

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FIRINLANMIŞ SÜTLAÇ ÖRNEKLERİ
YÜZEYİNDE ISIL YOLLA OLUŞAN
PARAMAGNETİK MERKEZLERİN ELEKTRON
SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE
İNCELENMESİ

Hülya AYDIN

Temmuz, 2015
İZMİR

**FIRINLANMIŞ SÜTLAÇ ÖRNEKLERİ
YÜZEYİNDE ISIL YOLLA OLUŞAN
PARAMAGNETİK MERKEZLERİN ELEKTRON
SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE
İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

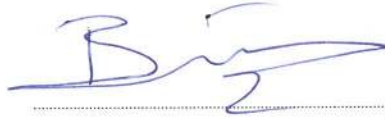
Hülya AYDIN

Temmuz, 2015

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

HÜLYA AYDIN, tarafından PROF. DR. BİROL ENGİN yönetiminde hazırlanan “FIRINLANMIŞ SÜTLAÇ ÖRNEKLERİ YÜZEYİNDE ISIL YOLLA OLUŞAN PARAMAGNETİK MERKEZLERİN ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Birol ENGİN

Yönetici



Prof. Dr. Turgay KARALI

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Nurgay Hacıoğlu

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışma sürecinde ilgi ve desteğini her zaman hissettiren, deneyimleriyle ve eleştirileriyle beni yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Birol ENGİN'e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca hem tez çalışmalarında hem de manevi anlamda bana hep destek olan çok değerli çalışma arkadaşım Araş. Gör. Ufuk PAKSU'ya sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince sevgi, şefkat ve hoşgörüsü ile manevi desteği ile her zaman yanımda olan değerli arkadaşım Yenal KARAASLAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Manevi desteğini esirgemeyen ve beni her zaman motive eden arkadaşlarım Hülya AYDIN ve Gülizar GÜNAY'a teşekkür ederim.

Tez kapsamındaki Termal Gravimetrik Analiz (TGA) verilerinin alınması sırasındaki yardımlarından ötürü DEÜ Kimya Bölümünden Araş. Gör. Dr. Aylin ALTINIŞIK'a teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca arkamda olduklarını ve her daim olacaklarını bildiğim, babam Bayram AYDIN'a, annem Amber AYDIN'a ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.

Hülya AYDIN

FIRINLANMIŞ SÜTLAÇ ÖRNEKLERİ YÜZEYİNDE ISIL YOLLA OLUŞAN PARAMAGNETİK MERKEZLERİN ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu çalışmada Türkiye’de yaygın olarak tüketilen fırınlanmış sütlaç örneklerinde ısıtma işlemleri sonucunda oluşan, insan sağlığı açısından zararlı serbest radikaller Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile incelendi. Sütlaç örneklerinin ısıtma davranışları da Termal Gravimetrik Analiz (TGA) tekniği kullanılarak incelendi. Çalışmada kullanılan sütlaç örnekleri İzmir’de yerel bir pastaneden temin edilmiştir. Çalışmalarda fırınlanmış sütlaç örneklerinin ısıtma işlemi sonucunda kavrulmuş olan üst kısımları kullanılmıştır.

Sütlaç örnekleri doğrudan ısıtma yöntemi ile ısıtıldı. Isıtma işlemi ile sütlaç örneklerinin üst kısımlarında oluşan serbest radikallerin oluşturduğu ESR sinyallerinin spektral parametrelerinin ısıtma sıcaklığına ve ısıtma zamanına bağlı olarak değişimleri incelenmiştir. Isıtma (fırınlama) sıcaklığı ve ısıtma (fırınlama) süresinin artması ile ESR spektrumlarının şiddetinin arttığı buna karşılık spektroskopik yarılmaya çarpanı değerlerinin azaldığı gözlemlendi. ESR spektrumlarının çizgi genişliğinin artan sıcaklık ve ısıtma süresi ile sistematik (düzenli) bir değişim göstermediği gözlemlendi. Sütlaç örnekleri yüzeyinde ısıtma yoluyla oluşan serbest radikallerin aktivasyon enerjileri de bulundu.

TGA analizinde elde edilen termogram sütlaç örneğinde iki farklı sıcaklık değerlerinde ağırlık kaybı olduğu görüldü. Bu ağırlık kaybının ilki sütlaç örneği yapısında bulunan suyun ayrılması, ikincisi ise sütlaç örneğinde organik yapıdan koparılan atom, molekül veya molekül parçalarından kaynaklandığı söylenebilir. TGA eğrisinin birinci türevi alınarak Diferansiyel Termal Gravimetri (DTA) eğrisi çizdirilmiştir. TGA analizinde sütlaç örneğinin yapısının bozunma sıcaklığı, ESR çalışmalarında ısıtma yoluyla serbest radikallerin oluştuğu sıcaklık değerine yaklaşık

ıkmıştır. Sütlaç rneği için yapılan TGA analizi, ESR yöntemi ile elde edilen sonuçları destekler nitelikte çıkmıştır.

Kızartılmış, kavrulmuş, yakılmış veya fırınlanmış organik kökenli gıda maddelerinde ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak sağlığa zararlı olduğu dşnlen serbest radikaller oluşabilir ve ESR spektrumları gözlenebilir.

Anahtar kelimeler: Elektron Spin Rezonans (ESR), paramagnetik merkez, serbest radikal, Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Gravimetri (DTG), ısıtma, sütlaç.

THE INVESTIGATION OF HEAT-INDUCED PARAMAGNETIC CENTERS ON RICE PUDDING SURFACE BY ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) TECHNIQUE

ABSTRACT

In this work thermally generated free radicals on rice pudding widely consumed in Turkey were investigated by ESR technique. The thermal behavior of the rice pudding were investigated by using Thermal Gravimetric Analysis (TGA) technique. The rice pudding is widely consumed in Turkey. The rice pudding are used in this study were obtained from a local bakery in Izmir. The top portion of pudding material was used in the study.

No signal was observed in unheated surface pudding. However, a single-line ESR signal and spectroscopic splitting factor of the heated pudding surface was observed. ESR signals of free radicals generated by heating, changes depending on the heating temperature and heating time were examined. The relative number of paramagnetic species depends on the temperature and heating time. This increase indicates an increase in the density of the free radicals formed. We obtained that ESR signals curve depends on heating time. Based on this curve, we were examined that sold burning pudding include how many free radicals and we examined density of free radicals from the changes depending on the heating temperature and heating time.

According to TGA analysis, we obtain that weight loss at two different temperatures. The first of weight loss results from removal of water present in the rice pudding sample composition. The latter can be said be originated from plucked atom, molecules or molecular fragments from organic structure of rice pudding example. Taking the first derivative of the TGA curves, we was drawn of the Differential Thermal Gravimetric (DTG) curve. The temperature value which the weight loss occurred in the structure of rice pudding example at the TGA analysis is obtained approximately with the temperature value of thermally free radicals formed

in ESR study. Namely, the TGA analysis for the rice pudding sample support the obtained results with the ESR method.

The free radicals that is considered harmful to health depending on the heating temperature in the fried, roasted, burned or baked organic origin foodstuffs may occur, and ESR spectra can be observed.

Keywords: Electron Spin Resonance (ESR), paramagnetic center, free radical, Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Gravimetric (DTG), heating, rice puding.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii

BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
-------------------------------	----------

BÖLÜM İKİ - SERBEST RADİKAL OLUŞUMU VE ETKİLERİ	4
--	----------

BÖLÜM ÜÇ - ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)	6
--	----------

3.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği	6
3.1.1 Magnetik Moment.....	7
3.1.2 Rezonans Koşulu	12
3.1.3 ESR Sinyal Şiddeti, (N).....	14
3.1.4 Spektroskopik Yarılma Çarpanı, (g).....	14
3.1.5 Çizgi Genişliği	16
3.1.6 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	17

BÖLÜM DÖRT - TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)	20
---	-----------

4.1 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Tekniği	20
---	----

BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL YÖNTEM	23
--	-----------

5.1 ESR Tekniği	24
-----------------------	----

5.1.1 Kullanılan ESR Spektrometresi	24
5.1.2 Örneklerin Hazırlanması.....	27
5.1.3 Kinetik Çalışması İçin Isıtma İşlemleri	29
BÖLÜM ALTI - DENEYSEL BULGULAR	30
6.1 ESR Tekniği ile Yapılan Çalışmalar	30
6.1.1 Isıtılmamış (fırınlanmamış) ve Isıtılmış (fırınlanmış) Sütlaç Örneklerinin ESR Spektrumları	30
6.1.2 ESR Soğurma Spektrumlarının Şiddeti	34
6.1.3 ESR Spektrumlarının Spektroskopik Yarılma Çarpanı	34
6.1.4 ESR Soğurma Spektrumlarının Çizgi Genişliği	37
6.1.5 ESR Soğurma Spektrumlarının Şiddetinin Zamanla Değişimi	39
6.1.6 Kinetik Çalışması.....	40
BÖLÜM YEDİ - SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	45
KAYNAKLAR	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Serbest radikal oluşumu.....	4
Şekil 3.1 Uygulanan dış magnetik alan içerisinde elektronun spin yönelimleri	7
Şekil 3.2 Çekirdek etrafında dolanan elektronun yörünge açısal momentumu ve buna karşılık gelen magnetik dipol momenti arasındaki ilişki	7
Şekil 3.3 Elektronun spin açısal momentumu ve spin magnetik momenti.	9
Şekil 3.4 Paramagnetik sistemlerde dış magnetik alanın spin sistemine etkisi.....	11
Şekil 3.5 Elektronik spinlerin manyetik alan içerisindeki a) enerji düzeyleri b) Enerji düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık gelen soğurma eğrisi c) Soğurma eğrisinin birinci türevine karşılıklı gelen ESR spektrumu.	12
Şekil 3.6 ESRsoğurma eğrisinin birinci türevine karşılık gelen ESR spektrumu. I_{pp} ESR sinyal şiddeti (genliği), ΔH_{pp} ESR sinyalinin pikten pike çizgi genişliği, B_0 rezonans alan değeridir.....	13
Şekil 4.1 (a) Çalışmalarda kullanılan Termal Gravimetrik Analiz (TGA) bilgisayar ünitesi, (b) TGA fırını ve tayin ünitesi.....	22
Şekil 5.1 ESR deneylerinde kullanılan fırınlanmamış (ısıtılmamış) sütlaç örneği. ...	23
Şekil 5.3 a) Helmholtz bobinleri ile kaydedilen birinci türev eğrisi, b) ESR soğurma eğrisi. Burada B magnetik alanı göstermektedir.	25
Şekil 5.4 DEÜ Fizik bölümündeki Bruker e-scan X-bant ESR spektrometresi.....	26
Şekil 5.6 Sütlaç örneğini fırınlamak (ısıtmak) için kullanılan porselen kroze ve kiremit kase.	28
Şekil 5.7 Kurutma işlemi için petri kaplarına konulmuş sütlaç örnekleri.....	29
Şekil 5.8 Pyrex ESR tüplerine yerleştirilmiş sütlaç örnekleri.....	29
Şekil 6.1 Bazı ısıtılma (fırınlanma) sıcaklığı değerlerinde sütlaç örnekleri yüzeyinde oluşan serbest radikallerin oluşturduğu ESR spektrumları. Isıtılma süresi 15 dakika. Şekil 6.2’de bulunan ESR spektrumlarının 45×10^3 katı kadar büyütülmüştür.	32
Şekil 6.3 Sütlaç örneği için TGA ve DTG eğrileri.....	33
Şekil 6.4 ESR soğurma eğrisi altındaki alan değerinin (serbest radikal yoğunluğunun) artan sıcaklık değerleri ile değişimi. Isıtılma süresi 15 dakika.	34

Şekil 6.5 Isıtılma sıcaklığına bağlı olarak spektroskopik yarıлма çarpanı g-değerinin değişimi.	36
Şekil 6.6 Sabit sıcaklıkta ısıtılma zamanına bağlı olarak spektroskopik yarıлма çarpanı g-değerinin değişimi.	37
Şekil 6.7 Isıtılma sıcaklığına bağlı ESR soğurma sinyali yarı çizgi genişliğinin değişimi.	38
Şekil 6.8 Farklı sıcaklıklarda ısıtma zamanına bağlı ESR soğurma spektrumu yarı çizgi genişliği değişimi.	39
Şekil 6.9 Oda sıcaklığında bekletilen fırınlanmış sütlaç örnekleri için ESR soğurma spektrumlarının şiddetinin (alan değeri) zamana bağlı değişimi.	40
Şekil 6.10 Sabit sıcaklık değerlerinde ısıtma zamanına bağlı olarak ESR soğurma spektrumunun altında kalan alan (şiddet) değerinin değişimi. Düz çizgiler teorik olarak çizilen fit eğrilerini, semboller deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.	42
Şekil 6.11 Sütlaç örneği için $\ln(k)$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi.	43

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1 Çalışmalarda uygulanan ESR spektrometresi çalışma parametreleri.	27
---	----

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

ESR tekniği, örnekler üzerinde doğal olarak bulunabilen ışınlama ya da ısıtılma işlemleri sonucunda oluşan paramagnetik merkezleri doğrudan inceleme olanağı veren bir spektroskopidir (Engin, 1996). Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) olarak da adlandırılabilir. ESR spektroskopisi, 1945 yılında Sovyet fizikçi Yevgeny K. Zavoisky tarafından keşfedilmiştir (Weil ve Bolton, 1994). ESR spektroskopisi, bir maddenin magnetik alan içine konduğunda maddenin moleküllerinin veya atomlarının uygulanan alan ile etkileşmesini inceler. ESR ile aynı prensiple çalışan Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopisi de vardır. Ancak NMR da çekirdek spini dikkate alınır.

Madde içerisinde çeşitli etmenlerle oluşan veya doğal bir şekilde bulunan serbest radikaller ESR tekniği ile incelenebilirler. ESR tekniğinde, madde içerisinde bulunan serbest radikallere bir dış magnetik alan uygulanır ve serbest radikaller spin yönelimlerine göre farklı enerji seviyelerine yarılarak bu seviyeler arasına gönderilen elektromagnetik dalgayı soğurur ve seviyeler arası geçiş gerçekleşir. ESR spektrometreleri ise bu soğurma spektrumunun birinci türevini sinyal çıkışı olarak verir. Elde edilen ESR sinyal şiddeti, incelenen örnekte doğal olarak bulunan veya herhangi bir dış etki ile (ısıtma, radyasyonla ışınlama, kimyasal reaksiyon, v.b) oluşturulan serbest radikallerin yani paramagnetik merkezlerin sayıları ile orantılıdır. Isıl işleme maruz kalmış organik kökenli bazı arkeolojik örneklerde oluşan serbest radikallerin ESR tekniği ile incelenmesi uzun yıllar önce başlamıştır. Karbon içeren organik maddelerin ısıtılarak kömürleşmesi sonunda serbest radikal elde edildiği ve bu tip serbest radikallerin, karbonlaşma sıcaklığına bağlı olarak, çok belirgin spektroskopik yarıma çarpanı ve yarı çizgi genişliği olan ESR spektrumlarına neden olduğu ilk kez Ingram ve ark. (1954) tarafından gözlemlendi. Daha sonra arkeolojik kökenli buğday tanelerinde ısıl işlem sonucunda oluşan serbest radikallerin oluşturmuş olduğu ESR sinyallerine ait spektral parametrelerin ısıtma sıcaklığı ve ısıtma süresine bağlı değişimleri takip edilerek bu arkeolojik örneklerin ısıl geçmişleri ortaya çıkarılabildiği (Hillman ve ark., 1983; Robins ve ark., 1984). Benzer bir çalışma Van (Türkiye) yakınlarındaki bir arkeolojik kazıdan elde edilen

kavrulmuş arkeolojik mercimek örnekleri için de gerçekleştirilmiş ve bu örneklerin geçmişte maruz kaldıkları maksimum sıcaklık değeri belirlenebilmiştir (Aydaş ve ark., 2010). Buğday ve mercimek gibi tahıl taneleri bolca karbon içeren organik bileşiklerdir. Bu nedenle bu tahıl taneleri ısıtıldıklarında bünyelerinde, ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak, serbest radikaller oluşabilmekte ve bunların ESR spektrumları gözlenebilmektedir. Bu tip organik moleküllerde oluşan serbest radikaller σ veya π yörüngemsi özelliği taşırlar. Özellikle π yörüngemsi özelliği taşıyan serbest radikaller normal ortam sıcaklığında çok uzun ömürlü olmaktadır (Austen ve ark., 1957; Engin ve ark., 2006). Bu nedenle geçmiş arkeolojik dönemlerde herhangi bir yolla ısıtılmış tahıl taneciklerinin günümüzde vereceği ESR spektrumları, geçmiş dönemlerdeki ısıtılma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ortaya çıkacaktır. Diğer yandan arkeolojik taşların belli sıcaklıklarda ısıtılması sonunda bu taşların yapısında bulunan organik maddelerin ısı etki sonucunda ayrışması ile ortaya çıkan ya da kaybolan $\dot{C}$, $\dot{C}H_3$ gibi serbest radikallerle Mn^{2+} gibi paramagnetik iyonların ESR tekniği ile incelenmesi, bu tür arkeolojik taşların da ısı geçişlerinin incelenmesine neden oldu (Robins ve ark., 1981; Robins ve ark., 1982). Daha sonraki çalışmalarda çeşitli arkeolojik kemik ve fildişi örneklerinde ısı etki ile oluşan serbest radikallerin oluşturduğu ESR sinyalleri ile bu tür arkeolojik örneklerin ısı geçişlerinin belirlenmesine çalışılmıştır (Robins, 1984; Sales ve ark., 1985). Isıl yolla organik maddelerde oluşan serbest radikallerin oluşturmuş oldukları ESR sinyallerinin yukarıda belirtilen arkeoloji alanındaki kullanımlarına ilave olarak, son yıllarda yoğun tüketime sahip bazı gıda örneklerinde ısıtılma sonucu oluşan serbest radikallerin ısıtılma sıcaklığı ve süresine bağlı değişimleri de ESR tekniği ile ayrıntılı olarak incelenmiştir (Yordanov ve Mladenova, 2003; Yordanov ve ark., 2007; Andersen ve ark., 2011). Yordanov ve ark. (2003) ekmekte ısıtılma sonucunda oluşan serbest radikalleri ESR tekniği ile incelemişlerdir. Ekmeğin kabuk kısmında ısıl yolla oluşan serbest radikal yoğunluğunun orta ve alt kısımlarına göre yaklaşık olarak 2-5 kat daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Diğer bir deyişle, doğrudan ısıtma işlemine maruz kalmış ekmeklerin kabuk kısımlarında daha fazla sayıda serbest radikal olduğu sonucuna varılmıştır. Öte yandan Yordanov ve Mladenova (2007) fıstık, kayısı, ceviz ve badem örneklerinde de ısıl işlem sonucunda oluşan serbest radikallerin sayısının ısıtma sıcaklığı ve ısıtma süresine bağlı değişimlerini

ESR tekniği ile incelemişlerdir. Artan ısıtma sıcaklığı ve ısıtma süresi ile bu örneklerdeki serbest radikallerin sayısının arttığını gözlemlemişlerdir.

Sonuç olarak denebilir ki, kızartılmış, kavrulmuş, yakılmış veya fırınlanmış organik kökenli gıda maddelerinde ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak sağlığa zararlı olduğu düşünölen serbest radikaller oluşabilir ve ESR spektrumları gözlenebilir. Sütlaç gibi gıda maddeleri de bolca karbon içeren organik bileşiklerdir. O halde bu gıda maddesi de ısıtıldığında bünyesinde, ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak, ESR spektrumu verebilen serbest radikaller oluşabilir.

Bu çalışmanın amacı özellikle ölkemizde yaygın olarak tüketilen fırınlanmış sütlaç örneklerinin yüzeylerinde ısıl yolla oluşan serbest radikallerin (paramagnetik merkezlerin) davranışlarını ESR tekniği ile incelemektir. Bu çalışma fırınlanmış sütlaç örnekleri üzerinde ısıl yolla oluşan serbest radikallerin davranışlarını incelemeye yönelik olarak ESR tekniği ile yapılmış olan ilk çalışmadır. Çalışma kapsamında ısıl işlem sonucunda oluşan serbest radikallerin oluşturmuş olduğu ESR sinyallerine ait spektral parametrelerin (sinyal şiddeti, sinyal genişliği, sinyalin spektroskopik yarıлма çarpanı) ısıtma sıcaklığı ve ısıtma süresine bağlı değişimleri incelenmiştir.

Tezin 2. bölümünde serbest radikallerin oluşumu ve etkileri ile ilgili teorik bilgi verildi. Üçüncü bölümde Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisinin, yalnızca bu çalışmada kullanılan, temel kavramları üzerinde duruldu. Dördüncü bölümde Termal Gravimetrik Analiz (TGA)'den bahsedildi. Bölüm beşte çalışmada kullanılan ESR deneyi yöntemi anlatıldı. Altıncı bölümde deneysel bulgulara yer verildi. Sonuçların tartışılması ise yedinci bölümün konusunu oluşturdu.

BÖLÜM İKİ

SERBEST RADİKAL OLUŞUMU VE ETKİLERİ

1950'lerde hücre içinde reaktif oksijen çeşitlerinin üretildiği tespit edilmiştir. Commoner ve ark. (1954) ilk kez, hücre içinde serbest radikal oluşumunu Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniğini kullanarak tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada metabolik bakımdan aktif hücrelerde diğer hücrelere kıyasla daha fazla serbest radikal olduğu anlatılmaktadır. Üretilen serbest radikallerin yaşlanma ve hücre ölümlerine sebep olduğu ise ilk olarak 1956 yılında Denham Harman tarafından ileri sürülmüştür (Ekici ve Sağdıç, 2008).

Elektronlar genelde çiftlenimli halde bulunurlar. Bu yüzden atomlar kimyasal yolla kovalent bağlarından koptuklarında, çiftlenimli halde bulunan elektronlar birbirinden ayrılarak çiftlenimsiz elektronları oluştururlar (Şekil 2.1). Bu çiftlenimsiz elektronları içeren atom, molekül veya molekül parçalarına serbest radikal denir. Serbest radikaller bünyelerinde çiftlenimsiz tek elektron bulundurdıklarından dolayı oldukça kararsızdırlar. Yani reaktiftirler. Bu yüzden serbest radikaller kararlı olabilmek için en yakınlarındaki moleküllerden bir elektron çalmaya veya molekülle kimyasal bağ kurmaya çok isteklidirler (Ekici ve Sağdıç, 2008).



Şekil 2.1 Serbest radikal oluşumu (Serbest radikaller, b.t).

Serbest radikaller vücudun içinde ve dışında meydana gelen etkenlerden dolayı oluşurlar. Vücut içinde; oksijenli solunum, metabolizma ve enfeksiyon gibi etkilerle

oluşur (Pryor,1976). Vücut dışında ise sigara, alkol, x-ışınları, gama ışınları, güneş ışınları (UV), kirlilik ve çevresel faktörlerle serbest radikaller oluşabilir (Yordanov ve ark., 1996; 2001).

Modern yaşamda, insan vücudunda serbest radikallerin oluşmasına yol açan etkenlere sürekli olarak maruz kalınabilir. Satın aldığımız besinlerin içeriğinde zirai kimyasal maddeler olup, bu besinler tüketilmeleri halinde vücudumuzda serbest radikal üretimine neden olabilirler. Benzer şekilde kullandığımız doktor tavsiyeli birçok ilaç da vücudumuzda serbest radikal üretimine neden olabilir. İşlenmiş besinler yapılarında genellikle yüksek düzeyde lipit peroksit barındırırlar. Lipit peroksitler, kalp-damar sistemini tahrip eden serbest radikallerin oluşumuna yol açabilirler. Sigara dumanı serbest radikal yoğunluğunun artmasına sebep olabilir. Özellikle alkol, güçlü bir serbest radikal kaynağıdır. Ayrıca, bütün elektromagnetik radyasyon çeşitleri de (güneş ışınları da dahil) serbest radikal oluşumuna neden olabilir. Cilde gelen güneş ışınları, ciltte serbest radikal üretilmesine yol açabilir. Bu da ciltte yaşlanma, kırışma ve yıpranma gibi sorunlara neden olur. Uzun süreli ve yoğun bir şekilde güneş ışığına maruz kalındığı takdirde cilt kanserine bile neden olabilir (Serbest radikaller, b.t).

Vücuda giren ya da vücutta oluşan serbest radikaller DNA'ya saldırabilir ve fonksiyon bozukluğu, mutasyon veya kansere sebep olabilirler. Enzimlere ve proteinlere saldırarak normal hücresel faaliyetleri bozabilirler. Kan damarlarını döşeyen hücrelerin zarlarında meydana gelen bu tür bir tahribat, atardamarların sertleşmesine, kalınlaşmasına ve sonunda da kalp krizi ve felçlere yol açabilir (Serbest radikaller, b.t).

Yukarıda belirtilen özellikleri nedeniyle özellikle gıda maddelerinde herhangi bir dış etki ile oluşabilen serbest radikallerin özelliklerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasında fırınlanmış sütlaç örneklerinin yüzeyinde ısıl yolla oluşan organik kökenli serbest radikaller Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile incelenmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

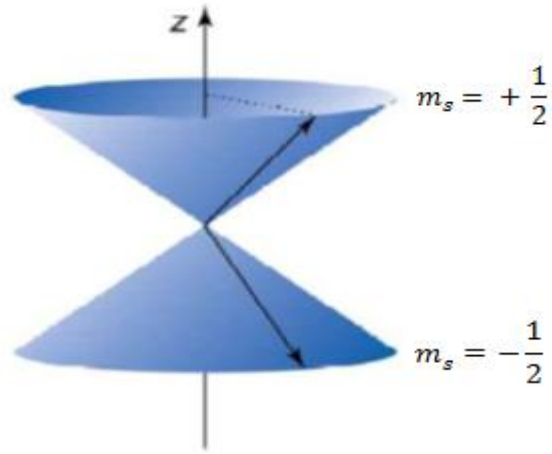
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)

3.1 Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği

Spektroskopi, elektromagnetik dalganın madde ile etkileşmesi sonucunda atom, molekül, iyon gibi yapılar tarafından salınan veya soğurulan enerjiyi inceleyen ve madde hakkında bilgi veren bir tekniktir. Soğurulan ya da salınan enerjinin frekansı enerji düzeylerinin ölçüsüdür. Bu nedenle frekansın ölçülmesi ile çalışılması gereken spektroskopik teknik tespit edilebilir (Bal, 2013) .

Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopi tekniği atomik, iyonik ve moleküler yapıdaki çiftlenimsiz elektronların tespitine dayanır. ESR, elektromagnetik dalga ile çiftlenimsiz elektronun magnetik momenti arasında oluşan etkileşimi inceler. ESR tekniğinde paramagnetik sistemler incelenir. Paramagnetik sistemler, bünyelerinde çiftlenimsiz elektron barındıran atom, iyon, molekül ya da molekül parçalarından oluşan sistemlerdir. Bünyelerinde bu çiftlenimsiz elektronları bulunduran atom, iyon, molekül veya molekül parçalarına serbest radikaller de denir.

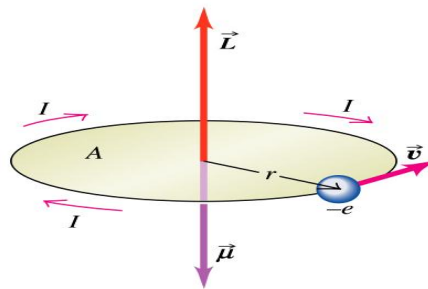
Paramagnetik özelliğe sahip bir örnekte, magnetik dipol momentler dış magnetik alan yokluğunda rastgele yönelirler. Böyle bir sisteme dışarıdan magnetik alan uygulandığında (z-ekseni yönünde), rastgele yönelmiş olan magnetik dipoller uygulanan dış magnetik alan etrafında dönü hareketi yapar ve spin yönelimine bağlı olarak manyetik alanla aynı veya zıt yönde yönelirler (Şekil 3.1) (Saifutdinov, 2002; Paksu, 2013).



Şekil 3.1 Uygulanan dış magnetik alan içerisinde elektronun spin yönelimleri (Tokgöz, 2012) .

3.1.1 Magnetik Moment

Klasik olarak alanı A olan dairesel bir sarımdan geçen i elektrik akımı, sarım düzlemine dik bir doğrultuda ve akım şiddeti ile alanın büyüklüğüne bağlı bir magnetik moment oluşturur. Buna bağlı olarak değişmez bir eksen etrafında dönen her yüklü parçacık, bu hareketinden dolayı bir magnetik momente sahiptir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Çekirdek etrafında dolanan elektronun yörünge açısal momentumu ve buna karşılık gelen magnetik dipol momenti arasındaki ilişki (Tokgöz, 2012) .

Burada $\vec{\mu}$ magnetik dipol moment, $\vec{L}$ ise yörünge açısal momentumudur. Magnetik dipol moment ile i akımı taşıyan bir telin alanı arasındaki ilişki şöyledir;

$$\vec{\mu} = i A \hat{n} \quad (3.1)$$

Bir elektronun yükü e ve kütlesi m_e ise;

$$i = \frac{e v}{2\pi r} \quad (3.2)$$

ve

$$A = \pi r^2 \quad (3.3)$$

dir. Bu değerler 3.1.1.1 ifadesinde kullanılırsa;

$$\vec{\mu} = 1/2 e v r \hat{n} \quad (3.4)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı;

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_e} m_e v r \hat{n} \quad (3.5)$$

olarak da yazılabilir. Burada açısal momentum $\vec{L}$ şu şekilde yazılır;

$$\vec{L} = m v r \hat{n} \quad (3.6)$$

Açısal momentum $\vec{L}$, magnetik moment $\vec{\mu}$ de yerine yazılırsa bağıntı;

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Bu bağıntıda elektronun yörünge açısal momentumu ile magnetik momentleri arasındaki orantıya jiromagnetik oran denir ve aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$\gamma = \frac{e}{2m_e} \quad (3.8)$$

Elektronun yükü negatif (-) olduğundan;

$$\vec{\mu} = -\gamma \vec{L} \quad (3.9)$$

değerini alır. Buna göre bir elektron için daima yörünge açısal momentumuna zıt yönde bir magnetik dipol moment karşılık gelir (Şekil 3.2).

Yörünge açısal momentumuna kuantum mekaniksel olarak bakılırsa, açısal momentum $\hbar$ ve katları şeklinde kesikli değerler alabilecektir. Buna bağlı olarak magnetik momentin alacağı değerler de kesikli olacaktır.

$$|\vec{L}| = \hbar n \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3.10)$$

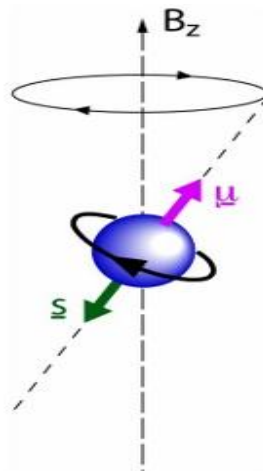
$n = 1$ için magnetik dipol moment;

$$\mu = -\frac{e\hbar}{2m_e} \quad (3.11)$$

değerini alır. Magnetik momentin bu değerine, magnetik momentin temel birimi olan Bohr magnetonu denir.

$$|\vec{\mu}| = \mu_B \quad (3.12)$$

Hollandalı iki fizikçi Unlenbeck ve Goudsmit 1925 yılında, elektronların çekirdek etrafındaki yörüngesel hareketinden başka, kendi eksenini etrafında da bir açısal hareketinin olduğunu fark ettiler. Yüklü bir küre olarak tasarlanan elektronun çekirdek etrafındaki yörüngesel hareketinden başka, kendi eksenini etrafındaki hareketinden ileri gelen $\vec{S}$ spin açısal momentumuna da sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 3.3). Negatif bir yükün dönme hareketinden dolayı elektronun sahip olacağı $\vec{\mu}_s$ spin manyetik momenti, elektronun spin açısal momentumu ile zıt yöndedir (Başar, 2000).



Şekil 3.3 Elektronun spin açısal momentumu ve spin magnetik momenti (Başar, 2000).

Elektronların spin dipol momentleri kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Ancak bu yük dağılımının şekli tam olarak bilinemediğinden spine ait magnetik dipol momentinin matematiksel hesaplanması zorlaşmaktadır. Bu nedenle elektronun spinine ait magnetik dipol moment, yörüngesel dipol momentine benzetilerek formülüne edilir.

Elektronun spin açısal momentum vektörü;

$$\vec{S} = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (3.13)$$

ve spin kuantum sayısı;

$$s = \frac{1}{2} \quad (3.14)$$

değerindedir.

Z yönünde uygulanan bir dış magnetik alan altında, spin açısal momentum vektörü de z yönünde yönelmeye başlar ve z yönünde bir bileşen oluşur (Şekil 3.4).

Bu bileşen $\vec{S}_z$ ile gösterilir. $\vec{S}_z$;

$$-S, S+1, \dots, S \quad (3.15)$$

olmak üzere $(2S+1)$ tane değer alır. Ve;

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{S} \quad (3.16)$$

$$\vec{\mu}_z = -g\mu_B \vec{S}_z \quad (3.17)$$

olur.

Z bileşeninin magnetik dipol momentinin öz değeri ise;

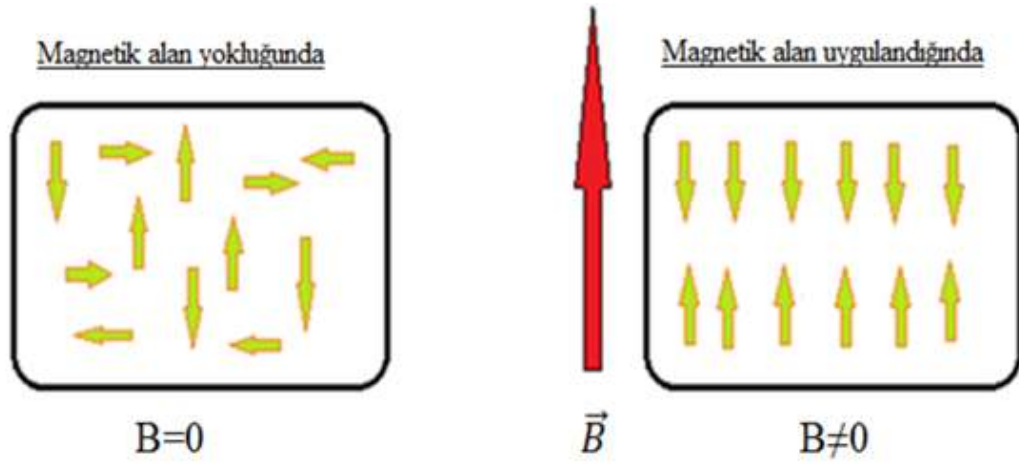
$$S_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad (3.18)$$

değerini alır. Burada serbest elektron için spin kuantum sayısı $m_s = \pm \frac{1}{2}$ gibi iki farklı değer alabilir.

Çiftlenimsiz elektronun varlığındaki magnetik moment çok küçük bir çubuk mıknatıs gibi düşünülebilir. Dış magnetik alan içerisine konulan bu magnetik momentler, dış magnetik alan ile etkileşirler. E etkileşme enerjisi, magnetik moment vektörü ile dış magnetik alan vektörünün $\vec{B}$ skaler çarpımına eşittir.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.19)$$

Dış magnetik alanın etkisi ile paramagnetik sistemlerdeki magnetik dipol momentleri, dış magnetik alanla paralel ya da anti-paralel olacak şekilde yönelirler (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Paramagnetik sistemlerde dış magnetik alanın spin sistemine etkisi.

Paralel ve anti-paralel spin yönelimleri için enerji değerleri;

$$E_{\alpha} = \frac{g \mu_B B_z}{2} \quad (3.20)$$

ve

$$E_{\beta} = -\frac{g \mu_B B_z}{2} \quad (3.21)$$

değerini alır. Burada E_{α} spin-yukarı (dış alan ile aynı yönlü), E_{β} ise spin-aşağı (dış alan ile ters yönlü) durumlarına karşılık gelen enerji öz değerlerini gösterir.

3.1.2 Rezonans Koşulu

Dış magnetik alan yokluğunda elektronun spin enerji seviyeleri çakışık (dejenere) durumdadır. Bu dejenere spin enerji seviyelerine sahip sisteme dışarıdan bir magnetik alan uygulandığında bu enerji seviyeleri iki farklı enerji düzeyine yarılır. Elektronun spin enerji düzeylerindeki bu tür yarılmalara Zeeman yarılması denir.

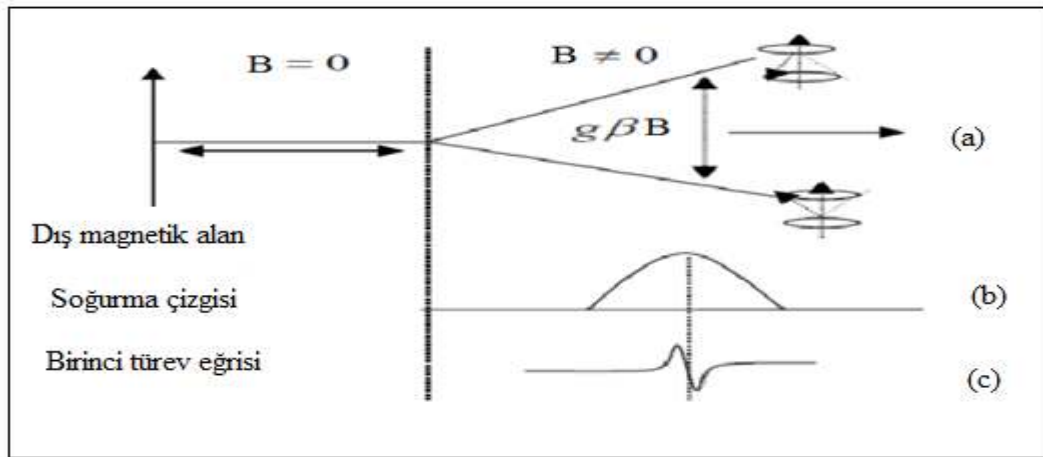
İki spin enerji düzeyi arasındaki enerji farkı;

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = g\mu_B B_z \quad (3.22)$$

olarak verilir. Enerjisi ΔE enerji farkına eşit bir mikrodalga fotonu sistem üzerine gönderilirse sistem mikrodalga fotonu ile etkileşip gönderilen enerjiyi soğurur (Şekil 3.5). Bu etkileşme şöyle ifade edilir;

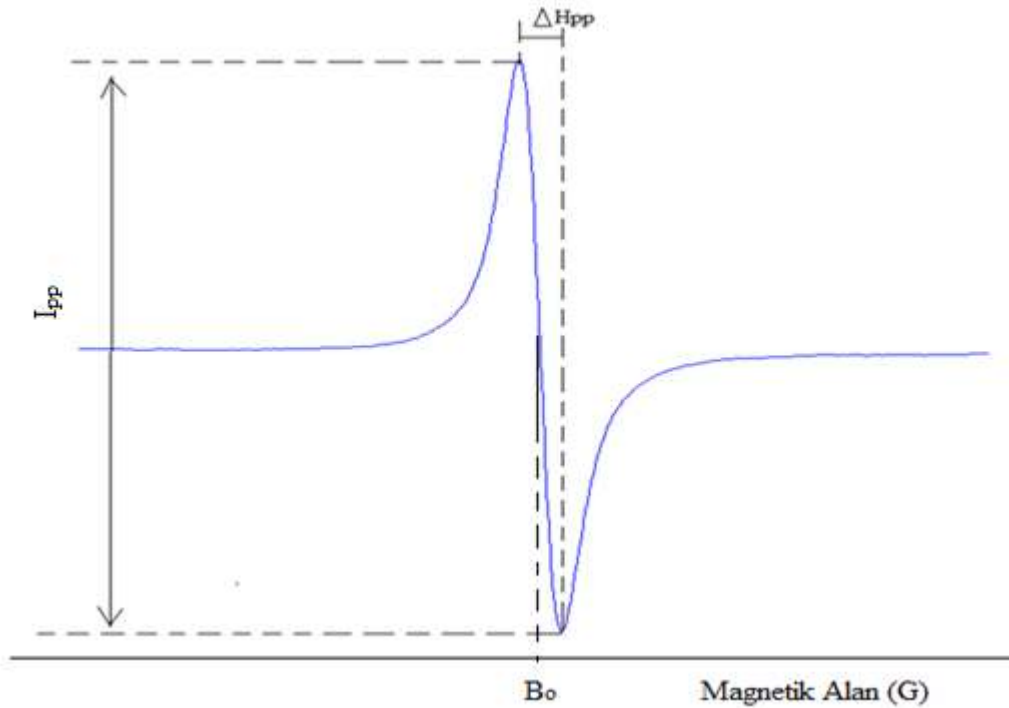
$$h\nu = E_{\alpha} - E_{\beta} = g\mu_B B_z \quad (3.23)$$

bu etkileşme rezonans koşulu olarak bilinir. Bu ifadede h Plank sabitini, ν mikrodalga fotonun frekansını, g spektroskopik yarıma çarpanını, μ_B Bohr magnetonunu ve B_z 'de z-ekseni doğrultusundaki dış magnetik alanının şiddetini göstermektedir.



Şekil 3.5 Elektronik spinlerin manyetik alan içerisindeki a) enerji düzeyleri b) Enerji düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık gelen soğurma eğrisi c) Soğurma eğrisinin birinci türevine karşılık gelen ESR spektrumu (Tokgöz, 2012).

ESR deneylerinde rezonans koşulu iki farklı durumda gerçekleştirilebilir. Birincisi magnetik alan sabit tutulup mikrodalga frekansı değiştirilebilir. İkincisi ise mikrodalga frekansı sabit tutulup magnetik alan değiştirilebilir. Genel olarak ESR spektrometrelerinin çoğunda mikrodalga frekansı sabit tutulup dış magnetik alan değiştirilir. Belli bir ν mikrodalga frekansı için uygulanan B_z dış magnetik alanı, (3.23) eşitliğini sağlayana kadar değiştirilirse B_z gibi bir magnetik alan değerinde enerji soğurması olur. Soğurulan bu enerji ESR spektrometresinin çıkışında ya doğrudan ya da birinci türev spektrumu olarak kaydedilir. Çoğu ESR spektrometrelerinde, gürültü düzeyinin düşürülmesi, çözücülüğünün arttırılması gibi faydalarından dolayı soğurma eğrisinin birinci türevi çizdirilir (Şekil 3.5c). Çizdirilen bu birinci türev eğrisi, ΔH_{pp} pikten pike çizgi genişliği, I sinyalin şiddeti (genliği) ve B_0 rezonans alan değerleriyle belirlenir (Şekil 3.6). ESR spektrumlarının bu tez çalışmasında üzerinde durulan temel özellikleri, soğurma eğrisinin altında kalan alan, yani spektrumun şiddeti, çizgi genişliği ve spektroskopik yarıлма çarpanıdır. Aşağıda, bu nicelikler üzerinde kısaca durulmuştur.



Şekil 3.6 ESR soğurma eğrisinin birinci türevine karşılık gelen ESR spektrumu. I_{pp} ESR sinyal şiddeti (genliği), ΔH_{pp} ESR sinyalinin pikten pike çizgi genişliği, B_0 rezonans alan değeridir.

3.1.3 ESR Sinyal Şiddeti, (N)

Bir ESR spektrumunun sinyal şiddeti, incelenen örnekte rezonansa giren serbest radikal yoğunluğu (spin yoğunluğu) hakkında bilgi verir (Anbar, 2006). Soğurma spektrumunun altında kalan alan serbest radikal (çiftlenimsiz elektron) sayısının bir ölçüsüdür. ESR çizgi genişliğinin sabit olduğu durumlarda soğurma eğrisinin birinci türev eğrisinin tepeden tepeye yüksekliği, örneğin sahip olduğu serbest radikal sayısının bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir (Poole, 1967; Özgür, 2003; Korkmaz, 2010). O halde herhangi bir standart örneğe ait spin yoğunluğu biliniyorsa doğrudan karşılaştırma yaparak incelenen örneğin mutlak spin yoğunluğu bulunabilir. Bu çalışmada mutlak spin yoğunluğu yerine değişik sıcaklıklarda elde edilen ESR spektrumlarının bağıl şiddetleri karşılaştırıldı. Çalışmalarda ESR soğurma spektrumlarının altındaki alan (N) değerleri $N \sim I_{pp}(\Delta H_{pp})^2$ ifadesinden hesaplandı. Burada I_{pp} ve ΔH_{pp} değerleri sırasıyla elde edilen birinci türev ESR spektrum çizgilerinin tepeden tepeye yüksekliğini ve tepeden tepeye genişliğini göstermektedir (Şekil 3.6). Bu çalışmada ESR sinyal şiddetleri kütle normalizasyonu yapılarak keyfi birimlerle (k.b) ifade edilmiştir.

3.1.4 Spektroskopik Yarılma Çarpanı, (g)

Bir ESR sinyalinin yeri genellikle soğurma eğrisinin birinci türevinin sıfır çizgisini (base-line) kestiği yer olarak tanımlanır. Asimetrik ESR spektrumlarında türevlerin maksimum ve minimum noktaları da çoğu kez sinyalin yerini belirtmek için kullanılır. Sinyalin yeri Gauss (veya Tesla) olarak ölçülür ve genellikle spektroskopik yarılma çarpanı denilen ve “g” ile gösterilen bir değer ile ifade edilir. g değeri rezonansın olduğu magnetik alan ile frekans arasındaki bir orantı sabiti olarak tanımlanabilir ($\Delta E = h\nu = g\beta B_z$). Genellikle, bir molekülde bağlı bir çiftlenimsiz elektron ile serbest elektronun g değerleri farklıdır. Serbest elektron için $g=2,0023$ ’dür. Çiftlenimsiz elektronun yörüngesel açısal momentumunun gerektirdiği magnetik etkileşmeler, g değerinin serbest elektronun g değerinden farklı çıkmasına neden olur. Atom veya moleküldeki çiftlenimsiz bir elektronun yörünge açısal momentumu elektronun bulunduğu kimyasal çevreye bağlı olacaktır. Sonuç

olarak g değerinin serbest elektronun g değerinden farklı çıkması, tıpkı NMR (Nükleer Magnetik Rezonans)'daki kimyasal kayma gibi değerlendirilebilir. Bilinmeyen bir örneğin g_0 değeri genellikle bir standart karşılaştırma maddesi kullanılarak saptanır. En sık kullanılan karşılaştırma maddesi Difenil Pikril Hidrazil (DPPH)'dir ($g_s=2,0036$). Örneğe uygun koşullarda DPPH eklenip birlikte spektrum çekilir. Örneğe ait spektroskopik yarıma çarpanı g_0 , standart örneğin spektroskopik yarıma çarpanı g_s ise;

$$g_0 = g_s B_s / B_0 \quad (3.24)$$

bağıntısı ile belirlenir. Bağıntıda geçen B_s standardın, B_0 ise incelenen örneğin rezonans magnetik alan değerleridir. Bu ifade kullanılarak g değeri bilinmeyen bir örneğin g değeri bulunabilir.

ESR spektrumlarının rezonans alan değerlerinin örneklerde değişmesi, bu birimlerin magnetik momentlerinin serbest elektronun magnetik momentine eşit olmamasından dolayıdır. Çünkü bu oluşumda spin yörünge bağlaşımı önemlidir. Bu da kaydedilen spektrumun yatay magnetik alan ekseninin hangi bölgesinde ortaya çıkacağını tespit eder. Bu sonuç g değerindeki farklılık olarak deneysel spektruma yansır (Ikeya, 1993; Korkmaz, 2010). Kristallerde g değeri, kristal eksenleri ile ilgili olarak uygulanan dış magnetik alanın yönüne bağlıdır. Bu olaya anizotropi denir. Anizotropi etkisi spektrumlarda simetrinin bozulmasına neden olur. Isıl etki ile karbonlaşmış gıda örneklerinde spektroskopik yarıma çarpanı uygulanan dış magnetik alanın yönelmesine bağlı değildir. Bu nedenle g spektroskopik yarıma çarpanı skaler bir sayıdır.

Bu çalışmada kullanılan standart, spektroskopik yarıma çarpanı $g=1,9798$ olan Bruker Marker Accessory standardıdır. Sütlaç örneği için alınan ESR spektrumları bu standart madde ile karşılaştırılarak doğruluğu test edilmiştir.

3.1.5 Çizgi Genişliği

Genel olarak bir ESR spektrumunun şekli her iki enerji düzeyinde bulunan spin sayısına bağlıdır. Bu da büyük ölçüde molekül veya atomda elektronun bulunduğu çevre tarafından etkilenir. Normal koşullarda, ısısal denge halinde her iki düzeydeki parçacık sayısı Boltzman dağılımı ile verilir.

$$N=N_0\exp(-\Delta E/kT) \quad (3.25)$$

Burada, N yüksek enerji düzeyindeki parçacık sayısı, N_0 düşük enerji düzeyindeki parçacık sayısı, ΔE düzeyler arası enerji farkı, k Boltzman sabiti ve T terimi de mutlak sıcaklıktır.

Boltzman dağılımının gereği olarak düşük enerji düzeyindeki parçacık sayısı daha fazladır. Rezonans durumunda net bir soğurma olur. Bu soğurma sonunda dağılım bozulur. Deneysel olarak spektrumun yeniden gözlenebilmesi için yüksek enerji düzeyinde Boltzman dağılımının gerektirdiğinden fazla sayıda olan parçacıkların enerjilerini harcayarak tekrar düşük enerji düzeyine geçmesi gerekir. Bu olaya durulma (relaxation) denir. Aksi takdirde yüksek enerji düzeyindeki parçacıkların sayısı gittikçe artar ve sonunda her iki düzeydeki parçacık sayısı eşit olur. Bu durumda net bir soğurma olmadığı için ESR sinyali gözlenmez. Bu olaya ESR sinyalinin doyumu (saturation) denir. Normal ölçüm koşullarında yüksek enerjili parçacıklar, enerjilerini çeşitli yollarla harcayarak sürekli olarak düşük enerjili hale geçerler. Bu olay farklı iki mekanizmada gerçekleşir. Bu mekanizmalar, Spin-örgü durulma zamanı (T_1) ve Spin-spin durulma zamanı (T_2) olarak bilinir. Spin-örgü durulma zamanı, mıknatıslanma vektörünün B_0 dış magnetik alanına paralel davranışını izler ve ısısal denge durumuna gelebilmek için B_0 doğrultusundaki net mıknatıslanma vektörüne ulaşmaya çalışır. Diğer bir deyişle ΔE enerjisi çevreye, yani aynı moleküldeki veya komşu moleküldeki diğer atomlara aktarılır. Düşük mikrodalga gücü ile çalışıldığında, spin-örgü (çevre) durulması ısısal dengeyi kurmaya yetecek kadar hızlı olur. Mikrodalga gücü arttıkça, düşük enerji düzeyinden yüksek enerji düzeyine geçiş hızı artar ve bir süre sonra spin-örgü durulması hızına ulaşır. Bu durum güç doyumu (power saturation) olarak bilinir. ESR da güç doyumu

çizginin şeklinin değişmesine neden olur. Bu nedenle, ESR da mümkün olduğu kadar doyum değerinden uzaktaki düşük mikrodalga güç değerleriyle çalışılmalıdır. Spin-spin durulma zamanı ise, mıknatıslanma vektörünün B_0 dış magnetik alanına dik bileşenlerini izlemektedir ve ısı denge durumu için sıfır değerine ulaşmaya çalışmaktadır. Yani spin-spin durulması spin enerji düzeylerinin spin sistemi içinde yeniden düzenlenmesidir. Bu da ΔE enerjisinin komşu elektronlara aktarılması yoluyla olur. Durulma zamanları, ESR spektrum çizgilerinin genişliğini belirlemektedir (Apaydın, 1996; Pembegül, 1996; Paksu, 2013). Çizgi genişliği, basitçe, ESR soğurma spektrumunun maksimum yüksekliğinin yarısına karşı gelen genişlik olarak tanımlanır ve alan taramalı bir spektrometrede $\Delta H_{1/2}$ ile gösterilir. Bu çalışmada soğurma spektrumlarının çizgi genişlikleri

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{3} \cdot \Delta H_{PP} \quad (3.26)$$

bağıntısından bulundu (Poole, 1967). Burada ΔH_{pp} , alan taramalı spektrometre ile elde edilen birinci türev eğrisinin iki tepe noktası arasındaki uzaklıktır. Yukarıdaki bu ifadenin örneklerin doyma durumuna ulaşmadıkları durumlarda geçerli olduğuna dikkat edilmelidir.

ESR spektrumlarının yapıları genellikle çizgileri Gauss tipi veya Lorentz tipi çizgi yapıları ile karşılaştırarak belirlenir. Deneysel olarak ölçülen parametreler, kuramsal çizgi yapıları ile karşılaştırılır. Genellikle katılarda Gauss tipi, sıvılarda Lorentz tipi çizgiler gözlenir. Birçok durumda ise çizgilerin yapısı her iki türün bir karışımı olarak ortaya çıkar.

3.1.6 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Aşırı ince yapı etkileşmesi, sistemde serbest elektronun etkileşebileceği sıfırdan farklı çekirdek magnetik momentlerinin (proton) varlığı ile oluşur. Bu etkileşme, serbest elektronun üzerine yerleştiği çekirdek ve komşu çekirdeklerle olan etkileşmeleri sonucu ortaya çıkar. Serbest elektronun bağlı olduğu çekirdek ve komşu çekirdeklerin spin kuantum sayılarının sıfırdan farklı olduğu durumlarda, elektronun magnetik momenti, dış magnetik alanın yanında çekirdek ve komşu

çekirdeklerin meydana getirdiği magnetik alanın da etkisinde kalır. Bu etkileşmeler sonucu enerji düzeylerinde yarılmalara görülür, bu yarılmalara aşırı ince yapı yarılmaları denir.

Aşırı ince yapı etkileşmesi, iki farklı grupta değerlendirilir. Bunlar yönser ve yönsemez aşırı ince yapı etkileşmeleridir. Yönser aşırı ince yapı etkileşmesi, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinden meydana gelir ve dış magnetik alan ile çekirdek-elektron konum vektörü arasındaki açıya bağlıdır. Yönsemez aşırı ince yapı etkileşmesi ise elektronun, çekirdek üzerindeki bulunma olasılığının bir ölçüsüdür (Fermi Değme 27 Etkileşmesi) (Wiel ve Bolton, 2006; Paksu, 2013; Pembegül, 1996)

Sistemin enerji hamiltoniyeninde elektronik Zeeman terimine ek olarak aşırı ince yapı etkileşme terimi eklenirse;

$$H = g\beta\vec{B}_0\vec{S} + hA\vec{S}\vec{I} \quad (3.27)$$

olur. Burada ilk terim Zeeman katkısından dolayı gelen terim, ikinci terim ise aşırı ince yapı etkileşmesinden dolayı gelen terimdir. Burada A terimi aşırı ince yapı sabitidir. Rezonans çizgileri arasındaki uzaklığın bir ölçüsü ve elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığı ile orantılıdır. I ise çekirdek spin operatörüdür. Hamiltoniyenin öz enerjisi;

$$E = g\beta B_0 m_s + hA m_s m_I \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilir. İfadede m_s elektronun spin kuantum sayısını, m_I ise çekirdek spin kuantum sayısını göstermektedir. Enerji düzeyleri arasında izinli ESR geçişler $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_I = 0$ koşullarını sağlamaktadır. Geçiş sırasında, elektron yönelim değiştirir fakat çekirdeğin magnetik momentinin yöneliminde değişikliğe neden olmaz.

Çiftlenimsiz elektronun, spini $I=1/2$ olan n tane özdeş protonla etkileşmesi durumunda $(2nI+1)$ tane aşırı ince yapı çizgisi gözlenir. Bu çizgilerin sayıları ve şiddet oranları Paskal üçgeni katsayıları ile tanımlanır (Apaydın, 1996).

ESR spektrumunda bir atomik veya molekül sel yapı, aşırı ince yapı çizgilerinin sayısından ve birbirlerine göre şiddet oranlarından, molekuldeki özdeş ya da özdeş olmayan çekirdeklerin sayıları belirlenip tanımlanabilir. Sonuç olarak incelenen bir sistemi oluşturan atomların çekirdek spin kuantum sayıları sıfır değil ise bu durumda aşırı ince yapı etkileşmelerinden söz edilebilir. Bu aşırı ince yapı yarılımları ESR spektroskopisi ile gözlemlenebilir.

Bu çalışmada incelenen örnekler fırınlanmış sütlaç örnekleridir. Yani  oğunlukla ^{12}C izotopu içeren (doğada %98.89 oranında bulunur) karbonlu bileşiktir. Oysa ^{12}C izotopu için elektron spini $S=1/2$ ve çekirdek spini $I=0$ 'dır. Bu nedenle ısıtılmış sütlaç örneklerinin yüzeyinde oluşan serbest radikaller ile ^{12}C izotopunun çekirdeği arasında herhangi bir aşırı ince yapı etkileşmesi olamayacaktır. Organik sütlaç örneklerinde ^{12}C izotopu için çekirdek spin kuantum sayısı $I=0$ olduğundan bu örneklerde çekirdek-çekirdek kuadrupol etkileşmesi ile  ekirdek Zeeman etkileşmeleri de g zlenemeyecektir. Karbonlu organik bileşiklerdeki çiftlenimsiz elektronların spin kuantum sayıları $+1/2$ veya $-1/2$ değerlerini alabilecektir. Buna göre elektronik spin kuantum sayısının $S<1$ olduğu sütlaç örneklerinde sıfır alan yarılımları da g zlenemeyecektir

BÖLÜM DÖRT

TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

4.1 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Tekniği

Termal analiz, örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede soğurulan ya da açığa çıkan ısıнын izlendiği yöntemleri kapsar.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA) sıcaklık artışına karşı örneğin ağırlığındaki değişimin ölçümüdür. TGA eğrilerinin birinci türevi sıcaklığa ya da zamana bağlı olarak kullanılabilir. Elde edilen değerler örnekteki ağırlık değişimini gösterir. Bu eğrilere Diferansiyel Termal Gravimetrik (DTG) eğrileri denir. TGA analiz sonuçları ağırlığın ya da % ağırlığın sıcaklığa veya zamana karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Örneğin birkaç farklı yoldan malzeme kaybı ile veya onu saran ortam ile reaksiyona girmesiyle kütle değişimi meydana gelir. Bu değişiklik TGA eğrilerinde bir basamak şeklinde veya DTG eğrilerinde pik şeklinde oluşur.

TGA eğrilerinde basamakları oluşturan kütle kaybına neden olan birçok farklı sebep olabilir. Örneğin, uçucu bileşenlerin buharlaşması, kuruma, gaz Emilimi ya da buharlaşması vb. hava ya da oksijen ortamında metalin oksitlenmesi inert gaz bulunan ortamlarda termal bozunma; organik bileşikler, heterojen kimyasal reaksiyonlar, Ferromanyetik malzemelerde; sıcaklıkla bazı malzemelerin manyetik özelliklerin değişimi gibi (Eren, 2013).

Şekil 4.1 de deneylerde kullanılan TGA cihazı gösterilmiştir. Tez kapsamında TGA ölçümleri için Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Bölümü TGA Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Diamond TG/DTA model TGA cihazı kullanılmıştır. TGA ölçümlerinde sütlaç örnekleri azot gazı ortamında 30°C'den başlayıp 400°C'ye kadar dakika başı 10°C'lik ısıtma hızı ile ısıtılmışlardır. Sütlaç örneği için TGA'nın birinci türev eğrisi olan DTG eğrisi de çizdirilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yönteminde örnek ve referansa aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnekte bir değişiklik olması halinde örneğe veya referansa bir elektrik devresi yardımı ile dışarıdan ısı enerjisi eklenerek her ikisinin sıcaklığının eşit olması sağlanır. DSC eğrileri eklenen ısı enerjisinin sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir (Kimya bölümü laboratuvar föyü, 2015). DSC eğrilerinde, gözlenen çizginin altında kalan alan tepkimede soğurulan veya açığa çıkan ısı ile ilişkilidir. Çizgi şiddeti ise tepkime hızı ile ilişkilidir. DSC, hem entalpi değişimine hem de örnek ile standart arasındaki ısı kapasiteleri arasındaki farka çok duyarlı bir yöntemdir (Pembegül, 1996).



(a)

Şekil 4.1 (a) Çalışmalarda kullanılan Termal Gravimetrik Analiz (TGA) bilgisayar ünitesi.



(b)

Şekil 4.1 (a) Çalışmalarda kullanılan Termal Gravimetrik Analiz (TGA) bilgisayar ünitesi, (b) TGA fırını ve tayin ünitesi (devamı).

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde ESR tekniği için sütlaç örneklerin hazırlanması, ısıtılması ve ESR ölçümlerinin alınması işlemleri anlatılacaktır.

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan sütlaç örnekleri İzmir’de yerel bir pastanede hazırlanıp üretilmiştir. Çalışmalarda kullanılan sütlaç örnekleri de buradan temin edilmişlerdir. Çalışmada kullanılan sütlaç örnekleri laboratuvar ortamında normal pastane şartlarında pişirilmiş olup ardından üstü açık alüminyum kaplarda muhafaza edilmiştir. Kullanılan sütlaç örneklerinin tümünün içeriğinde aynı miktarda pirinç, süt, toz nişasta ve toz şeker kullanıldığı pastane çalışanları tarafından belirtilmiştir. Örnekler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan incelenmişlerdir. Çalışmalarda kullanılan fırınlanmamış (ısıtılmamış) sütlaç örneklerinden birisi Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Pastane çalışanları sütlaç örneklerinin normal pastane koşullarındaki fırınlanma (ısıtılma) sıcaklığının 220°C-250°C aralığındaki herhangi bir sıcaklık değerinde yaklaşık olarak 15 dakika olduğunu belirtmişlerdir.

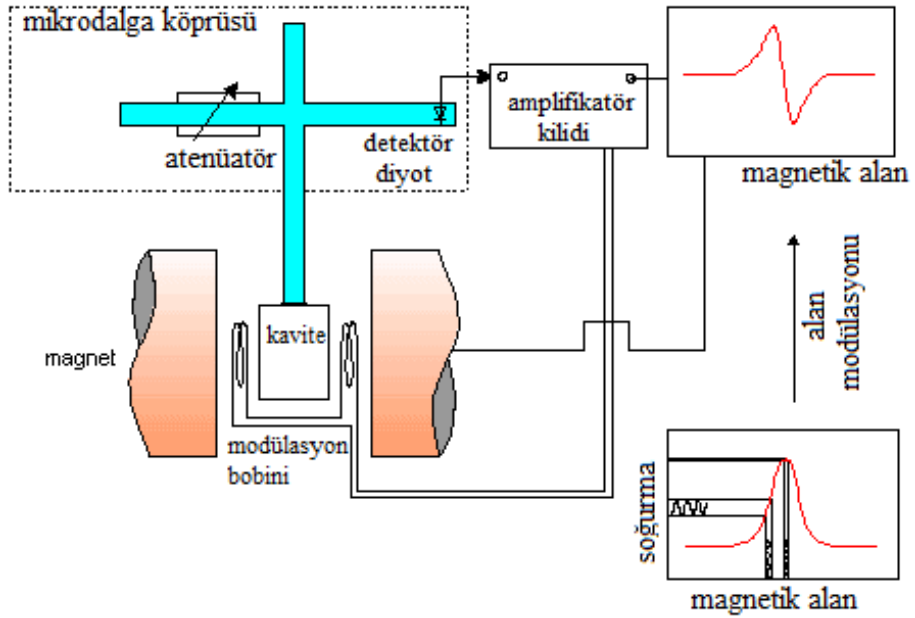


Şekil 5.1 ESR deneylerinde kullanılan fırınlanmamış (ısıtılmamış) sütlaç örneği.

5.1 ESR Tekniği

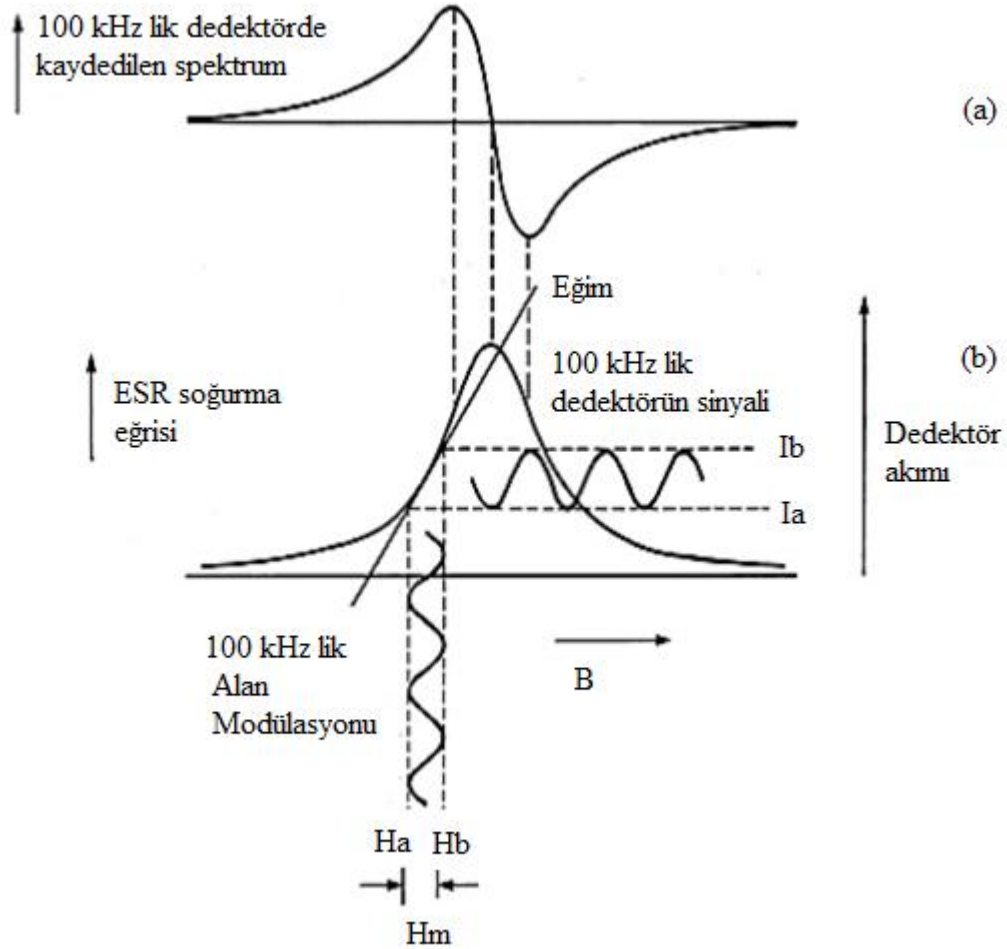
5.1.1 Kullanılan ESR Spektrometresi

Şekil 5.2’de genel bir ESR spektrometresinin şekil olarak diyagramı verilmiştir. Bir ESR spektrometresi temelde mikrodalga güç kaynağı, kavite, magnetik alan sistemi ve kaydedici sistemden oluşmaktadır. Mikrodalga güç kaynağından üretilen elektromagnetik dalga, dalga kılavuzu aracılığı ile kavitede bulunan örneğin üzerine gönderilir. Kaviteye yerleştirilen örnek magnetik alan sistemi içerisindedir. Magnetik alan içerisinde bulunan örnek güç kaynağından gelen enerjiyi soğurur. Örneğin soğurduğu enerjiyi takip eden detektör başlangıçta dengededir. Fakat alan taramalı bir biçimde sabit bir frekansta yapılan çalışmada rezonans hali olduğu için detektör denge halinden çıkar ve detektörde oluşan akımın frekansı maksimuma ulaşır. Böylece taranan magnetik alana karşı soğurulan enerjinin değişimini gösteren spektrum kaydedilmiş olur.



Şekil 5.2 ESR spektrometresinin blok diyagramı ve bileşenleri.

Kaydedilen bir ESR spektrumunda, ESR sinyalinin detaylı bir şekilde elde edilmesi, gürültüye sebep olan etkilerin büyük kısmının giderilmesi ve spektral çözünürlüğün artırılması gibi etkiler alan sisteminde modülasyon genliğinin düzenlenmesi ile dengelenebilir. Modülasyon genliği, düzgün sarımlı bobinlerle yapılan magnetlerin her iki yanında bulunan Helmholtz bobinleri ile etkisini gösterir. Modern ESR spektrometrelerinde bulunan Helmholtz bobinlerinin varlığında kaydedilen ESR spektrumları soğurma eğrisinin birinci türevi şeklinde kaydedilir. Şekil 5.3’de Helmholtz bobinleri varlığında kaydedilen ESR spektrumu görülmektedir (Bal, 2013).



Şekil 5.3 a) Helmholtz bobinleri ile kaydedilen birinci türev eğrisi, b) ESR soğurma eğrisi (Bal, 2013). Burada B magnetik alanı göstermektedir.

Bu tez çalışmasında, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fizik Bölümü, Elektron Spin Rezonans (ESR) Laboratuvarında bulunan Bruker e-scan model, X-bantta çalışan ESR spektrometresi kullanılmıştır. Şekil 5.4 de çalışmalarda kullanılan ESR spektrometresi gösterilmektedir.



Şekil 5.4 DEÜ Fizik bölümündeki Bruker e-scan X-bant ESR spektrometresi.

Örneklerin hazırlanması ve ESR spektrumlarının alınması işlemleri normal laboratuvar koşullarında gerçekleştirildi. Çalışılan Laboratuvar koşullarında ortalama sıcaklık değeri $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve ortalama nem değeri $\%30\pm 4$ civarındadır. Isıtılmamış (fırınlanmamış) ve ısıtılmış (fırınlanmış) sütlaç örneklerinin yüzeylerinden alınan örnekler 15 gün süre ile normal laboratuvar koşullarında kurutulduktan sonra ESR spektrumları alınmıştır. ESR spektrumlarının gözlenmesi sırasında en uygun spektrometre koşullarının seçilmesi ve bu koşulların çalışma boyunca değişmemesi gerekir. Bu amaç doğrultusunda yapılan ön çalışmalarda, sütlaç örnekleri için Tablo 5.1'deki deneysel koşulların en uygun olduğu saptandı ve tüm araştırma boyunca bu koşulların sağlanmasına çalışıldı. ESR spektrumlarının tümü oda sıcaklığında örnekler havaya açık olarak kaydedilmiştir.

Tablo 5.1 Çalışmalarda uygulanan ESR spektrometresi çalışma parametreleri.

Magnetik Alan	: 348,8 (mT)
Magnetik Alan Tarama Aralığı	: 18 (mT)
Modülasyon Alanı Genliği	: 0,5 (mT)
Modülasyon Alanı Frekansı	: 86 kHz
Tarama Zamanı	: 10,24 (ms)
Zaman Değişmezi	: 41 (ms)
Mikrodalga Gücü	: 0,8 mW
Algıç Kazancı	: $3,17 \times 10^2$
Mikrodalga Frekansı	: 9,8 GHz

5.1.2 Örneklerin Hazırlanması

ESR deneylerinde kullanılan fırınlanmamış ve fırınlanmış sütlaç örneklerinin sadece en üst kısımları kullanılmıştır (Şekil 5.5). Bunun sebebi ise fırınlanmış (ısıtılmış) bir sütlaç örneğinin, sadece üst kısmının yanması ve üst kısmında bu yanığa bağlı serbest radikallerin (paramagnetik merkezlerin) oluşmasıdır. ESR ölçümlerinin alınmasında uzunlukları 18cm iç çapları 4mm ve dış çapları 5mm olan pyrex ESR tüpleri kullanılmıştır.



Şekil 5.5 ESR deneylerinde kullanılan fırınlanmış (ısıtılmış) sütlaç örneğinin görünümü.

Pastaneden ısıtılmamış olarak alınan sütlaç örnekleri taşmayacak şekilde 35 ml'lik porselen krozelerin yaklaşık olarak 5-7 ml'lik kısmına yerleştirildi. Krozeler herhangi bir taşma ihtimaline karşı kiremitten yapılmış bir kaseye yerleştirilerek ısıtma (tavlama) işlemi uygulandı (Şekil 5.6). Bu çalışmada sütlaç örneklerine doğrudan ısıtma yöntemi uygulandı. Bu yöntemde, fırın boşken istenen sıcaklığa kadar ısıtıldı. Sıcaklık istenen değerde kararlı duruma geldiğinde örnekler fırına yerleştirildi. Tüm ısıtma işlemleri 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 350°C ve 375°C sıcaklık değerlerinde 15 dakika süre ile laboratuvar ortamında normal atmosferik şartlarda Nabertherm marka kül fırınında gerçekleştirildi. Isıtma işleminden sonra porselen krozelerdeki sütlaç örneklerinin en üst kısımlarındaki yanmış olan kısımları alınıp kurutulmak üzere petri kaplarına konuldu (Şekil 5.7). Daha sonra bu petri kapları kurutulmak üzere 40°C'deki Binder marka etüve yerleştirildi. 15 günde kuruyan sütlaç örnekleri küçük parçalara bölünüp 150 mg kütleler halinde pyrex ESR tüplerine yerleştirildi (Şekil 5.8) ve ESR spektrumları alındı.



Şekil 5.6 Sütlaç örneğini fırınlamak (ısıtmak) için kullanılan porselen kroze ve kiremit kase.



Şekil 5.7 Kurutma işlemi için petri kaplarına konulmuş sütlaç örnekleri.



Şekil 5.8 Pyrex ESR tüplerine yerleştirilmiş sütlaç örnekleri.

5.1.3 Kinetik Çalışması İçin Isıtma İşlemleri

Isıl yolla sütlaç örneklerinde oluşan serbest radikallerin kinetik çalışması için 200°C, 250°C, 300°C ve 350°C olmak üzere dört ayrı sıcaklık değeri seçildi. Sütlaç örnekleri belirlenen bu sıcaklık değerlerinde 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 dakika sürelerle ısıtılmıştır (fırınlanmıştır). Isıtma işlemlerinin ardından soğutulan örneklerin oda sıcaklığında ESR spektrumları alındı. Bölüm 5.1.2’de anlatılan bütün deneysel işlemler kinetik çalışmaları için de aynı şekilde uygulanmıştır. Çalışmanın bu kesiminde sabit sıcaklıklarda ısıtma zamanına bağlı olarak sütlaç örneğinde ısıl yolla oluşan serbest radikallerin davranışı incelendi.

BÖLÜM ALTI

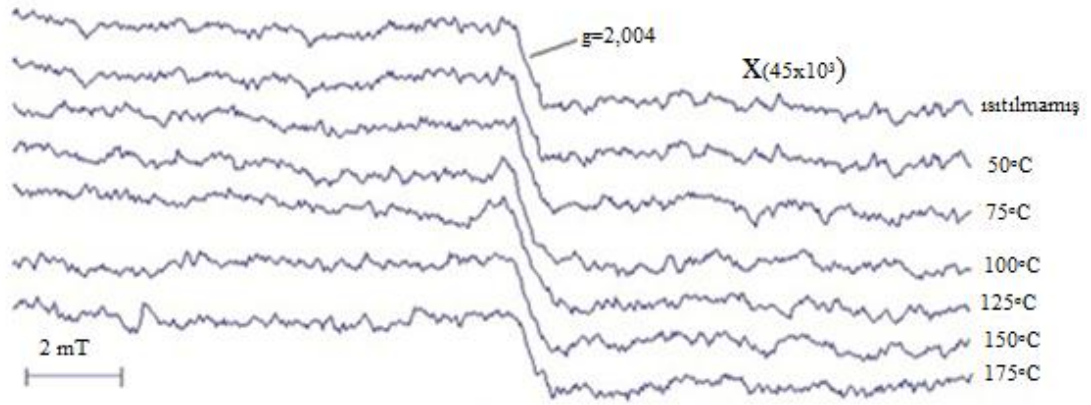
DENEYSEL BULGULAR

6.1 ESR Tekniğı ile Yapılan Çalışmalar

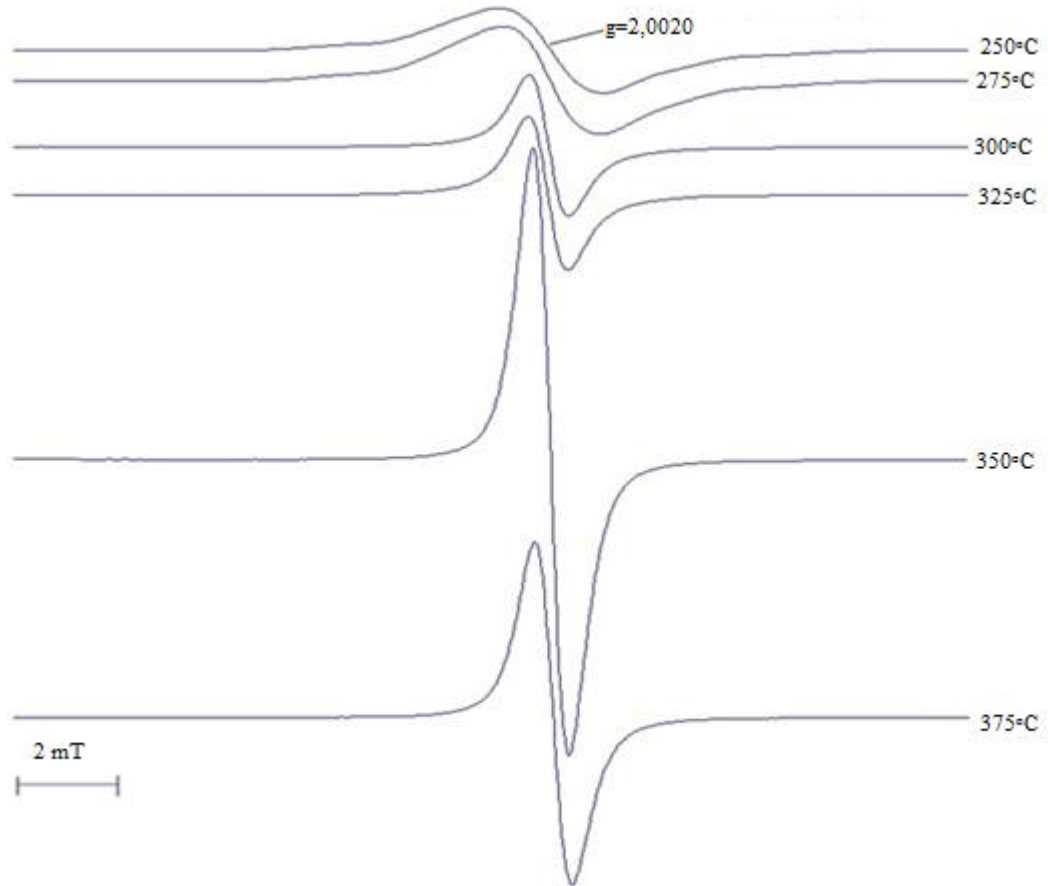
6.1.1 Isıtılmamış (fırınlanmamış) ve Isıtılmış (fırınlanmış) Sütlaç Örneklerinin ESR Spektrumları

Bu tezde inceleme konusu edilen sütlaç, büyük oranda basit şeker ile bu şeker yapılarının polimerleşmesiyle oluşan büyük kütleli nişasta içermektedir. Sütlaç molekül sel yapısı, genel olarak, dallanmış karbon zincirleri, halkalı karbon ve aromatik yapılar içerir. Çok sayıda karbon içeren bu tip moleküller, ısı enerjisi etkisinde kaldıkları zaman karbona bağlı proton bağlarının kırılmasıyla, aromatik halka içinde bir çiftlenimsiz elektron tuzaklanır ve bu tuzaklanan elektron halkanın π -bağ sisteminde kendine uygun bir yörüngemsi bulacağı için ESR spektroskopisine duyarlı oldukça kararlı serbest radikaller oluşabilir (Ulusoy, 1987). O halde sıcaklık arttıkça organik yapıda karbon atomları ile ilişkili olup kırılan C-H türündeki bağların sayısı ve buna bağlı olarak da molekül sel yapı içerisinde tuzaklanan çiftlenimsiz elektronların sayısı artar. Tuzaklanmış çiftlenimsiz elektron sayısının artması, $\dot{C}$ türünde serbest karbon radikal sayısının artmasına bu da gözlenen ESR spektrumlarının şiddetlerinin artmasına neden olur (Austen ve ark., 1957; Sales ve ark., 1985; Ulusoy, 1987; Apaydın ve Ulusoy, 1989; Manivannan ve ark., 1999; Engin ve ark., 2006; Aydaş ve ark., 2010). Isıtılmamış ve ısıtılmış sütlaç örneklerinin en üst tabakasından alınan örnekler, pyrex ESR tüplerine yerleştirildi ve oda sıcaklığında havaya açık olarak ESR spektrumları alındı. Isıtılmamış ve 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C ve 225°C sıcaklık değerlerinde 15 dakika süre ile ısıtılmış sütlaç örneklerinde spektroskopik yarıлма çarpanı $g=2,004$ olan ve artan ısıtma sıcaklığı ile 175°C'ye kadar belirgin olarak değişmeyen çok zayıf şiddette tekli bir ESR sinyali gözlemlendi. Zayıf şiddetteki bu spektrumların bazıları Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ısıtma sıcaklığının artması ile 175°C'ye kadar ESR sinyal şiddetlerinde dikkate değer bir değişim gözlenmedi. O halde ısıtılmamış ve 175°C'ye kadar ısıtılmış örneklerin ESR spektrumlarını oluşturan serbest

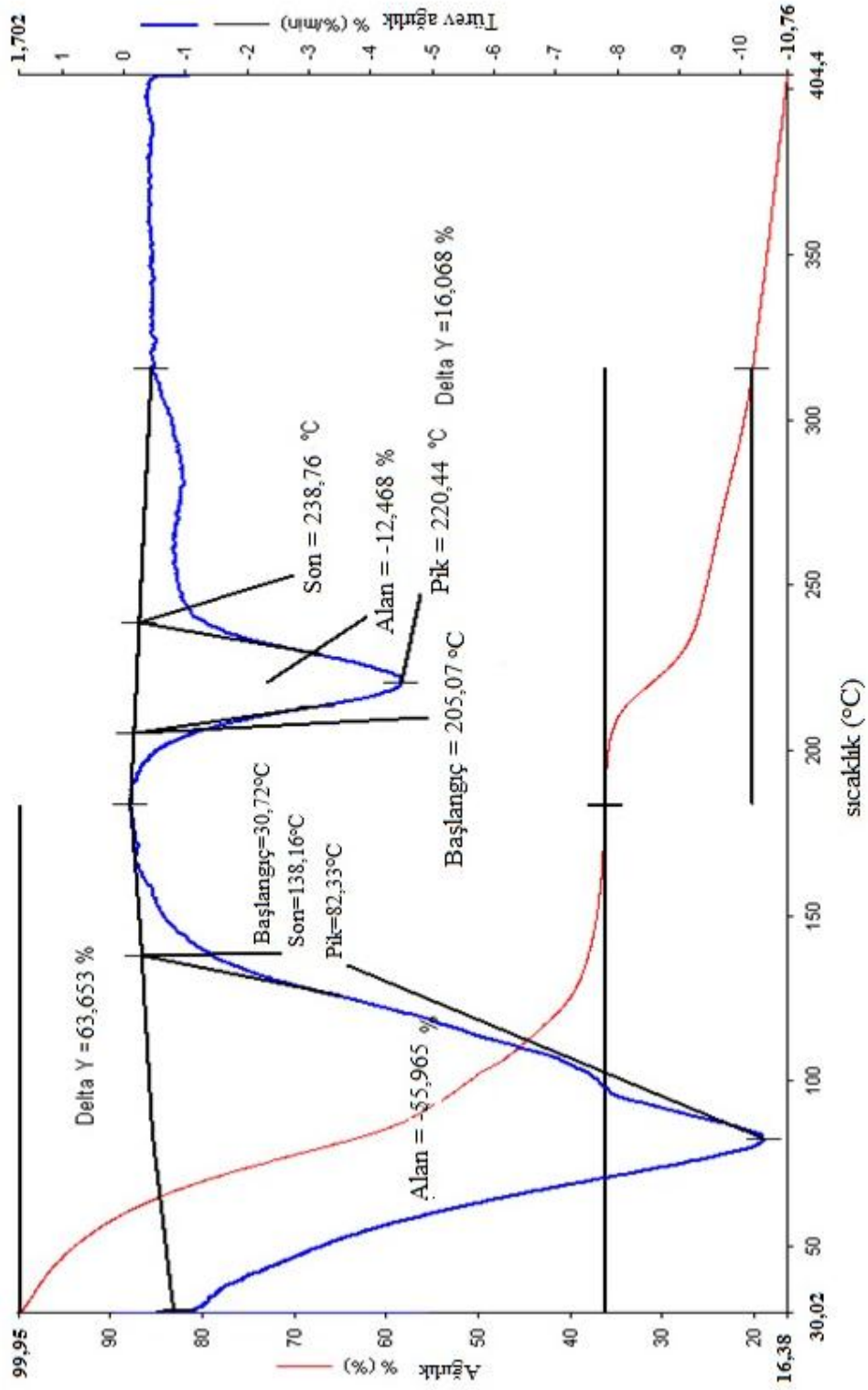
radikallerin kökenlerinin tam olarak ne olduğu bilinmemekle birlikte, bunların büyük bir olasılıkla ısı yolla oluşmayıp sütlaçtaki nişasta veya şeker yapısında bulunması olası bazı yağ asitlerinin oksidasyonu ile kendiliğinden oluşabilen radikaller olabileceği varsayıldı (Swartz ve ark., 1972; Ikeya ve ark., 1989). Birçok bitki örneğinde de benzer türde ESR sinyalleri gözlenmiş olup bu sinyallerin bitkilerin metabolik aktiviteleri sonucunda oluşan semikinon veya lignin tipi serbest radikallerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Yordanov ve Mladenova, 2007). Isıtılma sıcaklığı 200°C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerine eriştiğinde örneklerin yine tek çizgili ve 200°C'nin altındaki sıcaklık değerlerinde elde edilmiş olanlara kıyasla oldukça daha şiddetli ve daha simetrik ESR spektrumu verdikleri gözlemlendi. 200°C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde elde edilen ESR spektrumları da Şekil 6.2'de verilmiştir. Bu durum fırınlanmış (ısıtılmış) sütlaç örneklerinin yüzey bölgesinde ancak 200°C'den itibaren ESR tekniği ile dedekte edilebilecek düzeyde serbest radikalın ısı yolla oluşmaya başladığını göstermektedir. Şekil 5.8'den görülebileceği gibi sütlaç örneklerindeki renk değişiminin 200°C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinden itibaren daha belirgin hale gelmeye başlaması da bu sıcaklıktan itibaren ısı yolla serbest radikal oluşumunun başladığını göstermektedir. Açık renk durumundan daha koyu olan renk durumuna geçiş karbonlaşma sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 6.3 sütlaç örneklerinin yüzeyinden alınan örnekler için elde edilen Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG) sonuçlarını göstermektedir. Her iki analiz yöntemindeki eğrilerde ilk etapta 82°C civarındaki ağırlık kaybının temel olarak ısı etkisi ile sütlaç yapısından ayrılan su moleküllerinden kaynaklandığı ve 200°C'den itibaren gözlenen ağırlık kaybının da ısı etkisi ile organik yapıdan koparılan atom, molekül veya molekül parçalarından kaynaklandığı söylenebilir. Bu sonuçlara göre organik sütlaç örneklerinde ısı etkisi ile kimyasal ayrışmanın, diğer bir deyişle ESR tekniği ile dedekte edilebilecek düzeyde serbest radikal oluşumunun yaklaşık 200°C'den itibaren gerçekleşmeye başladığı sonucuna varılabilir.



şekil 6.1 Bazı ısıtılma (fırınlanma) sıcaklığı değerlerinde sütlaç örnekleri yüzeyinde oluşan serbest radikallerin oluşturduğu ESR spektrumları. ısıtılma süresi 15 dakika. şekil 6.2’de bulunan ESR spektrumlarının 45x10³ katı kadar büyütölmüştür.



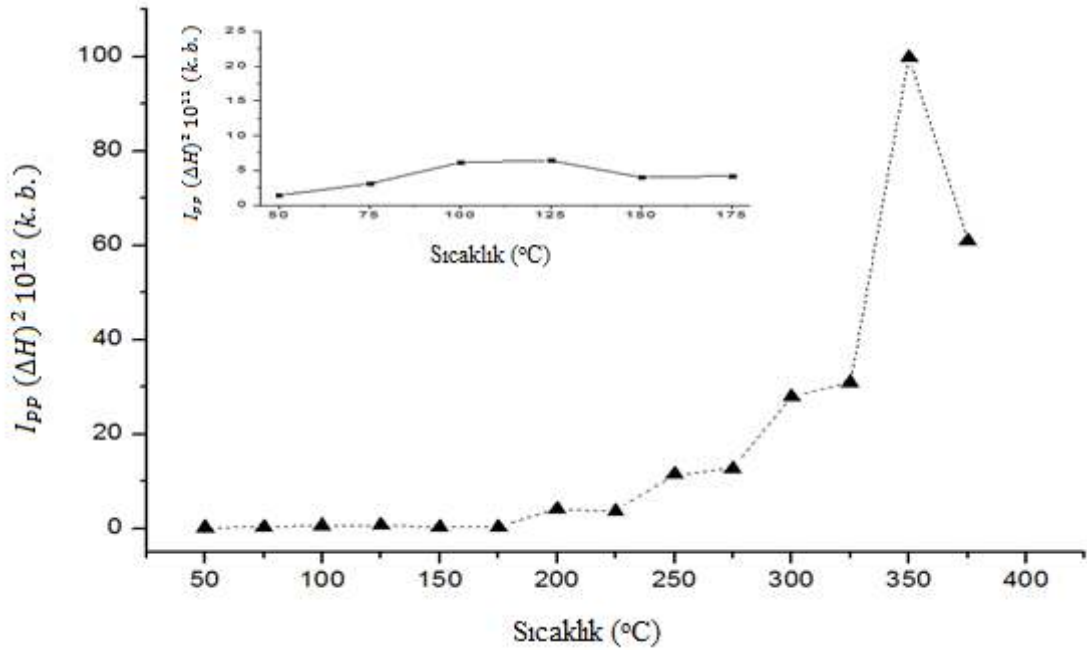
şekil 6.2 ısıtılma (fırınlama) sıcaklığına (250°C-375°C) bağlı olarak sütlaç örnekleri yüzeyinde oluşan serbest radikallerin oluşturduğu ESR spektrumları. ısıtılma süresi 15 dakika.



Şekil 6.3 Sütlaç örneği için TGA ve DTG eğrileri.

6.1.2 ESR Soğurma Spektrumlarının Şiddeti

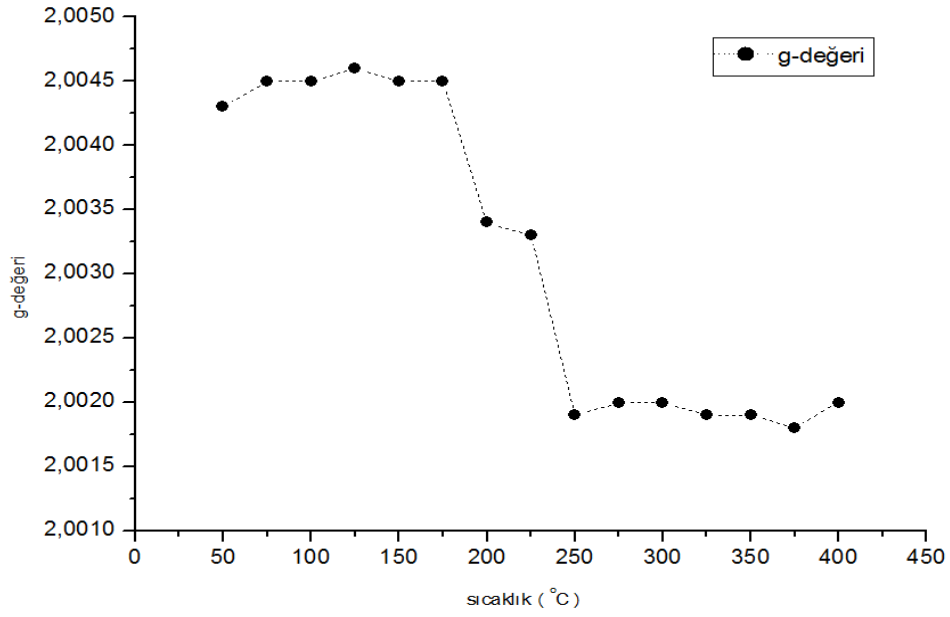
ESR spektrumlarının soğurma eğrisinin altında kalan (N) alan serbest radikal yoğunluğunun ölçüsüdür. Bu alan değeri birinci türev ESR sinyalinin tepeden-tepeye genliği (I_{pp}) ile sinyalin tepeden tepeye olan genişliğinin (ΔH_{pp}) karesinin çarpımı ile elde edilir ($N \sim I_{pp}(\Delta H_{pp})^2$). ESR soğurma spektrumlarının şiddetinin ısıtma sıcaklığına bağlılığı Şekil 6.4’de görülmektedir. Şekil 6.4’de görüldüğü gibi tek çizgili ESR spektrumunun şiddeti 250°C’den itibaren dikkate değer bir biçimde artmaya başlamakta ve 350°C’de maksimum değere ulaşmakta ve 350°C’den sonra sıcaklık artarken azalmaktadır. Benzer sonuçlar ısıtılmış buğday ve mercimek örneklerinde de gözlenmiştir (Ulusoy, 1987; Apaydın ve Ulusoy, 1989; Aydaş ve ark., 2010). Bu azalmanın nedeni, 350°C sıcaklıktan sonra kırılmış bağ içeren aromatik halkaların hareketlenmesi ve böylece komşu halkaların kırılmış bağlarıyla birleşerek yeniden kimyasal bağ oluşturmalarıdır (Ulusoy, 1987; Engin ve ark., 2006; Aydaş ve ark., 2010). Şekil 6.4’de de 50°C ile 175°C sıcaklık aralığındaki sinyal şiddeti değerleri gerçekte sıfır olmayıp bağıl olarak 175°C’nin üzerindeki değerlere göre çok küçük oldukları gösterilmiştir (üst kısımdaki şekil) .



Şekil 6.4 ESR soğurma eğrisi altındaki alan değerinin (serbest radikal yoğunluğunun) artan sıcaklık değerleri ile değişimi. Isıtma süresi 15 dakika.

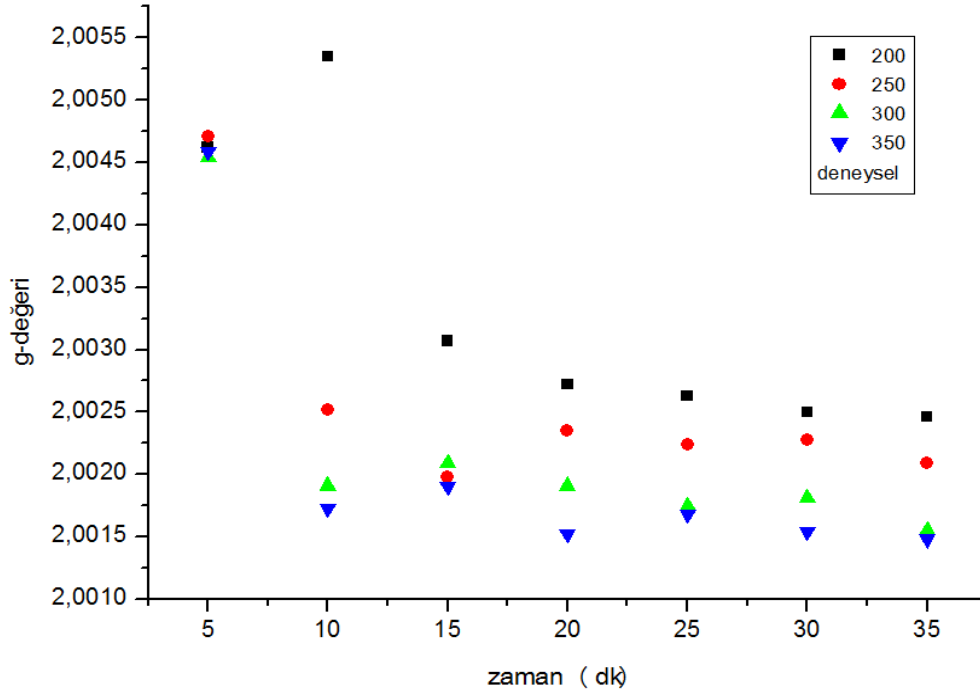
6.1.3 ESR Spektrumlarının Spektroskopik Yarılma Çarpanı

Doğrudan ısıtma yöntemiyle farklı sıcaklık değerlerinde 15 dakika süreyle ısıtılan sütlaç örneklerinin en üstteki yüzey kısımlarından alınan örnekler için oda sıcaklığında elde edilen birinci türev ESR spektrumları kullanılarak spektroskopik yarılma çarpanları ölçüldü. Ölçülen g değerlerinin ısıtma sıcaklığına bağlılığı Şekil 6.5’de görülmektedir. Şekilden görülebileceği gibi, başlangıç sıcaklığı olan 50°C’de $g = 2,0045$ olarak bulundu. 50°C ile 175°C sıcaklık aralığında g değerinin dikkate değer bir değişme göstermediği ve 175°C’den itibaren 375°C’ye kadar sıcaklık artarken azaldığı ve 250°C’den itibaren serbest elektronun ($g_{\text{serbest}}=2,0023$) g değerine doğru yaklaşıp $g=2,0020$ değerine ulaştığı gözlemlendi (Şekil 6.4). Bu durum bize serbest radikallerde tuzaklanan çiftlenimsiz elektronların kimyasal çevrelerinin artan ısıtma sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Benzer sonuçlar ısıtılmış buğday taneleri, yumurta kabukları ve mercimek tanelerinde de gözlemlenmiştir (Hillman ve ark., 1983; Ulusoy, 1987; Engin ve ark., 2006; Aydaş ve ark., 2010). Spektroskopik yarılma çarpanı g değerinin ısıtma sıcaklığına bağlı olarak değişmesi özelliği bazı ısıtılmış arkeolojik örneklerin geçmişte geçirmiş oldukları maksimum sıcaklık değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Hillman ve ark., 1983; Apaydın ve Ulusoy, 1989; Engin ve ark., 2006; Aydaş ve ark., 2010). Şekil 6.5’in kullanılmasıyla fırınlanmış bir sütlaç örneğinin yanmış olan yüzey kısmından alınacak bir numune aracılığı ile ölçülen g -değeri kullanılarak sütlaçın fırınlanma sıcaklığı da belirlenebilecektir. Diğer bir deyişle sütlaç örneğinin ısı geçmişi de ortaya konabilecektir.



Şekil 6.5 Isıtılma sıcaklığına bağlı olarak spektroskopik yarımla çarpanı g-değerinin değişimi.

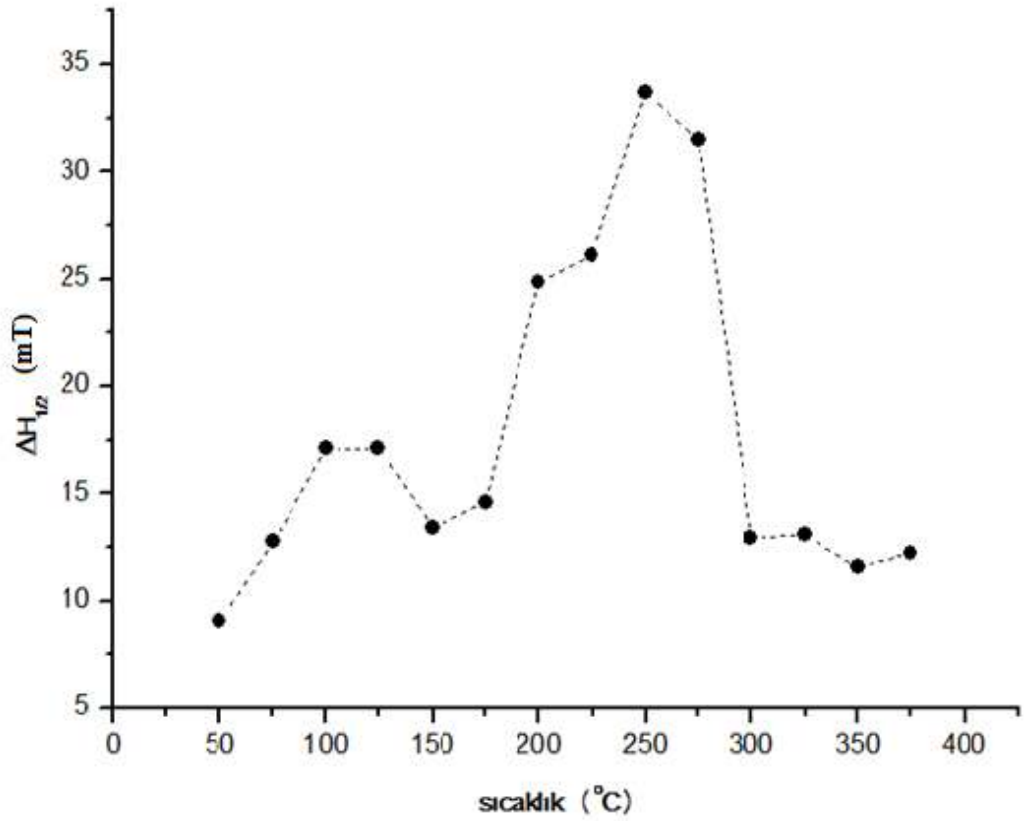
Bu çalışmada g-spektroskopik yarımla çarpanı değerlerinin ısıtma zamanına bağlı değişimleri de incelendi. Sabit sıcaklıkta ısıtma süresine bağlı g-değeri değişimleri Şekil 6.6'da gösterilmektedir. Sütlaç örnekleri 200°C, 250°C, 300°C ve 350°C sıcaklık değerlerinde 5 dakika ile 35 dakika zaman aralığında 5'er dakika arayla değişik sürelerde ısıtıldı. Şekilden görüldüğü gibi 250°C, 300°C ve 350°C sıcaklık değerlerinde 10 dk ısıtılmış örneklerin g değerlerinde 5 dk ısıtılmış olan örneklere göre belirgin bir azalma gözlenirken 200°C'de 10 dk ısıtılmış örneğin g değerinde önce bir artış olmuş ardından artan ısıtma süresi ile azalmıştır. 250°C, 300°C ve 350°C'de ısıtılmış örneklerin g değerleri ilk 10 dk' da keskin bir biçimde azalmış ve daha sonraki ısıtma sürelerinde dikkate değer bir değişme gözlenmemiştir. Bu sonuç daha önceki ısıtma sıcaklığına bağlı çalışmada sıcaklık arttıkça g-değerinin azalması eğilimini doğrular.



Şekil 6.6 Sabit sıcaklıkta ısıtılma zamanına bağlı olarak spektroskopik yarıлма çarpanı g-değerinin değişimi.

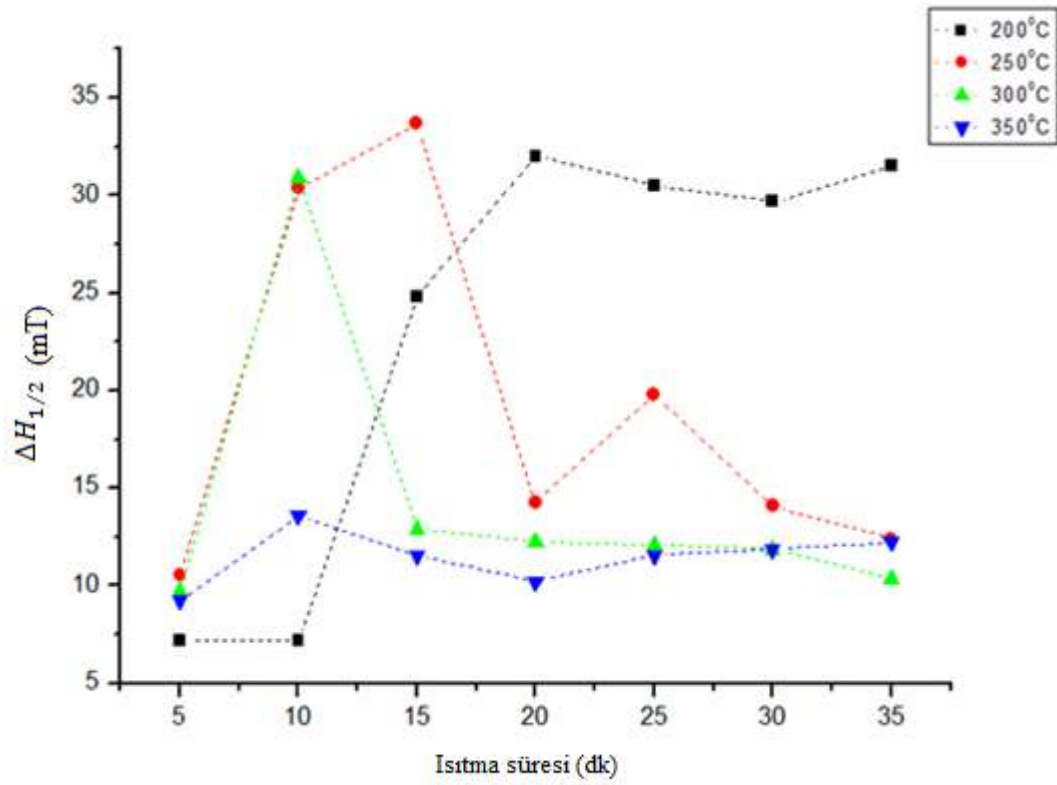
6.1.4 ESR Soğurma Spektrumlarının Çizgi Genişliği

ESR soğurma spektrumlarının çizgi genişliği $\Delta H_{1/2} = \sqrt{3} \cdot \Delta H_{pp}$ bağıntısı kullanılarak belirlendi. Isıtma sıcaklığına bağlı ESR soğurma spektrumu çizgi genişliğindeki değişim Şekil 6.7’de verilmiştir. Soğurma spektrumu çizgi genişliğinin artan sıcaklık ile önce bir miktar arttığı, 125°C’den sonra 175°C’ye kadar bir miktar azaldığı, 175°C’den sonra da hızlı bir biçimde arttığı ve 250°C’de bir maksimum değere ulaştığı ve sonra tekrar azalmaya başladığı görülmektedir. Isıtılma sıcaklığına bağlı olarak çizgi genişliğinde değişimin olması, ESR sinyallerinin şiddet hesabında birinci türev spektrumunun tepeden tepeye yükseklik (I_{pp}) değerinin alınamayacağını, bunun yerine şiddet değeri olarak $N \sim I_{pp} \cdot (\Delta H_{pp})^2$ ifadesinin kullanılması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 6.7 Isıtılma sıcaklığına bağlı ESR soğurma sinyali yarı çizgi genişliğinin değişimi.

Isıl yolla sütlaç örneklerinin yüzeyinde oluşan serbest radikallerin ESR sinyallerinin soğurma eğrisine ait çizgi genişliğinin ısıtma zamanına bağlı değişimleri de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.8’de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi her sabit ısıtma sıcaklığı değerinde soğurma sinyali genişliğinin ısıtma süresine bağlı bir değişim gösterdiği fakat bu değişimin sistematik (düzenli) ve tanımlanabilir bir biçimde olmadığı görüldü. Buna rağmen yine de ilk 15 dk içinde tüm ısıtma sıcaklıklarında çizgi genişliğinin genel olarak bir artış eğilimi gösterdiği ve 15 dk’nın üzerindeki ısıtma sürelerinde azalma eğilimine girdiği söylenebilir.

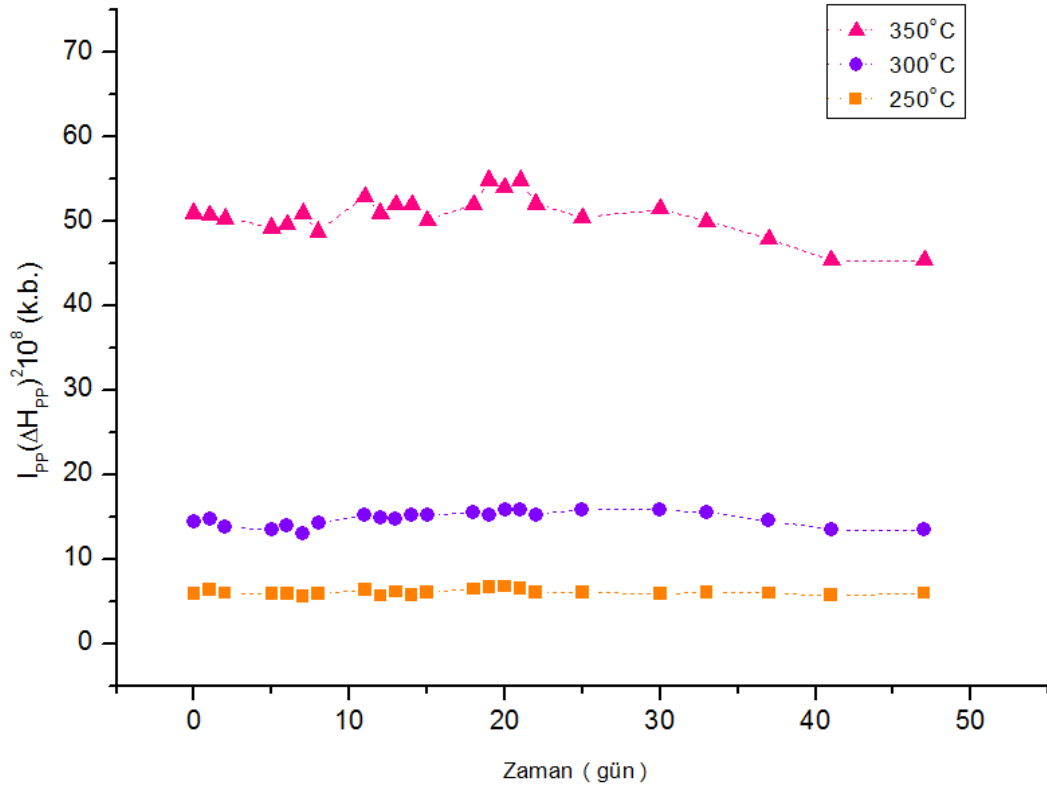


Şekil 6.8 Farklı sıcaklıklarda ısıtma zamanına bağlı ESR soğurma spektrumu yarı çizgi genişliği değişimi.

6.1.5 ESR Soğurma Spektrumlarının Şiddetinin Zamanla Değişimi

Termal yolla oluşturulan paramagnetik merkezlerin (serbest radikallerin) oda sıcaklığında ısıtma kararlılıklarının incelenmesi için öncelikle sütlaç örnekleri 250°C, 300°C ve 350°C sıcaklık değerlerinde 15 dakika süreyle ısıtıldı. Isıtılan örnekler ısıtma işleminden sonra oda sıcaklığında termik dengeye ulaşmaya kadar soğumaya bırakıldı. Soğutulma işleminden sonra sütlaç yüzeyinde ısıtma yolla oluşan bu serbest radikallerin oluşturmuş olduğu ESR sinyallerinin şiddetleri 47 gün boyunca zamana bağlı olarak izlendi. Şekil 6.9’da ESR soğurma spektrumlarının altında kalan alan değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi her üç sıcaklık değerinde ısıtılan sütlaç örneklerine ait ESR sinyal şiddetlerinde oda sıcaklığında zamana bağlı dikkate değer bir değişim gözlenmedi. Bu durum ısıtma yolla sütlaç örnekleri üzerinde oluşan serbest radikallerin ortam koşullarında ısıtma kararlılıklarının oldukça yüksek olduğunu, diğer bir deyişle gıda örneklerinde ısıtma yolla oluşan serbest

radikallerin kalıcı olduğunu göstermektedir. Isıl yolla oluşturulan herhangi bir serbest radikalin zaman içerisinde kararlı olması o serbest radikale ilişkin olan spektroskopik yarımla çarpanının da değişmez kalmasına yol açar. Bu durum, ısıl yolla oluşturulan bir serbest radikalde belli bir karbonlaşma sıcaklığına belli bir spektroskopik yarımla çarpanının karşılık gelebileceğini gösterir. Bu durum ısıtılmış gıda örneklerinin ısıl geçmişlerinin belirlenmesinde, diğer bir deyişle geçmişte maruz kalmış oldukları maksimum ısıtılma sıcaklıklarının belirlenmesinde kullanılabilir.



Şekil 6.9 Oda sıcaklığında bekletilen fırınlanmış sütlaç örnekleri için ESR soğurma spektrumlarının şiddetinin (alan değeri) zamana bağlı değişimi.

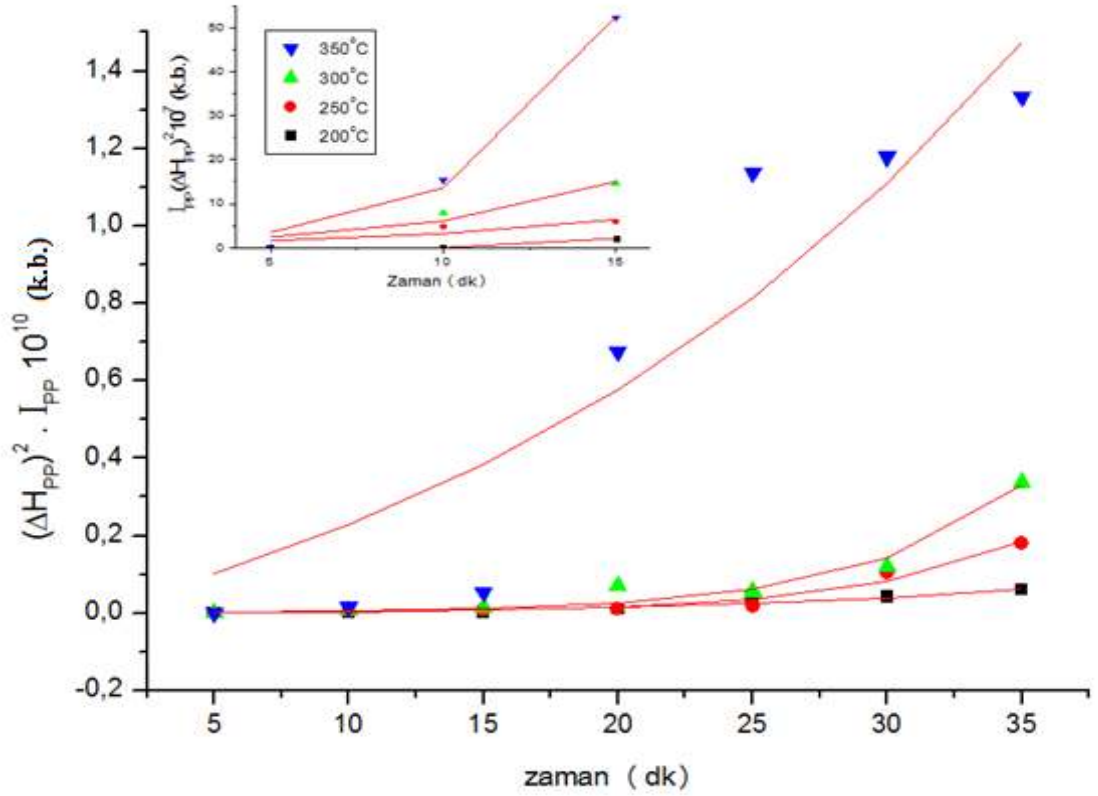
6.1.6 Kinetik Çalışması

Fırınlanmış sütlaç örnekleri yüzeyinde ısıl yolla oluşan paramagnetik merkezlerden (serbest radikallerden) kaynaklanan ESR sinyal şiddetlerinin (alan) sabit sıcaklık değerlerinde ısıtma zamanına bağlı değişimlerini incelemek için, sütlaç

örnekleri serbest radikal artışının oldukça belirgin olarak gözlendiği 200°C, 250°C, 300°C ve 350°C sıcaklık değerlerinde farklı sürelerde ısıtıldı. Bu dört farklı sıcaklık değeri için sütlaç örnekleri 5 dk aralıklarla 35 dk'ya kadar olan sürelerde ısıtıldı. Her sıcaklık değeri için ısıtma süresine bağlı olarak ESR sinyal şiddeti değişimleri Şekil 6.10'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ESR sinyal şiddetinin sabit sıcaklıkta ısıtma zamanına bağlı olarak eğrisel biçimde artış gösterdiği görüldü. Burada her dört sıcaklık değeri için düşük ısıtma sürelerinde ölçülen ESR sinyal şiddeti değerlerinin yüksek ısıtma sürelerindeki şiddet değerlerinden bağıl olarak çok küçük olduğunu ama sıfır olmadığını belirtmek gerekir (Şekil 6.10'da üst grafik). Şekil 6.10'daki ESR sinyal şiddetlerine 200°C'nin altındaki sinyal şiddetlerinden gelebilecek katkılar ihmal edilebilecek değerdedir. Değişik matematiksel fonksiyonlarla yapılan bilgisayar fit sonuçlarına göre bu artışın en iyi şekilde aşağıda 6.1 eşitliği ile verilen birinci dereceden kinetiğe uyan üstel biçimdeki matematiksel fonksiyonla temsil edilebileceği görüldü.

$$y = A \times \exp(kt) \quad (6.1)$$

Bu bağıntıda y ESR sinyal şiddetini (soğurma eğrisi altındaki alanı), t ısıtma zamanını, k reaksiyon hız sabitini ve A değeri de hiç ısıtılmamış örnek için ESR sinyal şiddetini göstermektedir.



Şekil 6.10 Sabit sıcaklık değerlerinde ısıtma zamanına bağlı olarak ESR soğurma spektrumunun altında kalan alan (şiddet) değerinin değişimi. Düz çizgiler teorik olarak çizilen fit eğrilerini, semboller deneysel ölçüm sonuçlarını göstermektedir.

Her dört sıcaklık (T) için elde edilen k reaksiyon hız sabiti değerleri T ısıtma sıcaklığının fonksiyonu olarak Arrhenius bağıntısı uyarınca $\ln(k) - 1/T$ grafiği olarak çizildi. Arrhenius bağıntısı aşağıdaki bağıntıda verilmiştir (Ikeya, 1993).

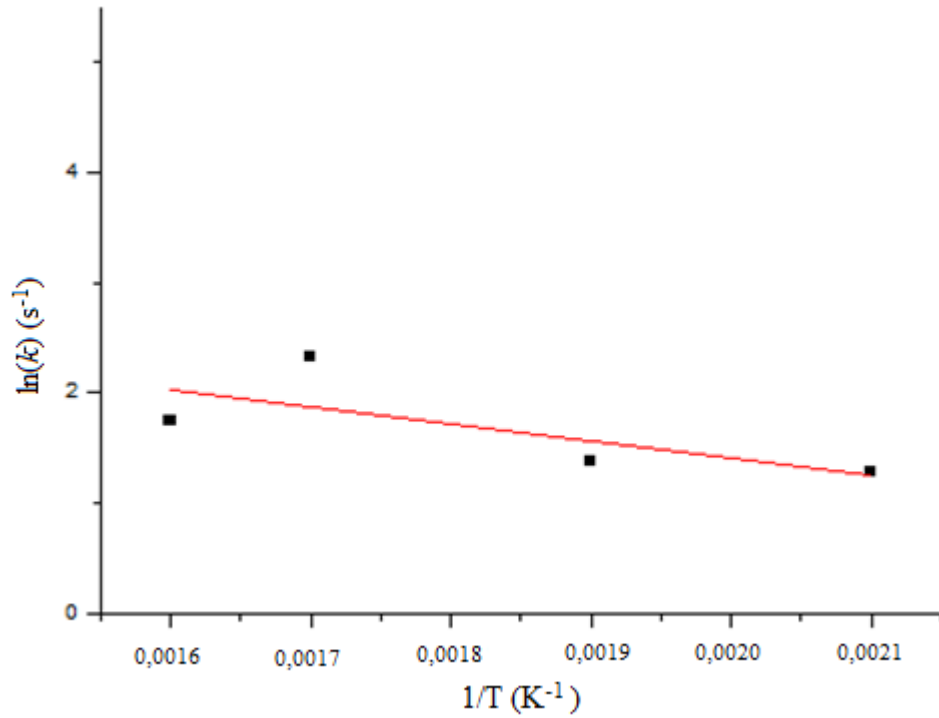
$$\ln(k) = \ln(k_0) - \left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (6.2)$$

Bu ifadede E aktivasyon enerjisini, k reaksiyon hız sabitini, k_B Boltzmann sabitini, T ise Kelvin cinsinden ısıtma sıcaklığını göstermektedir. Şekil 6.11’de $\ln(k)$ ’nın $1/T$ ile değişimini gösteren grafik verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi $\ln(k)$ değerleri sıcaklığın tersi ile doğrusal bir azalma göstermiştir. Bu doğrusal azalmanın en iyi şekilde;

$$y = Ax + B \quad (6.3)$$

biçimindeki bir doğru denklemi ile fit edilebildiği görüldü. Bu eşitlikteki “y” parametresi $\ln(k)$ değerini, “x” parametresi $1/T$ değerini, A doğrunun eğimini $(-E/k_B)$ ve B ise doğrunun düşey eksenini kestiği nokta olan ve 6.2 eşitliğindeki $\ln(k_0)$ frekans faktörünü göstermektedir.

Bu bağlamda elde edilen grafik doğrusal azalan bir grafik olduğu için yapılan çalışmada kullanılan sistemin endotermik olduğunu gösterir. Endotermik ifadesi ısı alarak tepkimeye giren sistemler için kullanılır. Sütlaç örnekleri içeriğinde bulunan büyük organik yapıları şeker ve nişasta gibi moleküller dışarıdan alınan ısı enerjisi ile kimyasal olarak parçalanıp çiftlenimsiz elektron içeren serbest radikaller oluşturmaktadırlar.



Şekil 6.11 Sütlaç örneği için $\ln(k)$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi.

Isıl yolla sütlaç örneklerinin yüzeyinde oluşan serbest radikallerin aktivasyon enerjisini bulabilmek için Şekil 6.11’de çizdirilen grafiğin eğimi kullanılmıştır. Bu eğim aktivasyon enerjisinin Boltzmann sabitine oranını (E/k_B) verir. Boltzmann

sabiti $1,38 \times 10^{23}$ J/K olarak alınmıştır. Tüm veriler yerine konulup gerekli hesaplamalar yapıldığında, ısı yolla oluşturulan serbest radikaller için aktivasyon enerjisi 12,8 kJ/mol olarak elde edildi. Literatürde de organik yapılı mercimek ve kavrulmuş kahve çekirdeklerinde ısı yolla oluşan insan sağlığına zararlı serbest radikallerin aktivasyon enerjileri sırası ile 23 kJ/mol ve 10 kJ/mol olarak bulunmuştur (Andersan ve ark., 2011).

BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak, halk tarafından sıklıkla tüketilen fırınlanmış sütlaç örneklerinin renk değiştiren yüzey kısımlarında ısı yolla oluşan paramagnetik merkezler (serbest radikaller) incelenmiştir. Sütlaç örnekleri doğrudan ısıtma yöntemi ile normal atmosferik şartlarda ısıtılarak yüzey bölgelerinde ESR tekniğine duyarlı paramagnetik merkezlerin oluşması sağlandı. Yüzey bölgesinden alınan örneklerle ilişkin spektrum şiddeti, çizgi genişliği ve spektroskopik yarılmı çarpanı gibi ESR spektral parametrelerinin ısıtılma(fırınlama) sıcaklığına ve ısıtılma (fırınlama) zamanına bağlı değişimleri incelendi.

Sütlaç örnekleri 50°C'den başlanarak 25°C aralıklarla 375°C'ye kadar belirli sıcaklık değerlerinde 15'er dakika boyunca ısıtıldı (fırındı). Isıtılan sütlaçların yüzeylerinden alınan örneklerin 200°C'ye kadar ısıtılması ile ESR sinyal şiddetlerinde dikkate değer bir değişim gözlenmedi. Sıcaklığın 200°C'nin üzerine çıkmasıyla ESR sinyal şiddetinin artmaya başladığı 350°C'de maksimum bir değere ulaştığı ve 350°C'den sonra artan sıcaklıkla azaldığı gözlemlendi. Buna göre 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda şeker, un ve nişastanın yapısında bolca bulunan aromatik halkalarda, ısı yolla kırılmış bağ sayısı diğer bir deyişle serbest karbon radikal sayısı dolayısıyla da ESR sinyal şiddeti artar. Sıcaklığın 350°C'nin üzerindeki değerlere çıkmasıyla da aromatik halkalar hareketlenip komşu halkaların ısı yolla kırılmış bağları ile yeniden kimyasal bağ oluşturup serbest radikallerin sonlanmasına dolayısıyla ESR sinyal şiddetinin azalmasına neden olurlar (Apaydın ve Ulusoy, 1989). Diğer taraftan, Şekil 5.8'de görüldüğü gibi ısıtılan sütlaç örnekleri yüzeyindeki renk değişiminin çok hafif bir şekilde yaklaşık 200°C civarında başladığı ve bu sıcaklık değerinden sonra artan sıcaklık ile örneklerin renklerinin koyulaşmaya başladığı gözlemlendi. Şekil 6.4 dikkatlice incelendiğinde sütlaç örneklerinde ESR sinyal şiddetindeki artışın da yaklaşık olarak 200°C'den itibaren başladığı ve artan sıcaklık değeri ile arttığı görüldü. Buna göre 200°C'den itibaren gözlenen renk değişimi ile birlikte sütlaç örneklerinde serbest radikallerin oluşmaya başladığı sonucuna da varılabilir.

Isıl yolla oluşan tekli ESR sinyali için gözlemlenen spektroskopik yarıma çarpanı değerlerinin de artan sıcaklık ile $g=2,004$ değerinden serbest elektronun g değeri olan $g_{\text{serbest}}=2,0023$ değerine doğru ($g=2,0020$) azalma eğilimi gösterdiği gözlemlendi. Bu durum Hillman ve grubunun (1983) ısıtılmış buğday tanelerinde ve Aydaş ve ark. (2010) tarafından ısıtılmış mercimek örneklerindeki gözlemleriyle uyumludur. g değerinde artan ısıtma sıcaklığı ile gözlenen bu azalma ısıtılma sıcaklığı ile serbest radikallerdeki çiftlenimsiz elektronun kimyasal çevrelerinin değiştiği anlamına gelmektedir. Sabit sıcaklıklarda ısıtılma süresi ile de düzenli olmasa da g değerlerinde ilk 15 dk'da daha belirgin bir azalma olmuş ve artan ısıtma süreleri ile değişim yavaşlamıştır. Organik maddelerin ısı etki ile karbonlaşması (karbonizasyonu) sonucunda oluşan serbest karbon radikalleri için spektroskopik yarıma çarpanı değerinin tipik olarak $g=2,0028$ civarında olduğu belirtilmektedir (Yordanov ve Mladenova, 2004). Oysaki bu çalışmada 200°C 'nin altındaki sıcaklık değerlerinde ESR sinyalleri için ölçülen spektroskopik yarıma çarpanı değerlerinin $2,004$ civarında olduğu, 200°C 'den itibaren artan sıcak ile bu değerin karbonlaşma sonucunda oluşan serbest radikallerin g değerine ($2,0028$) doğru azalma gösterdiği Şekil 6.5'de görülmektedir. Sütlaç örneklerinin normal pastane şartlarındaki pişirilme sıcaklığı ve süresinin yaklaşık 250°C 'de 15 dk olduğu göz önüne alındığında, bu sıcaklıkta ısıtılan sütlaç örneklerinin yüzeyinde oluşan serbest radikaller için ölçülen $g=2,0020$ değerinin karbonizasyon sonucunda oluşan serbest radikallerin tipik değeri olan $g=2,0028$ değerine yakın olması ısıl yolla sütlaçta oluşan serbest radikallerin karbonizasyon ürünleri olduğu söylenebilir. Diğer taraftan organik maddelerde ısıl yolla oluşan karbonlaşma sürecinin genel olarak 300°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelebildiği ve bu değerin altındaki sıcaklıklarda oluşabilecek serbest radikallerin karbonizasyon ürünleri olmayıp molekül veya atomların gelişigüzel brownian reaksiyonları sonucunda oluşabilen ve zamanla ortam koşullarında kararsız olup sönmülebilen serbest radikallerden oluştuğu belirtilmiştir (Yordanov ve Mladenova, 2004). Oysa sütlaç örnekleri için TGA ve DTG eğrileri incelendiğinde ısıl etki ile karbonlaşma sürecinin yaklaşık olarak 200°C 'den itibaren başladığını söyleyebiliriz. Oluşan serbest radikallerin ortam şartlarındaki yüksek ısıl kararlılıkları (Şekil 6.9) da bunların karbonizasyon ürünleri olduğunu göstermektedir.

Sütlaç örneklerinin soğurma spektrumu yarı çizgi genişliği de ısıtma sıcaklığı ile 100°C'ye kadar artmış olup ardından bir miktar azalma gösterdiği ve artan sıcaklık ile tekrar artıp 250°C'de maksimum değere ulaştığı ve 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tekrar azalma eğilimine girdiği gözlemlendi. Soğurma spektrumu yarı çizgi genişliğinin ısıtma süresi ile sistematik (düzenli) ve tanımlanabilen bir değişim göstermediği gözlemlendi. Isıl yolla sütlaç örnekleri yüzeyinde 200°C'den itibaren 350°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında serbest radikallerin belirgin bir biçimde oluşmaya başladığı gözlemlendi. Buna göre bu aralıktaki dört farklı sıcaklık değeri olan 200°C, 250°C, 300°C ve 350°C' de serbest radikal sayısının artan ısıtma zamanı ile üstel bir artış gösterdiği belirlendi. Arrhenius eşitliği yardımıyla sütlaç örnekleri yüzeyinde ısıl yolla oluşan serbest radikallerin aktivasyon enerjileri 12,8 kJ/mol olarak bulundu. Bu enerji değerinin literatürde un, mercimek ve kavrulmuş kahve çekirdeklerinde ısıl yolla oluşturulan serbest radikallerin oluşum aktivasyon enerjileri ile uyumlu olduğu görüldü (Polat ve Korkmaz, 2001; Andersen ve ark., 2011). Sütlaç örnekleri yüzeyinde farklı sıcaklıklarda ısıtılma ile oluşan serbest radikallerden kaynaklanan ESR sinyal şiddetlerinin normal ortam koşullarında zaman ile değişimleri incelendiğinde dikkate değer bir değişimin gözlenmemesi, serbest radikallerin yukarıda hesaplanan ortalama ısıl ömürlerinin uzun olması ile açıklanabilir. Bu durum ısıl yolla sütlaç örneklerinde oluşan serbest radikallerin ısıl kararlılıklarının oldukça yüksek olduğunu ve pişirilme işleminden sonra gıda maddesinde kalıcılıklarını koruduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, ısıtılma sıcaklığı ve ısıtılma süresine bağlı olarak artan ve kanserojen etkiye sahip olduğu bilinen serbest radikallerden uzak kalabilmek için fırınlama, kavrulma veya pişirilme sonucunda gıda maddelerinde oluşan yanıklı (karbonize olmuş) bölgelerden uzak durulması gerektiğini söyleyebiliriz.

Bu çalışma sütlaç örneklerinin pastane ortamındaki gerçek pişirilme şartları göz önüne alınarak gerçekleştirildi. Ulaşılan sonuçların daha güvenilir olması için çalışmanın farklı ısıtma yöntemleri ile ve farklı ısıtma atmosferlerinde de gerçekleştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bundan sonraki dönemde çalışmalar bu yönde geliştirilecektir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, Türkiye’de yaygın olarak tüketilen sütlaç örneklerinde ısıll yolla oluşan serbest radikallerin davranışları ESR tekniği ile çalışılmıştır. Çalışma bu yönüyle sütlaç örnekleri üzerinde ESR tekniği ile yapılan ilk çalışmadır. Yapılan bu çalışma ile, piyasada ticari olarak satılan ve halk arasında yaygın biçimde tüketilen fırınlanmış stlalarda ısıll yolla oluşan serbest radikallerin davranışları ile ilgili literatürdeki bilgi eksikliğinin giderilmesi amaçlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Anbar, G. (2006). *Mağara çökellerinin electron spin rezonans yöntemi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Andersen, M.L., Erichsen H.R., Skibsted, L.H., Graversen, H.B. ve Rodrigues-Filho, U. P. (2011). Heat induced formation of free radicals in wheat flour. *Journal of Cereal Science*, 54, 494-498.
- Apaydın, F. (1996). *Magnetik rezonans*. Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları No:3, ISBN-975-491-019-7, Beytepe-Ankara.
- Apaydın, F. ve Ulusoy, Ü. (1989). ESR studies of heated modern wheat grains and determination of MTPH archaeological materials collected from Eskiypar and İkiztepe, *Turkish Journal of Physics*, 13, 210-218.
- Austen, D.E.G., Ingram, D.J.E. ve Tapley, J.G. (1958). The investigation of free radicals trapped in low temperature carbons. *Transactions of the Faraday Society*, 54, 400-408.
- Aydaş, C., Engin, B., Dönmez, E.O. ve Belli, O. (2010). The use of ESR technique for assessment of heating temperatures of archaeological lentil samples. *Spectrochimica Acta Part, A*, 75, 466-473.
- Bal, M. (2013). *Gallik asit ve esterlerinin radyasyon duyarlıklarının Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- Başar, B. (2000). *Kuantum kimyası*. İstanbul: Birsen Yayınevi.

- Engin, B., Demirtaş, H. ve Eken, M. (2006). Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 268-277.
- Ekici, L. ve Sağdıç, O. (2008). Serbest radikaller ve antioksidan gıdalarla inhibisyonu. *Gıda*, 33 (5), 251-260.
- Engin, B. (1996). *Doğal kalsit minerallerinin termoluminesans ve ESR yöntemleriyle incelenmesi ve tarihlendirilmesi*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Eren, K. (2013). *Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği ile görsel gastropoda kavkılarının tarihlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Hillman, G.C., Robins, G.V., Oduwale, D., Sales, K.D. ve McNeil, D.A.C. (1983). Determination of thermal histories of archaeological cereal grains with Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Science*, 222 (4629), 1235-6.
- Ikeya, M. (1993). *New Applications of ESR dating, dosimetry and microscopy*. (1.Baskı) London: World Scientific Publishing.
- Ikeya, M., Baffa, O.F. ve Mascarenhas, S. (1989). Quality assessment of coffee beans with ESR and gamma-irradiation. *Applied Radiation and Isotopes*, 40, 1219-1222.
- Ingram, D.J.E., Tapley, J.G., Jackson, R., Bond, R.L. ve Murnaghan, A.R. (1954). Paramagnetic resonance in carbonaceous solids. *Nature*, 174, 797-798.
- Kimya bölümü laboratuvar föyü*, (2015). Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Bölümü, İzmir.

- Korkmaz, G. (2010). *Potasyum tartarat ve potasyum sitrat örneklerinin Elektron Spin Rezonans (ESR) tekniği kullanılarak dozimetrik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Manivannan, A., Chirila, M., Giles, N.C. ve Seehra, M.S. (1999). Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons, *Carbon*, 37, 1741-1747.
- Özgür, E. (2003). *Kontakt lenslerin sıvı geçirgenliğinin ESR tekniği ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Paksu, U. (2013). *Gama ışınları ile ışınlanmış ıhlamur örneklerinin Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termoluminesans (TL) teknikleri ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Pembegül, Ş. (1996). *γ-ışınlarıyla ışınlanmış saç ve tırnağın Elektron Spin Rezonans ile incelenmesi*. Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Polat, M. ve Korkmaz, M. (2001). An EPR study into the effect of annealing on both the Mn^{2+} and free radical signal in lentil. *International Journal of Food Science Technology*, 36, 313-320.
- Poole, C. P. (1967). *Electron spin resonance*. New York: A Division of John Wiley.
- Pryor, W.A.(ed.) (1976). *Free radicals in biology* (1. ve 2. Baskı) New York: Academic Pres.
- Robins, G.V., Seeley, N.J., Symons, M.C.R. ve McNeil, D.A.C. (1981). Manganese (II) as an indicator of ancient heat treatment in flint. *Archaeometry* 23 (1), 103-107.

- Robins, G.V., Griffiths, D.R., Seeley, N.J., Chandra, H., McNeil, D.A.C. ve Symons, M.C.R. (1982). Trapped methyl radicals in chert. *Nature*, 300 (2), 435-436.
- Robins, G.V., Sales, K.D. ve McNeil, D.A.C. (1984). Ancient spins. *Chemistry in Britain*, 20 (10), 894-899.
- Robins, G.V. (1984). The study of heated and charred archaeological materials with Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 6 (1) , 31-43.
- Saifutdinov, R. G., Larina, L. I., Vakul'skaya, T. I. ve Voronkov, M. G. (2002). *Electron paramagnetic resonance in biochemistry and medicine*. New York: Kluwer Academic Publishers.
- Sales, K.D., Oduwale, A.D., Robins, G.V. ve Olsen, S. (1985). The radiation and thermal dependence of ESR signals in ancient and modern bones. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 10 (4-6), 845-851.
- Serbest radikaller*, (b.t). 15 Nisan 2015, <http://www.antioksidan.info/serbest-radikaller>
- Swartz, H.M., Bolton, J.R. ve Brog, D.C. (1972). *Biological applications of electron spin resonance*. New York: Wiley.
- Tokgöz, H. (2012). *2,6-Di-Tert-Butil-4-Metilfenol ve 1-Fenil-3-Pirazolidinon maddelerinde gama ışınları ile oluşturulan serbest radikallerin ESR yöntemiyle incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Termal analiz yöntemleri*, (b.t). 25 Haziran 2015, http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf

- Ulusoy, Ü. (1987). *Ham ve Arkeolojik buğday tanelerinin magnetik özelliklerinin EPR yöntemiyle incelenmesi*. Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Yordanov, N.D., Veleva, B. ve Christov, R. (1996). EPR study of carbonaceous products in aerosols of the urban air. *Applied Magnetic Resonance*, 10 (1), 439-445.
- Yordanov, N.D., Lubenova, S. ve Sokolova, S. (2001). On the possibility for separate determination of pyrolyzed products (soot and polycyclic aromatic hydrocarbons) in aerosols by EPR spectrometry. *Atmospheric Environment*, 35 (5) , 827-831.
- Yordanov, N. D. ve Mladenova, R. (2004). EPR study of free radicals in bread. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 1395-1400.
- Yordanov, N. D. ve Mladenova, R. (2007). EPR study of thermally generated free radicals in nuts. *International Journal of Food Science and Technology*, (42), 1384-1389.
- Weil, J. A. ve Bolton, J.R. (1994). *Electron paramagnetic resonance*. New York: Wiley.
- Weil, J. A. ve Bolton, J.R. (2006). *Electron paramagnetic resonance* (9.Baskı). New York: Wiley.