. 2004. X- and Q- band EPR studies on fine powders of irradiated plants. New approach for detection of their radiation history by using Q-band EPR spectrometry. **Radiation Physics and Chemistry**, 69: 59-64.

Yurus, S., Ozbey, T., Korkmaz, M. 2004. ESR investigation of gamma irradiated sulbactam sodium. **Journal of Pharmaceutical And Biomedical Analysis**, 35: 971-978.

Yürüş, S. 2010. Radyasyonla sterilize edilen sefam grubu bazı antibiyotiklerde oluşan radikalik ara ürünlerin karakterizasyonu. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.195.

Zavoisky, E., 1945, J.Phys,9: 211-245.

Zenciroğlu, D., 2005. 4. Ulusal Dezenfeksiyon Kongresi.99-120.

Zenciroğlu, D.,2008. Sterilizasyon Kontrolü, İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Eğitimi Teknikleri, 60: 169-181.

Zeren, M.A. 2008. Atomlar ve Moleküller. Birsen Yayınevi, Sayfa: 65. İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Diyarbakır'da doğdum. Diyarbakır Nevzat Ayaz Anadolu Lisesinden 2002 yılında mezun oldum. 2007 yılında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünden mezun oldum. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında 2008 yılında yüksek lisans programına başladım. 2010 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora programına kabul edildim. Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

