B3254

Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Élelmiszeripari Főiskolai Kar
Alkalmazott Matematika és Fizika Tanszék

A termolumineszcencia és az elektronspin-rezonancia módszer alkalmazása az élelmiszerek besugárzottságának vizsgálatára

Egyetemi doktori értekezés

Kiss László Iván
okleveles fizikus

Szeged, 1994

Tartalomjegyzék

	oldal
BEVEZETÉS	1
IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
1. Ionizáló sugárzással kezelt élelmiszerek	3
1. 1. A sugárkezelés rövid története és jellemzése	4
1. 2. Az ionizáló sugárzások hatásai	8
1. 3. A sugárkezelés kimutatása élelmiszereknél	13
2. Az elektronspinrezonancia-spektroszkópia	17
3. A termolumineszcencia jelensége	22
3. 1. A termolumineszcencia folyamatai	24
3. 2. A csapdaparaméterek meghatározása	28
ANYAG ÉS MÓDSZER	34
1. A tejfehérje koncentrátum por	34
2. Mintakészítés	35
3. Az alkalmazott ESR-spektrométer	36
4. Készülékek a termolumineszcencia méréséhez	38
KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	41
1. Előzetes kísérletek	41
2. A γ-sugárdózis hatása a TFK-por ESR és TL jellemzőire	46
3. Az ESR- és TL-jellemzők változása a tárolási idő függvényében	50
4. Az aktiválási energia meghatározása	52
5. A kísérleti eredmények értékelése	58
ÖSSZEFOGLALÁS	63
IRODALOM	65

BEVEZETÉS

Az ionizáló sugárzással történő kezelés egy viszonylag új élelmiszertartósítási eljárás, amely hatékony fizikai módszer a mikrobiológiai tisztaság, a higiénikus minőség és a technológiai feltételek biztosításához. A sokszor egyetlen lehetséges módot jelentő besugárzással nemcsak az eltarthatóság hosszabbítható meg, hanem azt is el tudjuk érni, hogy a kezelt élelmiszer ne veszítsen tápértékéből a tárolás alatt. A sugárkezelést előírt feltételekkel és ellenőrzött körülmények között kell elvégezni a toxikológiai veszélyek elkerülése és a fogyasztók megnyugtatása végett.

Az élelmiszerek besugárzása egyszerű, hatásos és jól megalapozott technikát igényel. Az eljárás széles körű alkalmazását a vásárlók tartózkodása hátráltatja, noha elterjedésével növelhetnénk az élelmiszerkészleteket, kevesebben éheznének, csökkenthetnénk a veszélyes kémiai szerek mennyiségét (illetve helyettesíthetnék a tiltottakat) és a termékek ára sem növekedne. A fenntartásokat és vélekedéseket befolyásolják az atomfegyverekkel és a nukleáris balesetekkel (pl. a csernobili szerencsétlenséggel) kapcsolatos események, melyek elő sem fordulhatnak a sugárkezelésnél, ahol a fizikai folyamatokat az előzőektől eltérő módon és céllal használjuk fel. A besugárzott termék nem válik radioaktívvá.

Mivel növekszik az a fogyasztói igény, hogy a kedvenc, esetleg ínyenc fogások bárhol és bármikor elérhetők legyenek, elkerülhetetlennek látszik, hogy a megfelelő tartósítás érdekében ne használjuk ki a sugárkezelés nyújtotta előnyöket szélesebb körben. Ahhoz, hogy a besugárzott terméket nyugodtan elfogyaszthassuk, valamint, hogy eleget tegyünk a kereskedelmi forgalmazás előírásainak, a sugárkezelés után kontroll vizsgálatokkal kell bizonyítani a kezelt termék alkalmasságát emberi és állati fogyasztásra. Ezek a vizsgálatok elkerülhetetlenek, hiszen a besugárzott termék érzékszervileg legtöbbször megkülönböztethetetlen a kezeletlentől. Ezért a kimutatási eljárásoktól, tesztektől jogosan várjuk el, hogy általuk egyértelműen eldönthessük a sugárkezelés tényét és mértékét.

A besugárzott élelmiszerek forgalmazásához olyan módszerekre van szükség, amelyekkel a besugárzottnak feltüntetett terméknél ki lehet mutatni a kezelést, illetve a kezeletlennek tartott árunál bizonyítani lehet a sugárkezelést. Ezek a kvalitatív módszerek, tesztek nélkülözhetetlenek ahhoz is, hogy hitelesen biztosítsák a választási lehetőséget a kezelt és kezeletlen áruk közt a fogyasztók, kereskedők és kormányok számára. A kvantitatív kimutatásnak pedig képesnek kell lennie arra, hogy igazolja a feltüntetett sugárdózis értékét (a besugárzás elkerülhetetlen térbeli inhomogenitása ellenére). Továbbá a kimutatási módszereknek érzékenyeknek kell lenniük a többszörös sugárkezelés azonosítására is, mivel ez tiltott az élelmiszerek besugárzására vonatkozó rendelkezések szerint.

A sugárkezelés igazolása nehéz, mivel az engedélyezett (10 kGy) dózisig a sugárindukált változások nem jelentősek. Az élelmiszerekben mint dozimé-terekben bekövetkező fizikai, kémiai és biológiai változások megfigyelésén alapszanak a kimutatási eljárások, melyek közül a fizikai módszerek a legeredményesebbek. Az eddigi eredmények alapján univerzális módszer vagy eljárás nem létezik; a kimutatási lehetőségek tanulmányozása és fejlesztése révén a sugárkezelés jelenleg az egyik legjobban kutatott élelmiszertartósítási eljárás.

Az értekezésben egy élelmiszeripari adalékanyagnál, a tejfehérje koncentrátum pornál mint modellanyagnál végzett kísérleti munkáról számolunk be, amelynél a sugárindukált változásokat termolumineszcencia és elektron-spin-rezonancia segítségével tanulmányoztuk. Ezekkel a spektroszkópiai módszerekkel lehetőség nyílik a sugárkezelés hatására bekövetkező energiaeloszlás és az ezzel járó gyökképződés vizsgálatára. Munkánkban célul tűztük ki, hogy ennél az élelmiszeripari terméknél

1. igazoljuk a két fizikai módszer alkalmazhatóságát a sugárkezelés kimutatására a gyakorlat számára,
2. megvizsgáljuk a sugárdózis és a tárolási körülmények hatását a sugárindukált változásokra,
3. megfelelő elméleti kiértékelési módszerek segítségével meghatározzuk az aktiválási energiát.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1. Ionizáló sugárzással kezelt élelmiszerek

Az élelmiszereknek ionizáló sugárzással való kezelése meghosszabbíthatja az eltarthatóság időtartamát, csökkentheti a tartósításhoz és a rovarirtáshoz használt kémiai anyagok mennyiségét, baktérium-/parazita-/rovarmentes termékek előállítását teheti lehetővé, csökkentheti az energiafelhasználást a főzési idő lerövidítésével ill. a hűtés részleges vagy teljes kiváltásával, késleltetheti a gyümölcs- és zöldségfélék érését, és megakadályozhatja a (betakarítás utáni) csírázást.

Az élelmiszerek sugárkezeléséhez γ- és röntgensugarakat, valamint gyorsított elektronokat használnak, amelyek elegendő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy ionokat, ill. szabad gyököket hozzanak létre a termékben. A termék összetevőiben sugárzás által keltett változásokat az ionizáló sugárzások alkalmazásától kezdve egyre intenzívebb és kiterjedtebb vizsgálatokkal követték nyomon. Az utóbbi 40 év kutatómunkája alapján megállapították, hogy a hivatalosan engedélyezett (max. 10 kGy) energiadózisig a sugárkezelés után nincs mérhető radioaktivitás, a sugárindukált (vegyület)módosulások típusa és mennyisége nem okoz toxikus elváltozásokat a termékekben, továbbá a kezeléssel nem fejlődnek ki pl. sugárrezisztens mikroorganizmusok és kórokozók, ill. az élelmiszerek kezelése nem növeli a toxikológiai veszélyeket (azaz a rákos vagy genetikus betegségek, születési rendellenességek gyakoriságát). Általánosan úgy is fogalmazhatunk, hogy az előírások betartásával az ionizáló sugárzás alkalmazása nem jelent nagyobb kockázatot, mint a hagyományos tartósítási technológiákkal történő kezelések.

Az eddigi tudományos tények arra utalnak, hogy a kereskedelmi forgalmazáshoz ajánlott feltételek mellett ionizáló sugárzással kezelt élelmiszerek egészségre nem ártalmasak, és azokat teljes biztonsággal fogyaszthatjuk. A sugárkezelt élelmiszerek bizonyítottan alkalmasak táplálkozásra, sőt előnyösebb tulajdonságokkal rendelkezhetnek, mint a kezeletlen friss vagy hagyományos úton előállított termékek.

1. 1. A sugárkezelés rövid története és jellemzése

Az élelmiszerek sugárkezelésével kapcsolatos legfontosabb tényeket az alábbiakban foglalhatjuk össze [14].

Mintegy 100 évvel ezelőtt, a röntgensugárzás és a természetes radioaktivitás felfedezése után rögtön felvetődött az az elképzelés, hogy ionizáló sugárzással pusztítsanak el mikroorganizmusokat élelmiszerekben. Mégis a legelső tesztelt sugárkezelés epren csak 1916-ban történt Svédországban. Később a gyakorlati alkalmazást szolgáló első szabványok is megjelentek az Egyesült Államokban (1921) és Franciaországban (1930).

A II. világháború után indult el az igazi fellendülés mind az alkalmazás, mind az ellenőrzés fokozatos kiszélesítésével, elsősorban Eisenhowernek 1953-ban meghirdetett az „Atom a békéért" (Atoms for Peace) c. programjával. Az első kereskedelmi forgalomba kerülő sugárkezelt termékek a kolbászgyártáshoz használt fűszerek voltak (NSzK, 1957), míg a szovjet kormány hivatalosan elsőként engedélyezte a besugárzást féregtelenítésre, ill. hogy megakadályozzák a csírázást (1958-59). Az Egyesült Államokban a sugárkezelést kiegészítő folyamatként definiálták (1958) és a besugárzott termékek forgalmazását engedélyhez kötötték. Kanadában először burgonyánál engedélyezték a besugárzást 1960-ban. A 60-as és 70-es évektől kezdve a kutatások egyre átfogóbbakká váltak a sugárkezelt élelmiszerek egészségügyi ellenőrzése terén, ill. a besugárzás technológiája szempontjából, s ezek révén születtek meg az első gyakorlati ajánlások.

1970-ben 19 ország egy nemzetközi élelmiszerbesugárzási kutatási programot indított el a sugárkezelés egyéb tartósítási eljárásokkal történő együttes alkalmazására. Ezt a programot 1984-től három ENSz-szervezet (FAO, IAEA és WHO) 26 tagállama folytatta. Közben 1980-ban a három szervezet együttes szakértői bizottsága kiadott egy zárójelentést [19], amely szerint a 10 kGy (kJ/kg) átlagdózisig alkalmazott ionizáló sugárzások nem jelentenek toxikológiai veszélyeket és nem okoznak tápértéki vagy mikrobiológiai problémákat a besugárzott élelmiszerekben. Továbbá 1983-ban megjelent egy nemzetközi útmutató, a Codex Alimentarius Commission, a sugárkezelések szabályaival, valamint a besugárzási lehetőségek használatával kapcsolatban.

Manapság majdnem 50 országban engedélyezik a legkülönbözőbb élelmiszerek besugárzását táplálkozási célokra. Európai példáknál maradva, Németországban, Nagy-Britanniában és a skandináv államokban nem használható emberi tápláléknak sugárkezelt termék (speciális esetektől eltekintve, mint pl. a kórházi ápolás). Sőt, a körültekintő kutatási eredmények és

bizonyítékok ellenére egyre nő a közvélemény ellenállása az ionizáló sugárzásokkal kezelt élelmiszerekkel szemben. (Mivel a sugárkezelés nem ismerhető fel ránézéssel vagy egyéb érzékszervi ellenőrzéssel, azt egyetlen úton, címkézéssel jelezhetik a vásárlók felé.)

A sugárkezelés akkor eredményes, azaz akkor fogyasztható a besugárzott élelmiszer, ha a termékből hiányoznak a mikroorganizmusok és a mérgezőanyagok, ha a sugárzás mérhető káros elváltozásokat (pl. toxikus hatásokat, vagy radioaktivitást) nem idéz elő, és ha táplálkozási szempontból a kezelt termék nem rosszabb a hagyományosan előállítottnál. A tapasztalatok szerint ezeket a feltételeket teljesíteni tudjuk, ha a besugárzáshoz a radioaktív bomlások γ-kvantumait (5 MeV energiáig), ill. a 10 MeV-ig gyorsított elektronokat használjuk fel.

Ennek az energiakritériumnak legjobban a ^{60}Co és a ^{137}Cs radioaktív izotópok által kibocsátott elektromágneses sugárzások felelnek meg. Co-izotópot nukleáris reaktorokban állítanak elő fém kobaltból neutronbombázással; a létrehozott izotóp 1,17 és 1,33 MeV energiájú γ-kvantumokat bocsát ki (kisenergiájú β^--sugárzás mellett), az izotóp felezési ideje 5,27 év. A Cs-izotóp pedig az atomreaktorok fűtőelemeinek (az uránnak) hasadási terméke, amely (ugyancsak kisenergiájú β^--sugárzás mellett) 0,66 MeV-es γ-sugarakat bocsát ki; az izotóp felezési ideje 30,17 év. (A Co-izotóp sugárforrásként történő élelmiszeripari alkalmazása jobban elterjedt, mivel könnyebben előállítható és biztonságosabban kezelhető.) Megfelelő energiájú elektronokat nyerhetünk a katódsugarak gyorsításával, vagy a lineáris gyorsítók segítségével.

Az élelmiszerek ionizáló sugárzással történő kezelése során használt energiák viszonylag alacsonyak, amelyek néhány fokos felmelegedést okoznak. A besugárzás alatt sem forró, sem radioaktív folyadékok vagy gázok nem keletkeznek; s gondosan ügyelnek arra, hogy a besugárzandó termék ne kerülhessen közvetlen érintkezésbe a sugárforrással.

Az alkalmazott sugárzás elsősorban a betegségeket vagy romlást okozó organizmusokat pusztítja el, eközben némely nyers termékben (pl. friss gyümölcsöknél, zöldségeknél és húsoknál) szín- és illatváltozásokat, vagy lágyulást is okozhat. Sugárhatásra leginkább a szénhidrátok, zsírok és fehérjék töredezhetnek kisebb részekre; az enzimek viszont általában nem vesztik el aktivitásukat, ezért adott esetben előfőzést is kell alkalmazni a besugárzás előtt a kívánt cél elérése érdekében.

A keletkezett radiolitikus vegyületek hasonlóak a besugárzatlan, vagy hagyományos módon előállított termékekben levő vegyületekhez. Az elmúlt

évtivedek kutatásai nem találtak csak a sugárkezelésre jellemző egyedi vegyülettermékeket, így pl. ugyanazon élelmiszerben az azonosítható kémiai vegyületek a főzési és besugárzási folyamatok után nem különböznek. Részletesen megvizsgálták a besugárzás hatásait toxikológiai, mikrobiológiai és táplálkozási szempontból is.

A toxikológiai vizsgálatokban arra keresnek választ, hogy a sugárkezelt élelmiszerek elfogyasztása előidézhet-e rövid- vagy hosszútávú toxikus elváltozásokat. A radiolitikus vegyületek elemzése és az állatokkal (patkánnyal stb.) végzett etetési kísérletek alapján megerősítették, hogy a 10 kGy átlagdózisig besugárzott élelmiszerek egészen biztosan nem jelentenek veszélyt. Ezt az eredményt támasztják alá az ennél sokkal nagyobb sugárdózissal végzett ellenőrzések is. (Kínában egy kísérletben önkéntesek több hónapig túlnyomórészt sugárkezelt élelmiszereket fogyasztottak, emberre nézve káros hatásokat ekkor sem tapasztaltak.)

A mesterséges besugárzás kisebb radioaktivitást indukál az élelmiszerekben, mint amennyit a természetes izotópok jelenléte jelent. A hosszú élettartamú radionuklidok (^{3}H, ^{14}C, ^{40}K, ^{87}Rb stb) következtében táplálékunk természetes módon enyhén radioaktív. (Húsoknál például a természetes radioaktivitás értéke kb. 100 Bq, míg a sterilizáláshoz szükséges dózis 10 Bq radioaktivitást kelt.) Az élelmiszerekben mindössze három olyan atommag található, amelyekben 5 MeV energia alatti besugárzással magátalakulások játszódhatnak le: ezek a ^{2}H-, ^{13}C- és ^{17}O-magok, melyek néhány tized %-ban fordulnak elő, de a keletkező mag egyik esetben sem radioaktív. (Az engedélyezettnél nagyobb energiájú sugárzások hatására ugyan létrejöhetnek radioaktív N-, O- és C-izotópok, de élettartamuk mindössze néhány perc.)

Mikrobiológiai szempontból a besugárzás nem indít el veszélyes mutációkat, a mikroorganizmusok és kórokozók nem válnak rezisztensekké ill. virulensekké. Megállapították továbbá, hogy szokatlan, azonosíthatatlan változások nem következnek be a normál flórában. A sugárkezelés és hűtés megfelelő alkalmazásával nagy mértékben csökkenteni lehet a betegségeket okozó organizmusok számát, mint pl. a szalmonella vagy a Staphylococcus.

Számos kísérletben ellenőrizték az ionizáló sugárzásokkal kezelt élelmiszerek elfogyasztásának következményeit. A szénhidrátokban és fehérjékben létrehozott fizikai és kémiai változások ellenére tápértékbeli különbséget nem találtak a kezeletlen vagy hagyományosan előállított és a kezelt termékek között. Nagyobb dózisoknál egyes termékek (pl. húsok) esetén értéktelenedés következhet be az organoleptikus tulajdonságok megváltozása miatt, amelyek elsősorban a fehérjékben és zsírokban következnek be. Ezeket a változásokat

el lehet kerülni, ha a terméket fagyasztott állapotban és/vagy oxigénmentes körülmények között (pl. becsomagolva) sugározzák be. (Az alkalmazható sugárdózis nagyságának sokszor az organoleptikus sajátságok szabnak határt.)

A különböző élelmiszeripari célok megvalósításához eltérő mértékű sugárkezeléseket ajánlanak (lásd az I. táblázatot). 1 kGy elnyelt sugárenergia hatására általában 5-6 kémiai kötés szűnik meg minden 10 millió kötés közül.

I. táblázat. Különböző célokra ajánlott besugárzási dózisok

cél	dózis (kGy)
a csírázás gátlása	0,05 - 0,15
gyümölcsök érésének késleltetése	0,20 - 0,50
rovartalanítás	0,20 - 1,00
a paraziták elpusztítása	0,03 - 6,00
az eltarthatóság meghosszabbítása	0,50 - 5,00
a kórokozók elpusztítása	3,00 - 10,0
sterilizálás	- 50,0

Az ajánlott sugárdózisok nagysága nemcsak az alkalmazás céljától, hanem tárgyától is függhet. Így pl. nálunk is termékenként szabják meg a maximális sugárdózist; erre sorolunk fel néhány példát a II. táblázatban [38].

II. táblázat. Engedélyezett sugárkezelések Magyarországon

termék	cél	max. dózis (kGy)
gombák	a növekedés gátlása	3,0
eper	az eltarthatóság növelése	2,5
szőlő	-"-	2,5
körte	-"-	2,5
burgonya	a csírázás gátlása	0,1
hagyma	-"-	0,05
fűszerek	dekontaminálás	8,6
fagyasztott csirke	-"-	4,0
adalékanyagok	-"-	5,0

Az eddigi gazdaságossági számítások azt mutatják, hogy az élelmiszerbesugárzás és a hagyományos tartósítási eljárások fajlagos költségei nagyságrendben azonosak. A költségek között a beruházási és az amortizációs tételek

dominálnak, melyeket ellensúlyozni lehet a besugárzási lehetőségek optimális kihasználásával. A gazdaságosság a termékátbocsátó kapacitáson múlik sok termék (pl. burgonya, gabona, hús, kávé) esetén. Jelenleg a 10 kGy-ig kezelt élelmiszerek besugárzási költsége az ár 5 – 10 %-a. A módszer energiaigénye a hagyományos eljárásokénak töredéke lehet. (Vöröshagyma esetén a kihajtás gátlása és az egyéb veszteségek csökkentése 15-ödrész energiát igényel a sugárkezelésnél, mint az azonos időtartamú hűtőtárolásnál. A baromfihús tartósításához a besugárzás fajlagos energiaszükséglete harmadakkora, mint a fagyasztás során.)

1. 2. Az ionizáló sugárzás hatásai

Az ionizáló sugárzás hatásai a következőkben foglalhatók össze [29, 38].

Az élelmiszerek besugárzásánál az ionizáló sugárenergia kötésfelbontó és egyéb módosító képességeit használjuk ki. Amennyiben az elnyelt energia meghaladja a molekulákon belüli kötések energiáját, akkor a kémiai kötések felszakadhatnak, ill. a molekulák töltéssel rendelkező vagy semleges részekre eshetnek szét. Látható fénnyel csak a leggyöngébb kötéseket bonthatjuk meg. Az UV-fény, a röntgen- és γ-kvantumok nemcsak az erősebb kötéseket szakíthatják szét, hanem elektronokat is kiszabadíthatnak az atomokból. A gyorsított töltött részecskék közül az elektronok elegendő mélyen behatolnak az anyagba, s így képesek azt ionizálni. (A 10 MeV-el gyorsított elektronok néhány cm-es utat tehetnek meg az élelmiszerekben.) Az élelmiszerek kezelésénél a gyorsított protonoknak és α-részeknek kis áthatolóképességük miatt nincs jelentőségük; míg a gyorsított neutronok használatát nem engedélyezik, mert radioaktivitást idéznek elő. Az ionizáló sugárzások elsődleges hatásait foglaljuk össze a III. táblázatban.

Az ionizáló sugárzások (energiájuktól stb. függően) különböző hatásokat váltanak ki az élő szervezetekben. Molekuláris szinten súlyos biológiai károsodásokat okozhatnak a fehérjékben, aminosavakban és enzimekben, vagy a sejtmembránok egyéb összetevőiben. A módosulásokból oxigén jelenlétében károsító peroxidgyökök is kialakulhatnak. Ezek az elsődleges kémiai változások a biológiai aktivitás elvesztéséhez, mutációkhoz, betegségekhez, végül a szervezet elpusztulásához vezethetnek. Emlősök esetén a következő károsodások léphetnek fel nagyobb sugárdózisoknál (IV. táblázat).

III. táblázat. Az ionizáló sugárzások elsődleges hatásai

a sugárzás típusa	elsődleges hatások	befolyásoló tényezők
röntgen-, γ- és e^--sugarak	nem szelektív ionizáció, szabad gyökök képzése	sugárdózis, hőmérséklet, oxigén és víz jelenléte
UV-fény	ionizáció, elektron gerjesztés (fehérjékben és aminosavakban), fényérzékenység	sugárteljesítmény, sugárdózis és dózis-sebesség

IV. táblázat. Az emlősök radiobiológiai károsodásai

a károsodás szintje	sugárhatások
molekulák	a makromolekulák (fehérjék stb.) módosulása, metabolitikus zavarok
sejteken belül	a sejtmembránok, sejtmagok, kromoszómák, mitokondriumok és lizoszómák károsodása
sejtek	a sejtosztódás megakadályozása, sejtmutációk és sejthalál
szövetek	a központi idegrendszer és a csontvelő rosszindulatú károsodása
élőlények	betegségek és halál
populációk	gén- és kromoszómamutációk következtében fellépő genetikus változások

Az élelmiszerek besugárzásánál legnagyobb jelentősége a γ-sugaraknak van, amelyek tulajdonképpen kétféle úton léphetnek kölcsönhatásba az anyaggal: fotoeffektussal és Compton-szórással.

Amikor 60 keV-nél kisebb energiájú γ-foton nyelődik el, akkor a foton megszűnik és teljes energiáját átadja az atom valamely belső eletronjának. A fotoeffektus során az elektron kiszabadul és a kötési energiát meghaladó gerjesztési energia révén mozgási energiára tesz szert. Ez a mozgási energia jelentős lehet, ami másodlagos ionizációhoz vezethet. A gerjesztett atom pedig vagy karakterisztikus röntgenfoton, vagy Auger-elektron kibocsátásával kerül alapállapotba.

A nagyobb energiájú (kb. 1 MeV-es) γ-fotonok rugalmasan szóródnak az atomi elektronokon; a kölcsönhatás eredményeként a fotonok eltérülnek és energiát vesztenek, továbbá Compton-elektronok keletkeznek. A másodlagos vagy szórt fotonok további elektronokat szabadíthatnak ki egészen addig, amíg teljes energiájukat át nem adják az elektronoknak. Az elektronok pedig ionizálják a többi atomot és molekulát.

A γ-sugárzás mint nagyenergiájú elektromágneses sugárzás az anyagon áthaladva a fenti kölcsönhatások miatt exponenciális törvény szerint veszít intenzitásából. Az intenzitáscsökkenés az ismertetett két kölcsönhatás következtében lép fel, mivel az élelmiszerek sugárkezelésénél használt sugárforrások esetén az elektron–pozitron párok képződése rendkívül valószínűtlen, mert a párképződés 2 MeV-nél nagyobb energiáknál dominál. Az anyagon áthaladó γ-fotonok kismértékben el is térülhetnek Rayleigh- vagy Thomson-szórás következtében.

A nagyenergiájú sugárzások fő sajátossága, hogy elegendő energiával rendelkeznek az anyag ionizálásához. A legerősebben kötött legkülső elektronok leszakításához kb. 30 eV energiára van szükség, ekkora energiája megközelítően a 40 nm-es UV-fény kvantumainak van. (Mivel ebben a tartományban az energiaabszorpció rezonancia útján megy végbe, UV-fénnyel csak egy elektront gerjeszthetünk, vagy esetleg egy kémiai kötést bonthatunk meg: ez a szelektív ionizáció.)

A nagyenergiájú sugárzás energiájának csak egy része alakul át nem szelektív ionizációk során. A sugárzások többletenergiája gerjesztett atomokat, molekulákat hozhat létre, amelyek ionokra vagy gyökökre disszociálhatnak, de nem feltétlenül következik be a kötések véletlenszerű szétbontása. (Makromolekulákban — pl. fehérjékben vagy szénhidrátokban — az elnyelt energia energiaátadás és -eloszlás révén elsősorban az „érzékenyebb" kötéseket támadja meg.) A gerjesztett vagy ionizált átmeneti kémiai anyagok aktivitásuk és koncentrációjuk függvényében hatnak a többi molekulára.

Például ha egy szerves rendszert sugárzunk be, a bekövetkező változások erősen függnek a víz mennyiségétől és halmazállapotától. Magas víztartalom esetén az elsődleges termékek a víz radiolíziséből származnak, melyek hatására indirekt úton jönnek létre a különböző másodlagos szerves gyökök. Alacsony hőmérsékleten az elsődleges gyökök mozgékonysága kisebb és az indirekt kölcsönhatások valószínűsége lecsökken, így előtérbe kerülnek a szerves komponensekben lejátszódó direkt reakciók.

A sugárindukált átalakulások gyakoriságát az ún. G-értékkel jellemezhetjük, amely megadja az átalakult részek számát 100 eV elnyelt energia hatására. (Ha G = 1, akkor 10 kGy γ-dózis kb. 10 μmól/kg koncentrációváltozást okoz.) A G-érték fogalma homogén rendszerekre egyértelmű, heterogén rendszereknél viszont nem (és többek között erősen függ a helyi koncentrációktól).

A víz ionizáló sugárhatásokkal szembeni viselkedésének ismerete nélkülözhetetlen a különböző sugárbiológiai folyamatok megértéséhez. A víz radiolízise során számos termék keletkezik: ionok, gyökök, hidrogén atomok és molekulák, valamint hidrogénperoxid. Ezek közül a hidroxil gyökök a legreaktívabbak; a telítetlen kötésekkel addícióba lépnek, a telített molekulákból pedig hidrogént vonnak el. Mindkét esetben szerves szabad gyökök keletkeznek. A víz többi radiolitikus terméke kisebb reaktivitással rendelkezik és szelektívebb.

Szerves vegyületekben besugárzással különböző gerjesztett molekulák és ionok keletkeznek, amelyek visszaalakulhatnak a kiindulási molekulákká, vagy szerves gyökökké, gyökionokká válhatnak. Oxigén jelenlétében főleg a szerves peroxidgyökök és bomlástermékeik figyelhetők meg.

A telített szénhidrogének besugárzásakor felszakadnak a C=C és C–H kötések; hidrogén, kisebb szénatomszámú gázok (pl. metán), folyékony szénhidrogének és molekulatöredékek keletkeznek. A telítetlen szénhidrogének általában polimerizálódnak. A poliszacharidok (cellulóz, maltóz stb.) esetén viszont a glikozid kötés felbomlása miatt depolimerizáció következik be.

Lipidekben a besugárzás nem oxidatív (direkt) és oxidatív (indirekt) változásokat eredményez, amelyben a szabad gyökök játszanak meghatározó szerepet. A nem oxidatív folyamatok stabil végtermékei a hidrogén, szén-monoxid, szén-dioxid, valamint telített és telítetlen szénhidrogének. A besugárzás indirekt hatása az autooxidáció, amely besugárzás nélkül is létrejöhet. Mindkét esetben szabad gyökök által elindított láncreakció játszódik le. A végtermékek peroxidok, alkoholok, karbonil vegyületek, karbonsavak és polimerek lehetnek. A telítetlen zsírsavak könnyebben oxidálódnak, mint a telítettek. A folyamatok eredményeként a zsírok jellemzői (savszám, peroxidszám, olvadáspont, viszkozitás stb.) és organoleptikus tulajdonságai megváltoznak.

Az ionizáló sugárzás a fehérjékre is direkt és indirekt hatásokat fejt ki. Oxigénmentes oldatban az egyszerű alifás aminosavakból ammónia, keto- és zsírsavak keletkeznek hidrolízis útján. A sugárzások fő hatása a másodlagos és harmadlagos szerkezetért felelős hidrogénkötések felbomlása miatt a fehérjék kisebb egységekre történő szétesése.

Az élelmiszerekben található fehérjéket a többi alkotórész általában jól megvédi a sugárzásoktól, így a besugárzásoknál tapasztalható hatások minimálisak [43]. Az enzimek, melyek vizes oldatban teljesen inaktiválódhatnak, még 10 kGy-el történő kezelést is elviselnek a tápanyagokban. (A kéntartalmú fehérjékben gazdag élelmiszerek — pl. a tej — organoleptikus tulajdonságai nagyobb sugárdózisnál megváltozhatnak. Az élelmiszerek nagy részénél tápértékcsökkenés nincs.)

Az ionizáló sugárzások megváltoztatják a szilárd anyagok mechanikai, abszorpciós, elektromos, mágneses és egyéb tulajdonságait is. Sugárhatásra fémeknél, félvezetőknél és sóknál elsődlegesen a kristályszerkezet elemei mozdulhatnak el, szervetlen kristályoknál pedig a kötések változnak meg. A kristályszerkezet módosulása akkor következik be, ha az ionizáló részecske az anyagra jellemző küszöbértéknél nagyobb energiát (> 20–30 eV) tud átadni. Ebből a szempontból az erősebben ionizáló részecskék (α-részek, deutériumok és neutronok) a leghatásosabbak, sőt az általuk kimozdított építőelemek továbbiakat is képesek helyükről elmozdítani. Az elmozduló építőelemek hozzák létre a Frenkel- és a Schottky-féle hibahelyeket.

Szerves félvezetőknél, mint az értekezés vizsgálati tárgyát képező poralakú élelmiszeripari terméknél is, a kisebb energiájú gerjesztések hibahelyekhez vezethetnek. Az ionizáció során létrehozott gerjesztett állapotok elég hosszú ideig megmaradnak ahhoz, hogy stabil, ill. kvázistabil deformációk jöjjenek létre. A molekulaszerkezetek átrendezéséhez néhány eV energia szükséges, így a molekulák által elnyelt (elsősorban a fotoelektronoktól származó) energia mintegy ezredrésze eredményez maradandó hibahelyeket.

A létrejött hibahelyek mint elektroncsapdák foghatják be az UV-fénnyel és az ionizáló sugárzással (vagy más fizikai, ill. kémiai úton) szabaddá tett elektronokat. A befogott elektronok kiszabadítása a csapdákból termikus gerjesztéssel is történhet; az elektronok alapállapotba kerülése exoterm folyamat, amely során látható fény keletkezik. Ez a fényintenzitás adja a hőmérséklet függvényében a termolumineszcencia (TL) görbét, amely specifikus az adott anyagra és karakterisztikusan függ néhány külső tényezőtől (mint pl. a sugárzás fajtájától és a felmelegítés sebességétől). Élelmiszerek esetén a TL-értékelésekhez akkor használhatók a TL-dozimetriai megközelítések [7], ha:

— a hibahelyek koncentrációja és a fénykibocsátás valószínűsége nagy,
— a sugárindukált hibahelyek stabilisak (kb. 320 K-ig),
— a minta viszonylag érzéketlen külső behatásokra (pl. páratartalomra).

Meg kell jegyezni, hogy az élelmiszereknél ezek a feltételek csak kisebb-nagyobb mértékben teljesülnek.

1. 3. A sugárkezelés kimutatása élelmiszereknél

E gyakorlati szempontból lényeges kérdés az alábbiakban foglalható össze [38].

A hivatalos engedélyezéshez és a besugárzott élelmiszerek értékesítéséhez megfelelő ellenőrzések szükségesek. Megbízható eljárásokkal, tesztekkel kell kimutatni, hogy a termék volt-e besugározva, ill. hogy hányszor, és ha egyszer, akkor mekkora dózissal. (A radiolitikus anyagok mennyisége ismételt kezelés esetén is elég kevés, azonban egyes élelmiszerek veszíthetnek tápértékükből elsősorban az organoleptikus sajátságok megváltozása miatt.)

Az ideális kimutatási módszer képes megkülönböztetni a besugárzott terméket a besugárzatlantól (a kontrolltól) és specifikus jellemzőt detektál. A kimutatás szempontjából a „jó" válaszjel lineárisan függ az alkalmazott besugárzási dózistól, független a tárolás körülményeitől és idejétől, továbbá nem hozható létre a hagyományos kezelési és tartósítási eljárásokkal. (A valóságban a sugárkezelés hatásai nem specifikusak és szerencsére nem számottevőek, így kimutatásuk nehézségekbe ütközik. A kimutatási problémákat a termékek változékonysága tovább fokozza.) Mindezek együtt tudományos és technikai kihívást jelentenek a fenti legfontosabb kritériumoknak eleget tevő kimutatási eljárások és módszerek kifejlesztésében. Az utóbbi időben intenzíven foglalkoznak a hatékony detektálási módszerek vizsgálatával és újak keresésével.

A kifejlesztett technikákat három csoportba lehet sorolni: fizikai, kémiai, valamint biológiai és/vagy mikrobiológiai módszerek [42]. Az V. táblázatban a fizikai módszerek alkalmazási lehetőségeire adunk meg néhány példát; a továbbiakban pedig közülük két módszerrel foglalkozunk.

V. táblázat. Fizikai detektálási módszerek élelmiszereknél

módszer	alkalmazási terület
lumineszcencia (TL, KL)	gyümölcsök, zöldségek, fűszerek gyógynövények, halak, magvak
elektronspin-rezonancia (ESR)	húsok, halak, tengeri eredetű táplálék, gyümölcsök, fűszerek
impedancia	burgonya, halak, kagylók
viszkozitás	fűszerek, gyógynövények, magvak
DSC	magvak
közeli infravörös (NIR) analízis	fűszerek, gyógynövények

A kémiai módszerek elsősorban a DNS-ben, fehérjékben és szénhidrátokban bekövetkező változások, ill. a zsírsavakból származó illékony komponensek megfigyelésére épülnek; jól használhatók fel a gyümölcsök, halak, húsok, tojások és magvak vizsgálatához. A biológiai és mikrobiológiai módszerek az enzimaktivitásban és a flórában bekövetkező változásokat tanulmányozzák, továbbá információt adnak a termékek higiénikus minőségéről is; eredményesek a gyümölcsök, zöldségek, halak, húsok és fűszerek minősítésében.

A vizsgálati módszerek munkaigényesek, sokszor bonyolult előkészítést és/vagy drága műszert igényelnek. Az eddigi eredmények alapján valószínű, hogy egyetlen, univerzális eljárás nem létezik, és több terméknél a sugárkezelést több, egymást kiegészítő módszerrel lehet meggyőzően ellenőrizni és igazolni. Gyakorlati szempontból legeredményesebben a lumineszcencia és az elektronspin-rezonancia mérésekre épülő fizikai módszereket alkalmazzák az élelmiszerek besugárzottságának kimutatására.

Az ionizáló sugarak radiolitikus, disszociációs és elektron–molekula ill. ion–molekula reakciók révén az élelmiszerekben is gyökök képződését eredményezik. A gyökkoncentráció a besugárzási dózistól, a besugárzás után eltelt időtől és a kezelt termék anyagától függ. Ha a gyökképződés például polikristályos vagy amorf anyagban történik, akkor a keltett gyökök visszaállíthatják az eredeti kötést, vagy másodlagos hosszúéletű gyököket alakítanak ki. Az, hogy végül hova vezetnek a gyökreakciók, elsősorban a gyökök mozgáskorlátozottságától függ, így nagymértékben környezetük víztartalmától. A szilárd élelmiszereknél valóban azt találták, hogy a sugárindukált gyökök élettartama csökken a növekvő víztartalommal [34]. (Ezt a jelenséget poralakú mintáinknál is elő tudtuk idézni exszikkátorban történő nagypáratartalmú tárolási kísérletek során, ahol hasonló csökkenést tapasztaltunk az ESR-intenzitások változása alapján — ezek a kísérleti eredmények nem szerepelnek az értekezés anyagában.)

Szárított fűszerek szilárd anyagában (mátrixában) keltett gyökök széles, nem feloldott ESR-jelet adnak, amivel a gyököket azonosítani ugyan nem lehet, de azok mennyiségéből (azaz a jel intenzitásából) el lehet dönteni a besugárzottság tényét. Közel egyenes arányosság figyelhető meg az ESR-intenzitás és a sugárdózis között. A legtöbb esetben, így nemcsak fűszereknél, korrigálást kell végezni a háttérre, azaz a besugárzatlan terméknél mérhető intenzitásra, amely tárolással szintén változhat. Fűszereken kívül más élelmiszernél (pl. gabonamagvaknál és zöldségeknél) is találhatók paramágneses

vegyületek, amelyeket az őrlés, a hőkezelés vagy a napfény váltja ki. (Mangó magvakat Desrosiers és munkatársai vizsgáltak ESR-rel [10].)

Csontszövetekben szintén stabilizálódhatnak szabad gyökök. A hidroxiapatit gyökök aszimmetrikus jele még főzés után is kimutatható [11]. (Csontot tartalmazó húsok esetén ezek az aszimmetrikus jelek besugárzottságra utalnak már 0,2 kGy dózistól.) Csontoknál növelni lehet a kimutatás érzékenységét a hamu, ill. a különböző elemek (Ca, P) mennyiségére történő korrekcióval [41].

A gyökképződés és a következtében fellépő folyamatok eredménye a liolumineszcencia és kemilumineszcencia (KL), melyeknél az energia a szilárd anyagnak vízben, ill. speciális oldószerben történő oldódása közben szabadul fel. A látható fény rövid hullámhosszú részén megfigyelhető lumineszcencia intenzitása a minta anyagára jellemző telítési értékig növekszik a sugárdózissal. Az oldódás során keletkező fényt ún. kemilumineszcens festékekkel fel lehet erősíteni, pl. a luminol és hemin kombinációjából készített oldat segítségével 424 nm-nél detektálhatjuk a lumineszcenciafényt. Sugárkezelés után KL figyelhető meg több fűszernél, levesporoknál és tejpornál. Néhány élelmiszernél még hónapokkal később is ki lehet mutatni a besugárzottságot KL-méréssel. (A módszer alkalmazásánál problémákat okoz a KL jelének reprodukálása, továbbá az intenzitás gyengülése tárolás közben. A fénykibocsátás mechanizmusa még nincs minden részletében tisztázva.)

A csapdákból termikusan kiszabadítható elektronok rekombinációjakor keletkező termolumineszcencia szintén alkalmas a besugárzottság kimutatására élelmiszereknél. Az élelmiszerekben a jelenséghez szükséges energiatárolás metastabil állapotú vegyületekben, vagy hibahelyeken történik, ahová elektronok és ionok fogódhatnak be. A TL két fő sajátságát, az érzékenységet és a specifikusságot használjuk ki a sugárkezelés ellenőrzése során [40]. TL esetén az érzékenység azt jelenti, hogy már néhány száz töltéshordozó rekombinációjával keletkező fényt is detektálhatunk; a specifikusságon pedig azt értjük, hogy a TL-fény a besugárzás következményeként létrejövő energiatárolásból származik és bizonyos határok között a sugárhatás mértékére jellemző.

A TL-t a besugárzottság kimutatására először fűszereknél, gyógynövényeknél és szárított zöldségeknél használták [16]. A felsorolt esetekben eredményesen el lehetett különíteni a kezelt termékeket a kezeletlenektől. Az előzőekhez hasonló ún. teljes mintás vizsgálatokból a következőket emeljük ki [7]. A tárkonyon és bazsalikomon végzett kísérleteknél 4–5, tejpor esetén pedig 10 kGy-ig kaptak elnyelt dózissal arányos TL-jelet. Fűszereknél a hőkezelés és a levegő vízgőztartalma csökkenti a TL-jel intenzitását. Az őrlés hatását leve-

lek, magok és fűszerek esetében vizsgálták meg: 250 μm alatti szemcseméretnél a TL-jel nagyobb volt a sugárkezelés után, besugárzás nélkül pedig alig változott.

A fenti kísérletek közben megvizsgálták, hogy a TL-mérések alapján milyen multiplikációs érték felett kell egy terméket sugárkezeltnek tekinteni. A multiplikációs faktor a besugárzott és besugárzatlan (kontroll) mintán mérhető TL-görbék alatti területek arányát adja meg; nemzetközileg elfogadott legalacsonyabb értéke 3. (Ezt a faktort termékenként is meg kell határozni a biztonság kedvéért.) A kísérletek szerint a kimutathatóság elég gyorsan csökken a tárolás idejével, de pl. szárított gombáknál még egy év múlva is meg lehetett állapítani a sugárkezelés tényét.

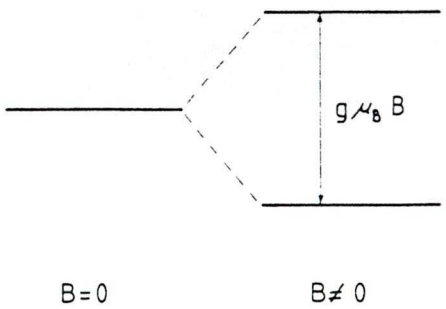
A német kísérletektől függetlenül válogatott fűszerekkel és gyógynövényekkel, ill. burgonyával vizsgálatokat kezdtek el Skóciában [39]. Megállapították, hogy a minták többsége jól detektálható TL-jelet ad, és hogy a kezeletlen élelmiszereknél kapott jel a nagy sótartalmú termékek kivételével alacsony intenzitású. Az utóbbiaknál tapasztalható széles, több komponensű TL-görbék hasonlítanak a földpátok és az agyagásványok görbéihez.

A szervetlen ásványok TL-jeléhez való hasonlóság a kimutatási technika továbbfejlesztését eredményezte [40]. Az ásványi részeket nátrium-polivolframát oldatban történő ultrahangos kezelés után centrifugálással lehet leülepíteni a szeparációs eljárás során. Az izolált ásványi minták TL-jele átlag két nagyságrenddel nőtt a teljes mintákon mérhető jelhez képest. Ez az eredmény arra utalt, hogy a sugárindukált TL-válasz elsősorban az ásványi részektől származik. A szeparált ásványi mintáknál detektálható jelek érzékenysége elég nagy volt, de az eltérések és szórások minimalizálására bevezették a geológiai kormeghatározásoknál alkalmazott újranormálási módszert. Ennek során a TL-mérés után újra besugározzák a szervetlen mintát és felveszik a második TL-görbét. A két TL-terület aránya alapján egyértelműen eldönthető az előzetes sugárkezelés. (Szeparált ásványokon az újranormálási módszer kb. 350-es multiplikációs faktort eredményezett.)

2. Az elektronspinrezonancia-spektroszkópia

Ezzel a spektroszkópiai módszerrel a párosítatlan elektronokkal rendelkező rendszereket, ill. a párosítatlan elektronokkal kapcsolatos átmeneteket lehet vizsgálni [46]. (A módszer alternatív elnevezése elektronparamágneses rezonancia, EPR.)

Az ESR-spektroszkópia az elektronok és az atommagok mágneses nyomatékainak mágneses térbeni viselkedésén alapszik. Ugyanis a mágneses térben a spinállapotok degeneráltsága felhasadás révén megszűnhet és a megengedett átmenet az elektronspin $+1/2$ és $-1/2$ állapotai között történhet (1. ábra).



1. ábra. Az elektron energiaállapotai különböző mágneses terekben

E két állapot energiakülönbsége (ΔE) az alkalmazott mágneses tér indukciójának nagyságától (B) függ:

$$\Delta E = g\,\mu_B\,B, \qquad (1)$$

ahol μ_B a Bohr-féle magneton ($\mu_B = 9{,}2732 \cdot 10^{-24}$ J/T), és g az ún. spektroszkópiai felhasadási faktor (amely általánosan tenzor mennyiség). A felhasadási faktor aktuális értéke függ az elektron állapotától és annak kémiai környezetétől; az ESR-spektroszkópiában szokás a rezonanciahelyet a g-faktorral is megadni a fenti egyenlet alapján. Szabad elektronra a g-faktor értéke 2,0023.

A kiválasztási szabályok ($\Delta m_s = \pm 1$) csak szomszédos szintek közötti átmeneteket engednek meg, így spinátfordulásokat eredményező energiaabszorpciót olyan elektromágneses sugárzással idézhetünk elő, amelynél $\Delta E = h\nu$. Ez egyben a szükséges rezonanciafeltétel, ahol ν a sugárzás frekvenciája és h a Planck-állandó ($h = 6{,}6252 \cdot 10^{-34}$ Js). Így pl. ha B = 0,3 T (= 3000 G), akkor $\nu \approx 8{,}4$ GHz, ami kb. 3,6 cm-es mikrohullámú sugárzásnak felel meg.

A mágneses térben levő spinek mint elemi mágnesek precessziós mozgást végeznek, amennyiben azokra az alkalmazott tér irányára merőleges forgatónyomatékkal hatunk. A precessziót az ún. Larmor-frekvenciával jellemezzük. Ezt a merőleges forgatónyomatékot egy (az állandó mágneses térre szuperponált) forgó moduláló mágneses tér biztosítja. Elvileg bármely párosítatlan elektront egyetlen precessziós frekvencia jellemez.

Rezonanciát, ill. ESR-jelet azon rendszereknél tapasztalunk, amelyekben párosítatlan spinű elektronok vannak [37]. Ilyenek a paramágneses molekulák, ahol páratlan számú elektronok szerepelnek (pl. szabad gyökök). Páros számú elektronokkal rendelkező rendszerekben is lehetnek kompenzálatlan spinek: átmeneti fémek és ritka földfémek vegyületeiben, ill. triplett állapotú molekulákban. Az előbbieken kívül fémek és félvezetők sajátságai is vizsgálhatók ezzel a módszerrel.

A rezonanciajelenség átfogó, kvantumelméletre épülő tárgyalását megtaláljuk pl. Pake, vagy Rockenbauer munkájában [32, 37]. Az alábbiakban röviden összefoglaljuk a színképeket befolyásoló kölcsönhatásokat, ill. a spektrumokból meghatározható legfontosabb paramétereket.

A fellépő kölcsönhatások jelentősen megváltoztathatják a gerjesztett állapotok élettartamát (Δt), mely a határozatlansági reláció alapján a sávszélességgel (ΔE) a következő kapcsolatban van: $\Delta E \cdot \Delta t \approx h$. Általában Δt elég kicsi (tehát nem lép fel telítettség, amikor nincs ESR-jel), ami viszont nagyobb ΔE-t jelent: ez szélesebb színképvonalban nyilvánul meg. Két folyamat csökkentheti az élettartamot: az ún. spin–rács és spin–spin relaxációk. Az első folyamat során a gerjesztett állapot energiájának egy része a rácsrezgésekre, tulajdonképpen a környezet gerjesztésére fordítódik; jellemzése a longitudinális vagy spin–rács relaxációs idővel történhet. A második folyamatban valamely részecske kölcsönhatásba lép egy másik nem gerjesztett részecskével és a gerjesztési állapot köztük felcserélődik, amit az ún. transzlációs vagy spin–spin relaxációs idővel írunk le. (A relaxációs idők a színképvonalak szélességét szabják meg és egyben a spinmozgásokat jellemzik.)

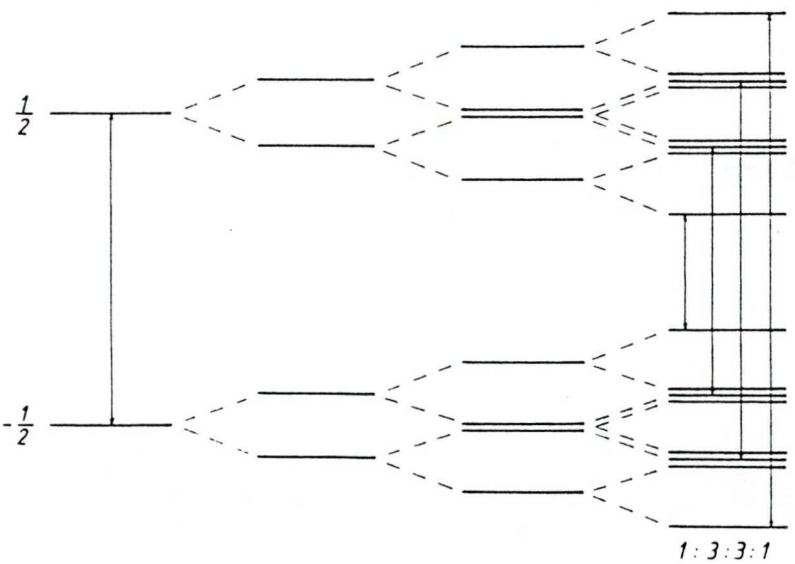
Az ESR-színképek szerkezetét további (másodlagos) kölcsönhatások is meghatározzák. Egyikük abból ered, hogy a külső mágneses tér megváltoztatja az elektronok pályáit, s ennek következtében mágneses terüket. Az így indukált tér pedig a gerjesztő térre szuperponálódik, tehát a rezonanciafrekvenciát meghatározó effektív vagy lokális tér különbözni fog B-től (nagyobb és kisebb is lehet annál). Ez a változás a kémiai környezetre jellemző; a változást általában a rezonancia helyével, azaz a g-értékkel írjuk le. Ezt, az NMR-spekt-

rumok kémiai eltolódásával analóg effektust, a spin–pálya kölcsönhatás hozza létre, amely a spektrumok finomszerkezetének kialakulásában nyilvánul meg.

A másik másodlagos kölcsönhatás forrása a magspinek és az elektronspinek közötti spin–spin csatolás, melynek erőssége arányos az atommag helyén vett párosítatlan spinsűrűséggel. Ennek következtében a rezonanciajel multipletté hasad fel, s kialakul a hiperfinom szerkezet. A felhasadt spektrumvonalak közti távolság a kölcsönhatás erősségétől függ, és egy molekuláris paraméterrel, a csatolási állandóval jellemezhető.

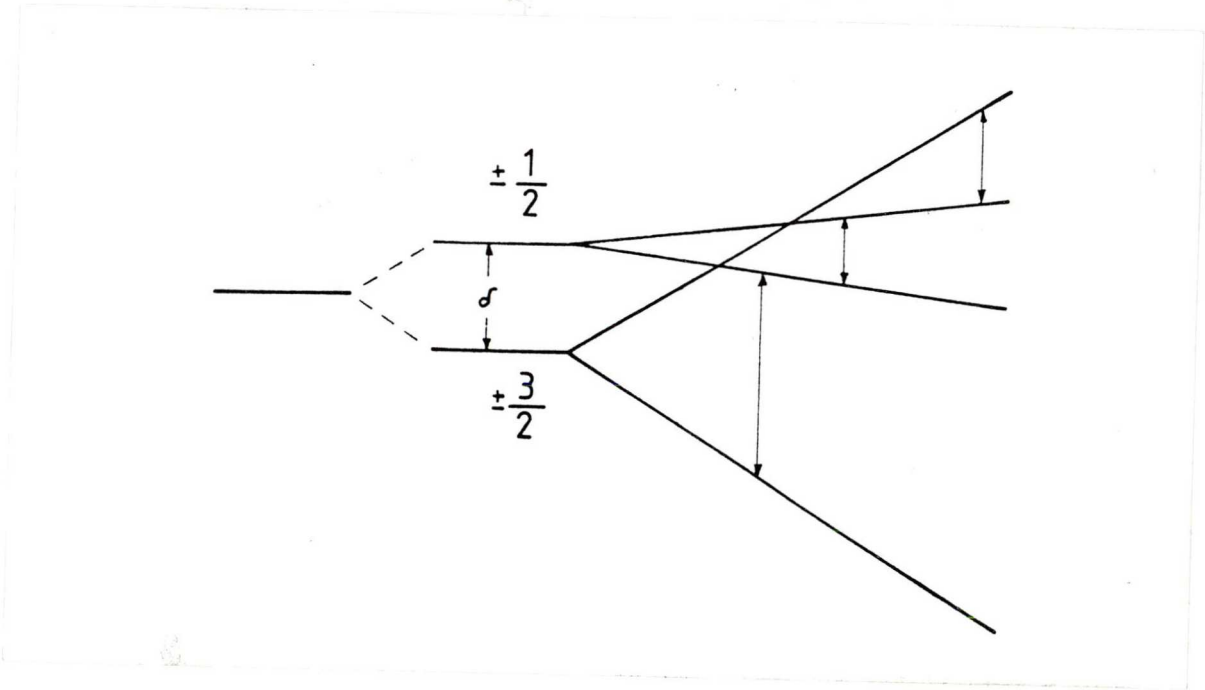
Az ESR-spektroszkópia alkalmazási területei közül a szabad gyökök kimutatása a legjelentősebb. A gyökök rövid élettartama nagy érzékenységet igényel; a megbízható mérésekhez kb. 10^{14} gyök kell cm^3-ként, ez viszont a nagy reakciókészség miatt nehezen oldható meg. Gyökök keletkezhetnek szilárd anyagokban is nagyenergiájú sugárzás hatására, így például (poralakú) élelmiszeripari termékekben γ-sugarakkal történő kezelés során. Erre mutat jó példát az értekezésben részletesebben vizsgált tejipari termék. A továbbiakban egy-egy egyszerűbb példa segítségével szeretnénk bemutatni az előbb felsorolt kölcsönhatások megnyilvánulásait [2, 32, 37].

Egyszerűbb ESR-színképe van a $^{\cdot}CH_3$-gyöknek. A párosítatlan elektron mindhárom proton spinjével kölcsönhatásba lép. Mágneses térben a következő ábrán látható energiaszintek és átmenetek jönnek létre. A négy sáv intenzitása nem azonos (1:3:3:1), mivel az egyik állapot egyféleképpen valósulhat meg, míg a másik háromféleképpen; a gyök spektruma egyben jól mutatja a magspin–elektronspin kölcsönhatással magyarázható hiperfinom szerkezetet.



2. ábra. A $^{\cdot}CH_3$-gyök energiaszintjei mágneses térben

Az átmeneti fémek komplex vegyületeiben a központi ion gyakran párosítatlan elektronokkal rendelkezik. A központi ion degenerált energiaszintjei a ligandumok jelenlétében felhasadnak, de a degeneráció csak külső térben szűnik meg teljesen. Ha a Cr^{3+}-iont a ligandumok oktaéderesen veszik körül, akkor az eredő spin 3/2 és a spinvektor térbeli beállása négyféle lehet (−3/2, −1/2, 1/2, 3/2). Mivel ezek az energiaszintek egyenlő távolságra vannak egymástól, s így az átmenetek azonos frekvencián történhetnek, ennek következtében egyetlen abszorpciós sávot láthatnánk. Mágneses térben viszont az alapállapot felhasad két szintre (δ távolsággal egymástól), amelyeket a spin−pálya csatolás még módosít (3. ábra) — így alakul ki a színkép finomszerkezete.



3. ábra. A Cr^{3+}-ionban kialakuló energiaszintek mágneses térben

Vezetőkben, ill. fémekben a relatíve mozgékony elektronok a Fermi−Dirac-féle eloszlás szerint helyezkednek el; a Fermi-nívó közelében levő pályákon a párosítatlan spinnel rendelkező elektronok mágneses momentummal járulhatnak hozzá az anyag mágnesességéhez (Pauli-féle paramágneses szuszceptibilitás). Így az elektronok ezen része paramágneses rezonanciát mutathat (pl. Li és Na esetében), sok fémnél viszont a rezonanciajel nem mutatkozik, feltehetően a széles színképvonalak miatt, azaz a nagyon rövid relaxációs idők következtében. Megemlítjük, hogy a megfigyelhető rezonancia segítségével tanulmányozni lehet az ún. skin-effektust és a ferro-, ill. az antiferromágneses sajátságokat.

Félvezetőknél (ahol a Fermi-nívó a vezetési és vegyérték sáv között helyezkedik el) a vezetési elektronoknak köszönhetően tapasztalunk rezonancia-átmenetet, amikor a hőmérséklet már elég nagy ahhoz, hogy gerjesztés által elektron kerüljön a vezetési sávba. A különböző donor és akceptor jellegű szennyezések jelentősen befolyásolhatják az ESR-színképeket, melyek pontos felvilágosítást adnak a kérdéses atom, molekula, stb. környezetéről.

A triplett állapotú molekuláknál pedig két mágnesesen csatolt, párosítatlan elektron hoz létre három további energiaszintet, amelyek közötti átmenetek segítségével a foszforeszcencia is tanulmányozhatóvá válik. Az ún. molekulakomplexekben is két párosítatlan elektront találunk, amelyek tulajdonságait a molekula szingulett és triplett állapotai között lehetséges cserék befolyásolják; emiatt mutathatnak hőmérsékletfüggő paramágnességet, vagy fémes vezetést.

Végül röviden felsoroljuk az ESR-technika jelentőségét a biológiai molekulák és rendszerek vizsgálatában. Ismeretes, hogy a biológiai molekulák általában nem rendelkeznek párosítatlan elektronokkal, némely fehérje paramágneses fémionokat is tartalmaz. Ezek a fémionok nyújtanak lehetőséget a környezet feltérképezéséhez (pl. a hemoglobinban), ill. a mechanizmusok tanulmányozásához (pl. a fotoszintetikus folyamatoknál). Amennyiben a makromolekuláknak nincs ESR-jelük, akkor előtérbe kerülhet a spinjelzéses eljárás, mely során egy vagy két gyököt kapcsolunk a kiszemelt molekulához. Továbbá az UV- és az ionizáló sugárzások hatásait is lehet vizsgálni elsősorban az indukált (és esetleg csapdázott) gyökök révén aminosavakban, fehérjékben, sejtekben és élő szervezetekben.

3. A termolumineszcencia jelensége

Termolumineszcencia (TL) figyelhető meg, amikor egy szilárd testet (leginkább szigetelőt vagy félvezetőt) előzetes gerjesztés után felmelegítünk, miközben az a hőmérsékleti sugárzás mellett fényt bocsát ki. A gerjesztés történhet elektromágneses sugárzással, pl. γ- és UV-sugarakkal, vagy látható fénnyel, de elektronokkal vagy neutronokkal történő bombázással is. Az elnyelt gerjesztési energia egy része a felmelegítés során fény formájában felszabadulhat; a fényintenzitást a hőmérséklet függvényében ábrázolva kapjuk a TL-görbét [8].

Az ún. termostimulált folyamatok során az anyag valamely jellemzőjét vizsgáljuk ellenőrzött felmelegítési körülmények között; ezek közül az egyik legismertebb a TL. A TL-el együtt a termostimulált vezetés (thermally stimulated conductivity: TSC), elektronemisszió (thermally stimulated electron emission: TSEE) és depolarizáció (thermally stimulated depolarization: TSD) fontos vizsgálati csoportot képeznek. Egy másik csoportba tartozik a különbségi termoanalízis (differential thermal analysis: DTA), a különbségi pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry: DSC), a termogravimetria (thermogravimetry: TG) és a gázfejlődéses analízis (evolved gas analysis: EGA). A fenti és fel nem sorolt termostimulált jelenségek hátterét fizikai és/vagy kémiai folyamatok alkotják; következésképp értelmezésük általában interdiszciplináris feladat. (A továbbiakban a TL elméleti hátterét adjuk meg — lásd a 3.1. pontot —, mivel az értekezés egyik fő célja az e jelenségen alapuló vizsgálatok eredményeinek értékelése volt.)

A termolumineszcencia egyik legfontosabb alkalmazási területe a termolumineszcens dozimetria, ahol a különböző anyagok azon sajátosságát használják ki, miszerint bizonyos dózistartományban egyikük vagy másikuk sugárindukált TL-válasza sokkal kedvezőbb a többinél. Néhány természetes ásvány, mint a CaF_2, alkalmas lehet dozimetriai célra, de ezeknél sokkal jobban használhatók a mesterséges dozimeterek. Közülük a LiF, $CaSO_4$, CaF_2, BeO és Al_2O_3 alapanyagúak a legelterjettebbek. A por vagy préselt (lapka formájú) dozimeterek kis méretűek, olcsók és többször felhasználhatók. A mérhető dózistartomány kiszélesítése, ill. az indukált TL-jel érzékenységének növelése érdekében aktivátorokkal (Mg, Mn, Ti, stb) szennyezik a fenti hordozókat. Az ilyen dozimeterek már MGy- és MeV-es határokig alkalmazhatók. A TL-el történő sugárzásmérés elterjedt és elfogadott a személyi, környezeti és orvosi dozimetriában [31].

A módszer másik jelentős felhasználása a termolumineszcens kormeghatározás [8], ahol az archeologiai és geológiai anyagokból vett minták alapján próbálják megadni a tárgy korát. Erre pl. az agyagedények esetén azért van lehetőség, mert a kiégetés során az edény anyagában levő csapdák kiürülnek, s így a „TL-óra" újraindul, azaz a természetes radioaktivitás hatására újra elkezdődik a töltéshordozók csapdázódása. A kezdőpillanat, a kiégetés idejének meghatározásához az adott anyag TL-jelét (TL-területét és maximális TL-intenzitását) kell időre áttranszformálni. Ehhez ismerni kell a minta érzékenységét, azaz az egységnyi sugárdózisra eső TL-jelet, valamint a kérdéses területen mérhető éves sugárdózis nagyságát. (Mindezek meghatározását számos tényező nehezítheti, pl. az átlagos évi sugárdózis megadásánál a hosszabb időtartamra vonatkoztatott érték.)

A geológiai események idejének meghatározásánál hasonló nehézségekkel kell szembenézni, de további problémát okoz, hogy a legtöbb esemény nem rövid idő alatt játszódik le (mint pl. egy szikla vagy hegység kialakulása esetén). Sikeresebben és pontosabban lehet a TL-módszerrel megadni lávafolyások, valamint meteorok becsapódásának időpontját (hiszen a „TL-óra" nullázódása pillanatszerű volt). Érdekességként megemlítjük, hogy a Holdról származó mintákon szintén folytattak TL-tanulmányokat.

Manapság már kiterjedten alkalmazzák a termolumineszcencia vizsgálatokat egyszerűbb és bonyolultabb biológiai objektumokon is az aminosavaktól a legkülönbözőbb szövetekig [44]. Ezek közé sorolhatók a tejfehérjék, melyek vizsgálatát a jelen értekezés témájául választottuk. (Megjegyezzük, hogy ezen mintákon fellépő TL értelmezése nehéz lehet, mivel a jelek eredete és az azokat létrehozó folyamatok eltérhetnek az egyszerűbb szervetlen anyagoknál tapasztaltaktól.)

Egyszerűbb, gyakorlatilag szervetlen mintát jelentenek a csontok és egyéb elmeszesedett szövetek, amelyeknél elfogadott a szilárdtestfizikai modellek alkalmazása (pl. régészeti leleteknél). Igen összetett TL-színképe van a kloroplasztiszoknak — a jelenség eredetére több elképzelést találunk (mindegyik a fotoszintetizáló szervezetek ún. elektrontranszportláncát veszi alapként figyelembe). Az emberi és állati lágyszövetek TL-je még bonyolultabb, amelyért általában a fehérjekomponensek a felelősek.

3. 1. A termolumineszcencia folyamatai

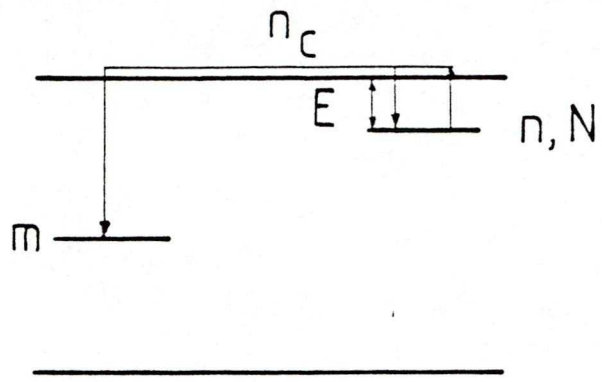
A jelenséget már a középkori alkimisták is megfigyelhették bizonyos ásványokon (pl. fluoriton), de 1663-ban elsőként Robert Boyle írta le sötétben melegített gyémánton végzett kísérleteit. A múlt század végétől sugárindukált TL-t is vizsgáltak: először elektronsugarakkal (Wiedemann és Schmidt), majd radioaktív sugarakkal (M. Curie). Egészen 1945-ig kevesen foglalkoztak a TL jelenségével és az erről szóló dolgozatok száma is alacsony maradt. Ekkor jelentek meg Randall és Wilkins úttörő munkái, amelyekben a kísérleti munkák ismertetésén túlmenően elkezdték a TL-folyamatok elméleti leírását és értelmezését is [35]. Ettől kezdve a TL-jelenséget a kísérleti és elméleti munkákban igen intenzíven tanulmányozták. Az elméleti munkák közül kiemelnénk Garlick és Gibson, valamint Halperin és Braner alapvető modelljeit [12, 15]. A kísérleti munkák alapján megállapítható, hogy mintegy két és félezer természetes ásvány lumineszkál hő hatására, de számos szerves vegyület és anyag is képes erre. A TL-csúcsok a néhánytól több száz K-ig terjedő széles hőmérséklettartományban találhatók. (A tartomány felső határán a feketetest sugárzás erőssége zavaró lehet, ill. az anyag megolvadhat, ami módosítja a szerkezetet.)

A szilárd testek lumineszcenciájával kapcsolatban a foszforeszcencia jelenségének magyarázatát először 1935-ben, általános leírását pedig 1956-ban sikerült megadni. Ezek az elképzelések elősegítették a TL-folyamatok matematikai tárgyalását is, hiszen a TL szoros kapcsolatban van a hosszú utánvilágítású ($> 10^{-8}$ s), hőmérsékletfüggő lumineszcenciával, azaz a foszforeszcenciával. Ennek formalizmusán keresztül tárgyalhatjuk a termolumineszcenciát is [8].

Az első egyszerűbb modellben Jablonski a lumineszcenciacentrum leírására három energiaszintet javasolt [18]: az alap- és a gerjesztett állapot között egy metastabil állapot található, amelyre tiltott az átmenet az alapállapotból. Ha az elektronok erre a metastabil állapotra kerülnek, csak egy bizonyos idő elteltével rekombinálódhatnak az alapállapotbeli lyukakkal, feltéve, hogy előzőleg rendelkeztek a gerjesztett állapotba kerüléshez szükséges energiával. Randall és Wilkins ehhez hasonló (sáv)modellt alkotott [35], amelyben ún. elektroncsapdákat helyeztek el a tiltott sávban közel a vezetési sáv legalsó szintjéhez és feltételezték, hogy a csapdázott elektronok eredményezik a TL-t.

Adirovitch rendszere elektroncsapdákat és rekombinációs centrumokat tartalmazott a tiltott sávban [1]. Feltételezte továbbá, hogy a csapdákról termikusan kiszabaduló elektronok vagy újracsapdázódnak, vagy rekombinálódnak a

centrumokban levő lyukakkal. Tekintsük át most ebben a modellben a foszforeszcencia folyamatait [8].



4. ábra. Energiaszintek egy szilárdtest tiltott sávjában.
n és n_c a csapdázott és vezetési sávbeli elektronok koncentrációja, N a teljes csapdakoncentráció,
m a lyukak száma a rekombinációs centrumokban,
E a csapda mélysége, ill. az aktiválási energia

Legyen n és n_c az elektronkoncentráció a csapdákban és a vezetési sávban, ill. m a lyukkoncentráció a rekombinációs centrumokban (4. ábra). Az m lyukkoncentráció csak a vezetési sávbeli elektronokkal történő rekombinációval csökkenhet, s mivel ez a folyamat eredményezi a fénykibocsátást, így a fényintenzitás (a konstans arányossági tényező nélkül) az

$$I = - \frac{dm}{dt} \qquad (2)$$

egyenlettel írható le.

Ez a koncentrációváltozás a centrumbeli lyukak és a vezetési sávban levő elektronok koncentrációjával arányos. Az arányossági tényező — amely a rekombináció valószínűségét (A_m-et cm^3/s egységekben) fejezi ki — foszforeszcencia esetén kismértékben függ a hőmérséklettől, míg a TL-nél erősen hőmérsékletfüggő lehet. Az intenzitás így:

$$I = - \frac{dm}{dt} = A_m \, m \, n_c \, . \qquad (3)$$

A második differenciálegyenlet az elektronok koncentrációváltozását adja meg a csapdákban. Ahogy az első TL leírásnál Randall és Wilkins is feltételezték [35], ez a változási sebesség (dn/dt) a pillanatnyi n koncentrációval és a Boltzmann-függvénnyel (exp(−E/kT)) arányos (ahol E az aktiválási energia, ill. az elektroncsapda mélysége eV-ban és k a Boltzmann-állandó: $k = 8{,}616 \cdot 10^{-5}$ eV/K). Az arányossági tényező neve frekvenciafaktor (s), melyet 1/s-ban fejezhetünk ki. Egy másik folyamat is befolyásolja a csapdák telítettségét vagy telítetlenségét, ez pedig az újracsapdázódás (cm^3/s egységben megadható A_n valószínűséggel). Az újracsapdázódás gyakorisága függ a vezetési sávban levő elektronkoncentrációtól és a szabad csapdák számától, ami (N−n)-nel arányos (ha N az összes csapdák számát jelöli). A rekombináció csökkenti, míg az újracsapdázódás növeli az elektronok számát a csapdákban; így:

$$\frac{dn}{dt} = - s\, n \exp(-E/kT) + n_c\,(N - n)\, A_n\,. \qquad (4)$$

A harmadik differenciálegyenletben az egész folyamatra szükséges semlegességet tételezzük fel az $m = n + n_c$ összefüggésből adódó egyenlettel:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt}\,. \qquad (5)$$

Halperin és Braner a foszforeszcencia differenciálegyenleit a termolumineszcencia esetére azzal a feltétellel alkalmazta, hogy a hőmérséklet az időben lineárisan változik ($T = T_0 + \beta t$) [15]. (Az egyenletrendszerrel kapcsolatban megjegyezzük, hogy analitikusan nem oldható meg, de az intenzitás és a paraméterek numerikusan kiszámíthatók.)

Az előbbi (3)−(5) egyenletekre néhány alapvető feltevéssel egyszerűbb kifejezések nyerhetők. Először is feltehetjük, hogy a felmelegítés során bármelyik pillanatban az elektronok száma a vezetési sávban sokkal kisebb, mint a csapdázott elektronoké. Ha egyensúlyi állapot van a két elektronkoncentráció között ($n_c/n \approx \exp(-E/kT)$), akkor $n_c \ll n$, mivel $E/kT \geq 10$. (Az egyensúly a gyors rekombináció miatt el sem érhető.) Továbbá figyelembe véve azt, hogy a szinte azonnali rekombináció vagy újracsapdázódás következtében nincs lényeges elektronfelhalmozódás a vezetési sávban, ill. itt a koncentrációváltozás

elhagyagolható: $|dn/dt| \gg |dn_c/dt| \approx 0$. Ezzel a két feltétellel a TL-intenzitás a következő egyszerűbb alakban adható meg:

$$I = -\frac{dm}{dt} = s\, n \exp(-E/kT)\, \frac{A_m\, m}{A_m\, m + A_n\, (N - n)}. \qquad (6)$$

Elsőrendű kinetika esetén azt tételezzük fel, hogy az elektronok sokkal nagyobb valószínűséggel rekombinálódnak, mint újracsapdázódnak: $A_m\, m \gg A_n\, (N - n)$. Mivel $dm/dt = dn/dt$, így a fényintenzitás

$$I = -\frac{dn}{dt} = s\, n \exp(-E/kT). \qquad (7)$$

Ezt a differenciálegyenletet n-re megoldva a β lineáris fűtési sebesség ($dT = \beta\, dt$, β = konst.) és az $n(T_0) = n_0$ kezdőfeltétel mellett kapjuk, hogy

$$I = s\, n_0 \exp(-E/kT) \exp\left[(-s/\beta) \int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT')\, dT'\right]. \qquad (8)$$

A másodrendű kinetika esete: legyen most az újracsapdázódás a meghatározó folyamat ($A_n\, (N - n) \gg A_m\, m$) úgy, hogy a csapdakoncentráció messze van telítési értékétől ($n \ll N$), ekkor

$$I = -\frac{dn}{dt} = (s\, A_m/N\, A_n)\, n^2 \exp(-E/kT). \qquad (9)$$

A differenciálegyenlet megoldásánál tegyük még fel, hogy a rekombináció és az újracsapdázódás azonos gyakorisággal történhet ($A_n = A_m$), így:

$$I = \frac{n_0^2\, s' \exp(-E/kT)}{\left[1 + (n_0\, s'/\beta) \int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT')\, dT'\right]^2}, \qquad (10)$$

ahol az $s' := s/N$ preexponenciális tényezőt cm^3/s-ban adhatjuk meg.

Általános leírást is adhatunk a TL-folyamatra a $dn/dt \propto n^k$ formulával, ekkor k-adrendű kinetikáról beszélünk. Erre akkor lehet például szükség, ha sem az elsőrendű, sem a másodrendű kinetika nem felel meg a kísérleti eredmények kiértékelésére. Ezenkívül, amennyiben a két kinetika közül egyik sem elegendő önmagában a paraméterek meghatározásához, megpróbálkozhatunk ezek lineáris kombinációjával is. A számolások döntő többségében a három legjellemzőbb paramétert (E, s, k értékét) szokták megadni, de összesen nyolc paramétert lehet a (3)-(5) differenciálegyenletek alapján meghatározni.

Az eddig felvázolt elmélet és az erre épülő (következőkben részletezett) kiértékelési módszerek a leginkább elfogadottak és használtak a TL-irodalomban. A termostimulált folyamatok bonyolultságára vezethető vissza az a tény, hogy nem minden TL-görbét lehet az ismertetett módon analizálni. A fentitől eltérő modellekben is megpróbálták a TL folyamatait értelmezni [28]. (Ilyen modellekkel, ill. a TL-jelenség más értelmezéseivel eddigi munkánk során nem foglalkoztunk.)

3. 2. A csapdaparaméterek meghatározása

A termolumineszcencia folyamatokat általánosan az E aktiválási energiával (eV-ban), az s frekvencia faktorral (1/s-ben) és a k kinetikai renddel jellemezhetjük. Ezeket a legfontosabb paramétereket az alábbiakban ismertetett eljárásokkal határozhatjuk meg. Az áttekinthetőség érdekében a szükséges formulákat csak a másodrendű kinetika esetére adjuk meg, ugyanis ez adta a elfogadhatóbb közelítést az értekezésben vizsgált feladatra. A különböző módszerek ismertetése pl. Azorín, illetve Chen és Kirsh munkáiban [3, 8] található meg. (A kinetikai rend eldöntése érdekében elsőrendű kinetika feltételezésével is meghatároztuk az aktiválási energiát, majd a két kinetikára vonatkozó eredményt összehasonlítottunk.)

a. *A kezdeti emelkedés módszere*

A felmelegítés elején ($T \approx T_0$) az n(T) és az m(T) koncentrációk alig változnak (lásd a 6. egyenletet), ill. a (10) kifejezésben az integrál értéke nagyon kicsi. Ez azt jelenti, hogy ebben a kezdeti (emelkedő) szakaszban kinetikai rendtől függetlenül

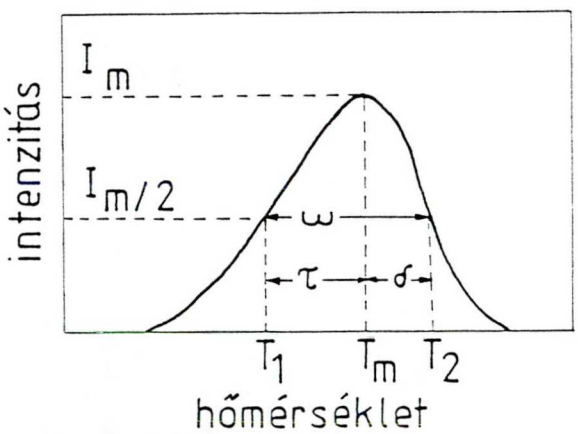
$$I \propto \exp(-E/kT). \qquad (11)$$

Az aktiválási energiát az ln I - 1/T összefüggés alapján kapható egyenes meredekségéből (-E/k) határozhatjuk meg. (Kémiai analógia alapján ezt a kiértékelést Arrhenius-féle módszernek hívjuk.)

A módszer előnye, hogy E értéke kinetikai rendtől és β-tól független, csak a T hőmérséklettől függ. A módszer hátrányát az ebben a szakaszban levő nagyobb mérési pontatlanságok jelentik, mivel a maximális intenzitás kb. 10 %-ának megfelelő hőmérsékletértékig használható.

b. *Alakparaméteres módszerek*

Ezek az eljárások a TL-görbe néhány jellegzetes pontját használják fel: a maximális intenzitáshoz tartozó csúcshőmérsékletet (T_m), ill. az intenzitásmaximum feléhez tartozó hőmérsékleteket (T_1 és T_2). Így a megfelelő félértékszélességek rendre $\tau = T_m - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ és $\omega = T_2 - T_1$ (5. ábra).



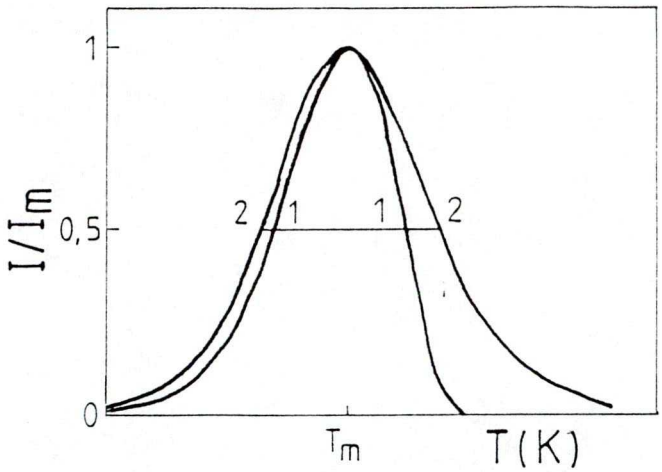
5. ábra. A félértékszélességek meghatározása.
(ábramagyarázat a szövegben)

Chen finomított a Lushchik-féle elképzelésen, a módosítás eredményeként másodrendű folyamatra: $E = 1{,}7\ kT_m/\delta$. További módszereket is javasolt az aktiválási energia meghatározására; másodrendű esetre E-t a legkisebb hibával a következő formulával kaphatjuk meg [8]:

$$E = 3{,}54\ \frac{kT_m^2}{\omega} - 2kT_m. \qquad (12)$$

Chen ezenkívül megvizsgálta a Halperin és Braner által javasolt ún. szimmetria faktort ($\mu_g := \delta/\omega$). Azt tapasztalta, hogy elsőrendű csúcsra

$\mu_g \approx 0{,}42$, míg másodrendűre $\mu_g \approx 0{,}52$ (lásd a két szimulált görbét a 6. ábrán), valamint μ_g alig függ E-től és s-től.



6. ábra. Első- (1) és másodrendű (2) szimulált TL-görbék

c. *A fűtési sebesség változtatása*

Az eljárást az irodalomban a különböző fűtési sebességek módszerének nevezik; lényege, hogy β értékének növelésével a csúcshőmérsékletek (T_m) a magasabb hőmérsékletek felé tolódnak el. Ezt a változást legcélszerűbb az Arrhenius-féle diagramban ábrázolni, mivel másodrendű kinetika esetén az alapösszefüggés

$$I_m \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right)^2 = \left(\frac{E}{2ks} \right)^2 \exp\left(\frac{E}{kT_m} \right), \qquad (13)$$

ahol I_m és T_m a TL-csúcs intenzitása és hőmérséklete. (Ezt az eredményt az intenzitásra vonatkozó (10) egyenletből kaphatjuk, ha azt szélsőértékfeladatként oldjuk meg: $dI(T)/dT = 0$, vagy $d(\ln I(T))/dT = 0$.) Logaritmálás után, ha az egyenlet baloldalát $1/T_m$ függvényében ábrázoljuk, a kapott egyenes meredekségéből az E aktiválási energia, tengelymetszetéből pedig az s frekvenciafaktor értéke számítható ki.

A sebességek megválasztásakor a következőkre kell figyelni: 1. nagyon lassú felmelegítésnél a TL-csúcs túlságosan széles és kis intenzitású lehet, s így T_m-et pontatlanul tudjuk meghatározni; 2. nagy fűtési sebesség mellett hőmér-

sékletkülönbség alakulhat ki a minta és a mérőrész (pl. termoelem) között, ill. hőmérsékletgradiens léphet fel a mintában. (Mindenesetre a kívánt fűtési feltételt mindegyik β-értéknél biztosítani kell.)

d. *Az izotermikus lecsengés görbéje*

Az izotermikus lecsengést $\beta = 0$ határesetként kezelhetjük, amelynél a görbe időbeli lefutása hordoz információt a vizsgált jelenségről. A kísérletekben úgy járunk el, hogy a fűtési tartomány valamely pontján megállítjuk a fűtést és azon az értéken tartjuk a hőmérsékletet. (A méréshez célszerű megfelelő nagyságú TL-intenzitásnál abbahagyni a kifűtést, lehetőleg a maximális intenzitás közelében, hogy a változást elegendő ideig figyelhessük meg.)

Az intenzitás lecsengését a Becquerel-féle

$$I = \frac{I_0}{(t + t_0)^P} \tag{14}$$

általános összefüggéssel lehet leírni, ahol I_0 ($= I(t_0)$) a kezdeti fényintenzitás. P a rekombináció és újracsapdázódás valószínűségének arányától (A_m/A_n) függ. Az $\ln I - \ln t$ ábrázolásból meghatározható a P kitevő és (táblázat segítségével [8]) az A_m/A_n arány is.

Az izotermikus módszer „csúcsalakú" reprezentációjához jutunk, azaz fűtési görbe alakot kapunk, ha $I \cdot t$ -t az $\ln t$ függvényében ábrázoljuk. Ezt a görbét pedig ugyanúgy és ugyanolyan módszerekkel vizsgálhatjuk, mint az egyedi fűtési csúcsokat. Ha viszont két különböző hőmérsékleten veszünk fel lecsengési görbét, akkor az $I \cdot t - \ln t$ ábrázolásban a két „csúcs" bizonyos távolságra (Δ) lesz egymástól, amelyből az E aktiválási energia a

$$\Delta = \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{15}$$

összefüggés alapján határozható meg.

A fenti egyenlettel szintén kinetikai rendtől független E-értéket kapunk. A módszer másik előnye méréstechnikailag realizálódhat: időbeli megfigyelés egy vagy több meghatározott fűtési körülmény kialakítása helyett. (A lecsengés során viszont a hőmérsékletet kell elég hosszú ideig adott értéken tartani.)

e. *Görbeillesztés*

Mérési eredményeink értékeléséhez szükségünk volt a másodrendű intenzitásérték numerikus számolásokhoz használható alakjára, amit az alábbi lépéseken keresztül kaptunk meg [8].

Induljunk ki a megfelelő (9) differenciálegyenletből ($dT = \beta\, dt$):

$$\frac{dn}{dT} = -(s'/\beta)\, n^2 \exp(-E/kT)\,. \tag{16}$$

Integrálás után kapjuk, hogy

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = (s'/\beta) \int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT')\, dT'. \tag{17}$$

Az integrálást az $x = E/kT'$ helyettesítés után parciálisan végezzük el. Az egyik tagban előforduló ún. integrálexponenciális függvényt közelítsük a következő sorral:

$$-\,Ei(-u) := \int_{u}^{\infty} (\exp(-t)/t)\, dt = \exp(-u)\,(1/u - 1/u^2 + 2!/u^3 \mp \cdots). \tag{18}$$

Elegendő a sorfejtés első két tagját figyelembe venni, mivel az előforduló esetekben $x = E/kT > 10$, így 1 %-nál kisebb hibát követünk el. Először az n koncentrációt határozzuk meg, majd az intenzitásra kapjuk az

$$I \propto \frac{\exp(E/kT)}{\left[1 + \left(\frac{s'Nk}{\beta E}\right) T^2 \exp(-E/kT)\right]^2} \tag{19}$$

összefüggést, ahol az arányossági tényezőben minden konstans értéket összefoglalhatunk; továbbá tételezzük fel, hogy a gerjesztés hatására az összes csapda telítődik elektronokkal ($n_0 = N$). Ezt az összefüggést használtuk fel a görbeillesztések során (ahol az elméleti görbe paramétereit akkor kaptuk meg, amikor a függvényértékek és a mérési pontok közötti eltérések négyzetösszege minimális volt).

A bemutatott kiértékelési eljárásokkal kapcsolatban az alábbiakat emelnénk ki újból.

1. A megvalósított kísérleti körülményeknek megfelelően a lineáris felfűtés (β = konst.) esetére vonatkozó eredményeket gyűjtöttük össze és alkalmaztuk.
2. A vizsgált mintában termikusan izolált elektroncsapdákat tételeztünk fel, ami csak első lépés lehet a szerkezet feltérképezésében. (Alapvetően ebből indulnak ki a különböző TL-leírások is.)
3. A kiértékelésekben hőmérséklettől független frekvenciafaktorral dolgoztunk, $ds/dT = 0$.
4. Némely kiértékelési eljárást több termostimulált folyamatra (egymástól függetlenül) dolgoztak ki; ilyen a különböző fűtési sebesség módszere is.
5. A legtöbb kiértékelés az ismertetettől eltérő megoldással is lehetséges. Erre jó példákat a görbeillesztésnél az exponenciális integrál közelítései adnak.
6. A görbeillesztéseket SigmaPlot 4.1. programmal végeztük.
7. Az izotermikus lecsengés módszerét nem alkalmaztuk — ez módot nyújthat élettartam-vizsgálatokra is.

ANYAG ÉS MÓDSZER

1. A tejfehérje koncentrátum por

Vizsgálatainkhoz modellanyagként a tejfehérje koncentrátum (TFK) port választottuk, amely fontos élelmiszeripari adalékanyag az emberi táplálkozásban és az állati takarmányozásban. Ezt a terméket a mosonmagyaróvári Magyar Tejgazdasági Kísérleti Intézetben kifejlesztett és szabadalmaztatott eljárással készítik [4].

A TFK-t 6,1 % fehérje- és 17 % szárazanyagtartalmú sovány tehéntejből speciális technológiával (ultraszűréssel, termikus bepárlással és porlasztva szárítással) gyártják általában 70-80 %-os fehérjetartalommal. (Vizsgálatainknál a 75 % fehérjetartalmú terméket használtuk.) Az előállításnál először membránszűrők alkalmazásával tudják a fehérjéket a többi tejalkotórésztől elkülöníteni. (Általában olyan membránszűrőket használnak, amelyek a 10 000 és a nagyobb molekulatömegű részeket tartják vissza. A fehérjék eredeti állapota a 283–323 K-en és 300–600 kPa nyomáson történő ultraszűrés után változatlanul megmarad.)

A TKF elsősorban α-, β- és γ-kazeinből, α-laktalbuminból, valamint β- és immunglobulinból áll. Esetünkben a megmaradó 25 %: laktóz (10 %), víz (5,5 %), zsír (2 %) és hamu/ásványi anyag (7,5 %). Sók alakjában több ásványi anyag (Ca, K, Mg, Na stb.) kötődik a tejfehérjékhez, továbbá mintegy 20–25 nyomelem mutatható ki a tejben, ill. a TFK-ban. A tej és a belőle készített termékek értékes vitaminokat is tartalmaznak: a zsírban oldódóak közül pl. az A-, D- és E-vitamint; a vízben oldódóak közül pedig többek közt a C- és különféle B-vitamint [6].

A vizsgált termék poralakú, sárgásfehér színű, egyenletes szemcsenagyságú (10–20 μm), a sovány tejhez hasonló illatú és ízű, továbbá kb. 1 évig eltartható. Mivel a tejfehérjéket eredeti arányban és minőségben tartalmazza, táplálkozásbiológiai értéke igen kedvező; a fehérjék vízoldhatósága 95 %-os. Jó funkcionális tulajdonságokkal is rendelkezik: 4–4,5 g víz/g fehérje vízlekötő képesség és minimum 5 g olaj/g fehérje emulgeáló kapacitás. Mikrobiológiai tisztaságát szabvány szerint ellenőrzik.

A TFK-por felhasználása és minősítése elsősorban a funkcionális tulajdonságok alapján történik. A felhasználás főbb területei: emulziók készítése az édes- és húsiparban, élelmiszerek fehérjedúsítása a sütőiparban, továbbá magas fehérjetartalmú termékek, húshelyettesítő élelmiszerek, tápszerek és diétás készítmények előállítása. A TFK olyan adalékanyagnak tekinthető, amely javítja a termék organoleptikus tulajdonságát és növeli táplálkozási értékét. (A 75 – 80 % fehérjetartalmú por fontos exporttermékünk.)

2. Mintakészítés

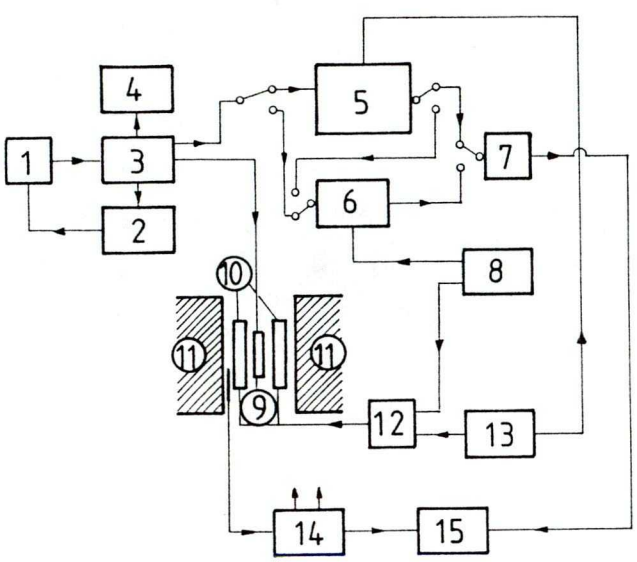
TL- és vezetőképesség-méréseinkhez 40 mg TFK-port 5 MPa nyomással lapos koronggá (8 mm átmérő és 0,6 mm magasság) préseltünk. Az ESR-vizsgálatokhoz 150 mg porból 12 mm átmérőjű és 1 mm magasságú korongokat készítettünk, amelyekből kb. 1 mm x 1 mm alapterületű hasábokat vágtunk ki. A minták tárolása általában parafilmmel lezárt üvegfiolákban (~295 K-en és 50-70 % relatív páratartalom mellett) történt, kivéve amikor az egyik kísérletsorozatban cseppfolyós nitrogénben (77 K-en) tartottuk az ampullákba tett mintákat.

Az ionizáló γ-sugárzás hatását besugárzott mintákon figyeltük meg. Mintáinkat ^{60}Co γ-sugárforrással (15kCi) sugároztuk be 2 – 20 kGy dózistartományban. A sugárkezelések általában egy-egy napot vettek igénybe és befejezésük után a méréseket 1 órán belül elkezdtük. (Ez a sugárforrás az MTA Szegedi Biológiai Központjában található. Az elnyelt dózisok ellenőrzése a Fricke-módszer alapján történt [29].)

TL- és ESR-kísérleteinkben a tömegegységre vonatkoztatott adatokat tekintettük jellemzőnek; az értékelésekhez 5 – 5 mérés eredményét használtuk fel, amelyek közül a továbbiakban a legjellegzetesebbeket mutatjuk be.

3. Az alkalmazott ESR-spektrométer

ESR-méréseinket japán gyártmányú JEOL-PE-1X típusú spektrométerrel végeztük 100 kHz modulációs frekvencián. (Ez a mérőberendezés az MTA Szegedi Biológiai Központ Biofizikai Intézetében állt rendelkezésünkre együttműködés keretében.) Egy ESR-spektrométer elrendezését mutatja a 7. ábra.



1. klisztron
2. automatikus frekvencia szabályzó
3. mikrohullámú híd
4. frekvencia monitor
5. 100 kHz-es erősítő és fázisérzékeny detektor
6. alacsony frekvenciájú erősítő és fázisérzékeny detektor
7. szűrő
8. alacsony frekvenciájú modulátor
9. mikrohullámú üregrezonátor
10. moduláló mágnesek
11. sztatikus mágnesek
12. moduláló szektor
13. 100 kHz-es modulátor
14. mágnesek tápegysége és ellenőrzése
15. rekorder

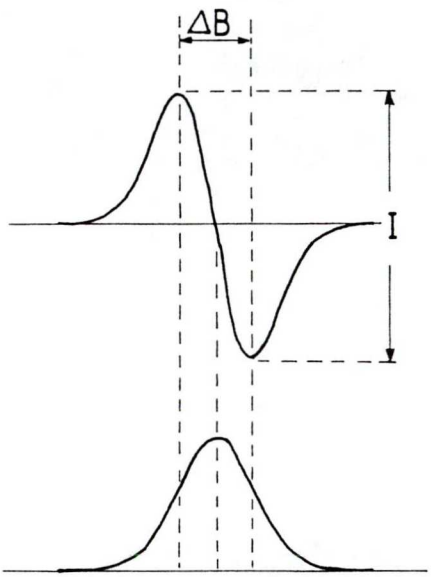
7. ábra. Az ESR-spektrométer felépítése

A mintát egy erős sztatikus mágneses térben (11) ($B \approx 0{,}32-0{,}33$ T) levő mikrohullámú üregrezonátorba (9) helyeztük, s a mérés során ezt a teret változtattuk az erre szuperponált moduláló tér (10) segítségével. A monokromatikus mikrohullámú sugárzást ($\nu \approx 9{,}52$ GHz) klisztronnal (1) generáltuk. (Megjegyezzük, hogy a spektrométerek nagy többsége ebben az ún. X-sávban működik, de bizonyos méréseket célszerű a Q- (≈ 35 GHz), ill. S- (≈ 3 GHz) sávú készülékekkel végezni.)

A spektrumokat alacsony mikrohullámú teljesítmény (≤ 10 mW) és 1 G modulációs amplitúdó mellett, normál körülmények (szobahőmérséklet, 50–70%-os relatív páratartalom) között vettük fel. A spinkoncentráció meghatározását a Mn^{++}:MgO másodlagos belső standard tette lehetővé, különös figyelmet fordítva az optimális helyzetbeállításra, a minta méretére és mennyiségére, valamint dielektromos veszteségére. A mágneses térerősséget $g = 2{,}0036$-nál difenil-pikril-hidrazil szabad gyökök hígított oldatával ellenőriztük.

Amint az elméleti részben már felsoroltuk a színképekből közvetlenül a következő paraméterek határozhatók meg: a g-faktor, a hiperfinom csatolási állandó, a vonalak szélessége és intenzitása. Az első derivált görbén az utóbbi kettőt a ΔB és az I értékkel definiáljuk (8. ábra); általában ezt a jelet detektáljuk. (A kiértékeléseknél viszont szükségünk lehet az integrálással visszanyerhető eredeti abszorpciós színképre, továbbá a magasabbrendű derivált görbékre is.)

Az abszorpciós sáv alatti terület arányos a spinek számával, azonban összehasonlító (relatív) mérések esetén a vonalak intenzitása is elegendő az értékeléshez.

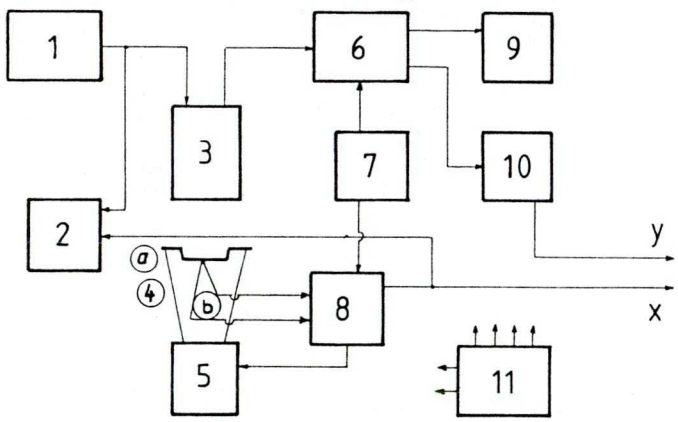


8. ábra. Az abszorpciós jel és első deriváltja. (ΔB és I a jel sávszélessége, ill. intenzitása.)

4. Készülékek a termolumineszcencia méréséhez

A TL-vizsgálatok során a minta által kibocsátott látható fény detektálása közben biztosítani kell a szükséges kísérleti feltételeket (pl. a lineáris fűtési sebességet). (Ezeket a feltételeket gyári készülékek általában kielégítik, míg az egyedi, speciális igényekre laboratóriumi összeállítású berendezéseket kell tervezni és felépíteni.) Vizsgálatainkat szobahőmérséklet felett KFKI gyártmányú NHZ-203 típusú termolumineszcens dozimeterrel végeztük, az alacsonyhőmérsékletű méréseket pedig egy házilag kifejlesztett TL-mérőberendezéssel oldottuk meg.

Az NHZ-203 típusú dózismérő készülék elsősorban dozimetriai célú TL-anyagok laboratóriumi vizsgálatához készült. Blokkvázlatát az 9. ábra mutatja.



1. nagyfeszültségű tápegység
2. digitális voltmérő
3. fotoelektronsokszorozó (EMI 9844A típus)
4. a. fűtőtál (csónak)
   b. termoelem (Ni-NiCr, K típ.)
5. fűtőtranszformátor
6. áram-frekvencia konverter
7. program egység
8. fűtésvezérlő egység
9. számláló, kijelző
10. rateméter
11. tápegységek

9. ábra. Az NHZ-203 típusú doziméter felépítése

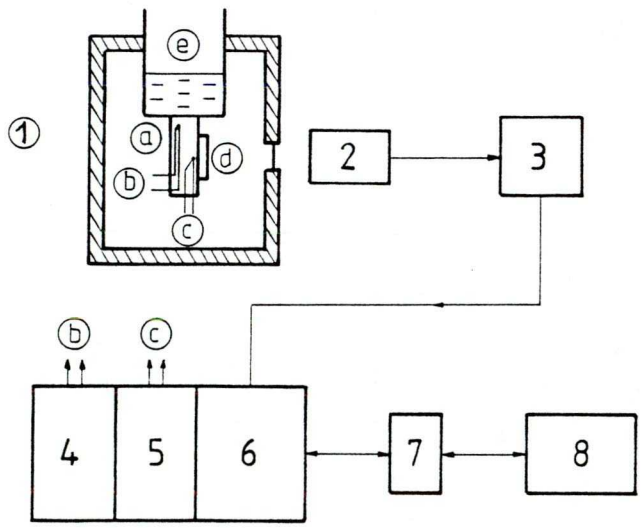
A mintát a fűtőtálon (4.a) átfolyó áram segítségével lehet felmelegíteni a fűtőtranszformátor (5) nagyáramú szekunder tekercsén keresztül. A mintavételes hőmérsékletmérés a fűtőtál aljához középen ponthegesztéssel rögzített (K típusú) Ni-NiCr hőelemmel (4.b) történik. A beállított programnak megfelelő jeleket a fűtésvezérlő egység (8) összehasonlítja a termoelem jelével és szabályozza a fűtést.

Felfűtés közben a minta által kibocsátott fényt EMI 9844A típusú fotoelektronsokszorozóval (3) érzékeljük, melynek áramát az áram-frekvencia konverter (6) arányos sűrűségű impulzusokká alakítja. Ezeket az impulzusokat a hatdekádos számláló (9) összegzi, illetve ezekből a rateméter (10) analóg jeleket alkot. Így kapjuk az ún. fűtési görbét, azaz a fényintenzitást a hőmérséklet (esetleg idő) függvényében.

A készülék kijelzője csak a fényintenzitások összegét (az integrált intenzitásokat), azaz a TL-görbe alatti területet képes megadni. A számítógéphez történő csatlakozási lehetőség kihasználásával több adatot rögzíthetünk és dolgozhatunk fel, pl. megjeleníthetjük a TL-görbét. A mérésekhez szükséges hőmérsékletintervallumot a számítógép 512 egyenlő részre osztja és mindegyikbe a 512-ed részidőnek megfelelő intenzitásváltozás kerül.

Ezzel a dozimeterrel a vizsgálatokat a 300–620 K hőmérséklettartományban nagy, lineáris fűtési sebességgel (3–12 K/s) végezhettük. A szerves minták oxidációjának csökkentése céljából nagytisztaságú nitrogéngázt áramoltattunk (2 liter/perc sebességgel) a mintatéren át. A fotoelektronsokszorozó ablakát a párásodástól és szennyeződésektől egyrészt ezzel az áramló gázzal, másrészt a minta fölé helyezett cserélhető üveglemezzel védtük.

Az alacsonyhőmérsékleti TL-vizsgálatokhoz használt egyedi tervezésű és kivitelezésű összeállítás egy fémkriosztát hideg ujjának végén levő speciális mintatartóra mint központi egységre épült (10. ábra).



1. kriosztát
   a. mintatartó
   b. fűtőspirál (kantál)
   c. termoelem (NiCr-konst., E-típ.)
   d. minta
   e. cseppfolyós nitrogén
2. fotoelektronsokszorozó (EMI 6097S)
3. DC elektrométer (Keithley 610C típ.)
4. fűtésvezérlő
5. hőmérő blokk
6. analóg illesztés, szabályzók, közvetlen kijelzés (pl. rekorderrel)
7. interfész, konverterek
8. személyi számítógép

10. ábra. Az alacsonyhőmérsékleti TL-mérőberendezés blokksémája

A hengeralakú kriosztátban (1) egy hosszú hűtőhenger (a hidegujj) aljához csatlakozik a vörösréz mintatartó (a), melynek belsejében helyezkedik el a kb. 10 Ω ellenállású kantálból készült fűtőspirál (b), valamint — a minta közelében levő — a hőmérséklet mérésére szolgáló (E-típusú) NiCr–konst. termoelem (c). Pasztillamintáinkat (d) rugókkal rögzítettük a réztömb felületé-

re. A mintatartót cseppfolyós nitrogénnel (e) hűtöttük le, miután kb. 100 Pa nagyságú nyomást létesítettünk a kriosztátban egy vákuumpumpa segítségével.

A minta gerjesztését 80 K-en egy 150 W-os Xe-lámpával (20 s időtartamú megvilágítással) valósítottuk meg. Az utánvilágítás, azaz a foszforeszcencia időtartama kb. 7 perc volt; ezután kezdhettük el az egyenletes felfűtést (< 1,5 K/s-mal), az eközben keletkező TL-fényt EMI 6097S típusú fotoelektronsokszoróval (2) detektáltuk. A Keithley 610C típusú DC erősítő és feszültségmérő (3) fényintenzitással arányos jelét elektronikus szűrővel ellátott rekorderrel, vagy illesztőkön keresztül számítógéppel (8) rögzíthetjük. Bemutatott TL-spektrumainkat Leybold-Heraeus SE 120 típusú rekorderrel vettük fel.

A lineáris felmelegítés biztosításához az analóg egység (4)-(6) szabályzókörei a hőmérsékletjeleket összehasonlítják az adott fűtési sebességhez szükséges adatokkal, s így jelet generálnak a fűtésvezérléshez (4). A kb. 100 K széles hőmérséklettartományban a használt fűtési sebességek mellett a termoelem és minta között maximálisan 1 K különbség lépett fel.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

1. Előzetes kísérletek

Az értekezés fő célkitűzései mellett meghatároztuk a TFK-por elemösszetételét, valamint megvizsgáltuk abszorpciós és vezetőképességi sajátságait. Az elemösszetétel felvilágosítást ad az élelmiszerben levő makro- és mikroelemekről, amelyek döntően befolyásolják a termék biológiai és táplálkozási értékét. A fizikai sajátságok pedig a minta szerkezeti tulajdonságairól nyújtanak olyan információt, amely fontos az eredmények kiértékelésénél. Továbbá termoanalitikai vizsgálattal ellenőriztük, hogy TL-jelenséget befolyásoló kémiai reakciók fellépnek-e a szobahőmérséklet feletti mérések során.

a. *A TFK elemösszetétele*

A röntgenemissziós analitika (REA) olyan roncsolásmentes kvalitatív és kvantitatív elemanalitikai módszer, amely a gerjesztett (szekunder) karakterisztikus röntgensugárzás vonalai energiájának és intenzitásának mérésén alapszik [5]. A módszerrel a $Z>10$ rendszámú elemek 1 ppm koncentrációhatárig egyidejűleg határozhatók meg.

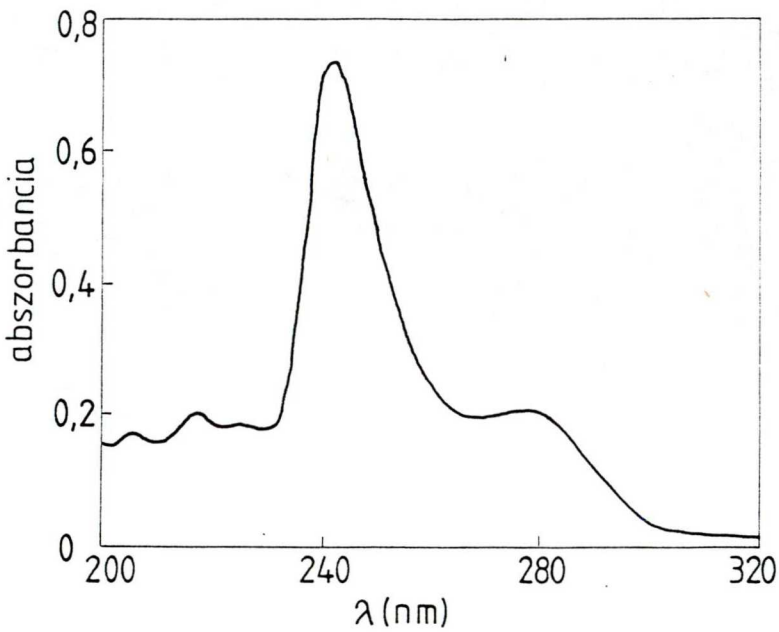
Pormintáink elemösszetételét az ATOMKI REA-laboratóriumában található energiadiszperzív Si(Li) röntgenspektrométerrel határoztuk meg (sugárforrás: ^{125}I; a Mn K_α vonalának félértékszélessége 165 eV). A 75 % fehérjetartalmú TFK-por mintegy 95 %-ban tartalmaz nitrogént, a többi fontosabb elemre a VI. táblázatban levő értékeket kaptuk (ppm, azaz mg/kg egységekben) [23].

VI. táblázat. A TFK makro- és mikroelemösszetétele

makro-elem	koncentráció (ppm)	mikro-elem	koncentráció (ppm)
P	15 000 ± 1 030	Zn	207,0 ± 4,0
S	7 650 ± 447	Br	3,5 ± 0,9
Cl	2 740 ± 179	Sr	14,6 ± 0,7
K	5 550 ± 128	Fe	34,0 ± 7,0
Ca	24 900 ± 991	Rb	3,8 ± 0,7

b. *A TFK abszorpciós színképe*

Az abszorpciós színkép felvételéhez a TFK-porból 2,5 mg anyagot oldottunk fel 10 cm^3 0,5 % nátrium-laurilszulfátot és 0,5 % β-merkapto-etanolt tartalmazó oldószerben. Az oldat abszorbanciáját PU8740 UV/Vis típusú spektrofotométerrel a 200–320 nm-es hullámhossztartományban vettük fel (11. ábra).



11. ábra. A TFK-por abszorpciós színképe

Amint az ábrából látható, a színképen két fő abszorpciós sáv figyelhető meg 240 és 280 nm-nél. Részletes vizsgálatokkal megállapították, hogy a 260–300 nm közötti tartományban az aromás aminosavak (pl. triptofán, tirozin), míg a 250 nm alatti hullámhosszakon a peptidkötések fényelnyelését figyelhetjük meg. Ezek az abszorpciós jellemzők nemcsak kvalitatíve jellemzik a tejkészítményeket, hanem általuk lehetőség nyílik a termék proteintartalmának kvantitatív meghatározására is [36].

A bemutatott színkép alapján valószínűsíthetjük, hogy az alacsonyhőmérsékleti TL-méréshez szükséges UV-fénnyel történő megvilágítással a 280 nm körül abszorbeáló aromás aminosavakat tudjuk gerjeszteni és így azok termolumineszcenciáját vizsgáljuk 200 K alatt.

c. *A TFK DTA-vizsgálata*

A különbségi termoanalízis, a DTA-vizsgálat során a minta hőmérsékletét egy termikusan inert referenciaanyag hőmérsékletével hasonlítjuk össze, s a különbséget a hőmérséklet függvényében regisztráljuk (általában egyenletes fűtési sebesség esetén). A minta hőmérsékletváltozásait entalpiaváltozással járó endoterm vagy exoterm folyamatok okozzák, amelyek fázisváltozások, disszociációs vagy egyéb kémiai reakciók lehetnek [8].

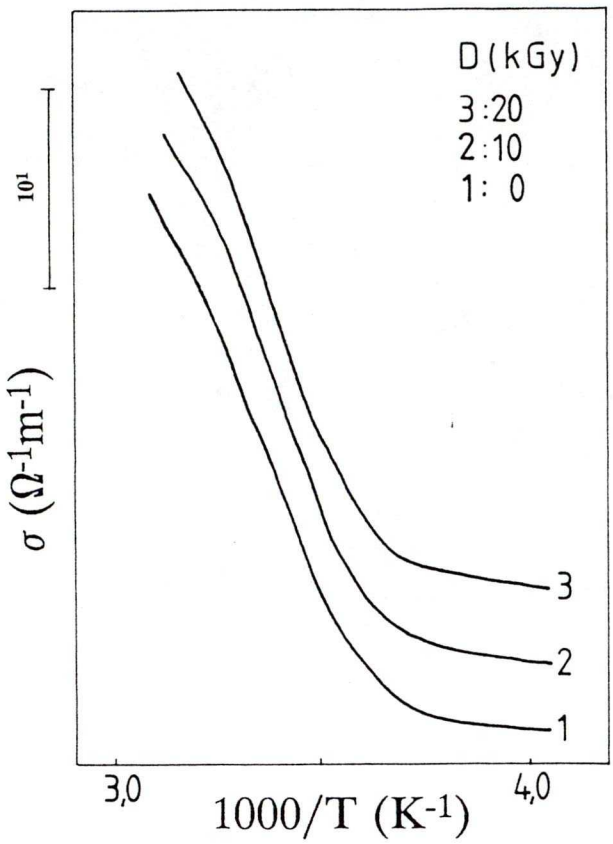
Besugárzatlan és besugárzott mintáinkat Erdey–Paulik-féle derivatográffal vizsgáltuk meg 570 K-ig 0,17 K/s mellett [33]. (Ez a berendezés még lehetővé tesz TG- és DTG-méréseket is.).

Termoanalitikai méréseinkkel megállapíthattuk, hogy a sugárkezelt és kezeletlen minták DTA-spektrumai azonosak, valamint a vizsgált hőmérséklettartományban (ahol a TL-mérések egy része is történt) nem tapasztaltunk sem exoterm, sem endoterm reakciókat [26].

d. *A TFK elektromos vezetőképessége*

Megvizsgáltuk a TFK-por egyenáramú elektromos vezetőképességét. Méréseinkhez stabilizált laboratóriumi DC tápegységet, árammérőként a Keithley 610C típusú elektrométert és egy (Dewar-féle palackba helyezhető) réz mintatartót használtunk; a hőmérsékletet (T típusú) Cu–konst. termoelemmel mértük. A mérés során a feszültséget változtattuk és a különböző feszültségértékekhez (az átkapcsolás előtti és utáni pillanatokban) leolvastuk az áramértékeket. Az összetartozó feszültség- és áramértékekből először a (korrekciós) ún. polarizációs feszültséget, majd az egyenáramú elektromos vezetőképességet (σ) határoztuk meg [45].

A mérésekhez 8 mm átmérőjű, lapos préselt pasztillákat használtunk, melyek felületeit — a megbízható kontaktusok létrehozása érdekében — ezüstpasztával kentük be. A 250–310 K tartományban kb. 0,06 K/s fűtési sebességgel végzett vizsgálati eredményeink közül a legjellegzetesebbeket mutatjuk be a következő 12. ábrán.



12. ábra. A TFP-minta vezetőképessége különböző sugárkezelés után

A σ-értékeknek a hőmérséklet reciprokának függvényében való ábrázolása jellegzetes görbéket ad, amelyek a félvezetőkre jellemzők [17]. A mérési hőmérséklettartományban a kapott σ-görbék gyakorlatilag egybeestek volna, ezért a σ-tengely mentén azokat egymáshoz képest eltoltuk. A 285 és 305 K ($1000/T \approx 3{,}50-3{,}27$ K^{-1}) közötti egyenes szakaszokból a $\sigma \propto \exp(-E_g/2kT)$ összefüggés alapján kapható termikus aktiválási energia a dózis növekedésével 1,10; 1,13 és 1,20 eV. (E_g-vel a tiltott sáv szélességét jelöltük.) Ugyanezen hőmérséklettartományban σ néhányszor 10^{-10} $\Omega^{-1}m^{-1}$ értékről egy-másfél nagyságrenddel nőtt. Tekintettel arra, hogy a szobahőmérsékleten mért $5-10\cdot10^{-9}$ $\Omega^{-1}m^{-1}$ vezetőképességi érték ugyancsak a félvezetőkre jellemző adat, ezért próbáltuk meg a pasztillázott TFK szerkezetét a félvezetőkre jellemző paraméterekkel leírni.

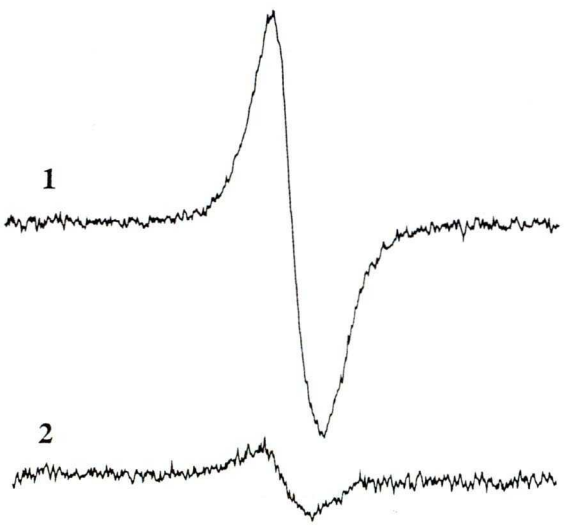
A vizsgálatok eredményeit összefoglalva megállapíthatjuk, hogy

- a röntgenemissziós analitika érzékenysége elegendő a TFK-porban történő elemkimutatáshoz (eddigi vizsgálataink során ezzel a módszerrel követni tudtuk az adalékolt Fe és Se nyomelemek koncentrációváltozásait [22-24]),
- UV-fénnyel történő gerjesztéssel valószínűleg a 280 nm-nél abszorbeáló aromás aminosavakat tudjuk alacsony hőmérsékleteken gerjeszteni,
- szobahőmérséklet felett 570 K-ig TL-folyamatokat befolyásoló exoterm vagy endoterm reakciókat nem tapasztaltunk,
- a TFK-por olyan szerves félvezetőként viselkedik, amely mikrokristályokból (<30 μm) álló amorf szerkezettel rendelkezik; így a megfigyelhető (és a későbbiekben bemutatott) termolumineszcenciát indokoltan értelmezhetjük a félvezetők sávmodellje alapján — ezt a kiindulási elképzelést a vizsgált anyagok összetételének figyelembevételével tovább lehet finomítani.

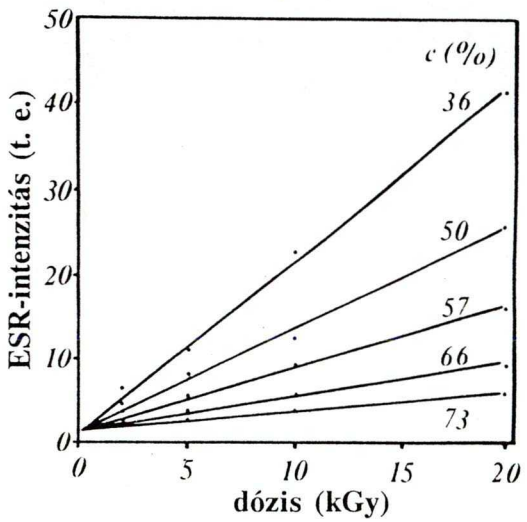
2. A γ-sugárdózis hatása a TFK-por ESR és TL jellemzőire

Kísérleteinkben először az elnyelt ionizáló γ-sugárdózis hatásait vizsgáltuk meg TFK-mintáinknál.

Jellegzetes ESR-spektrumokat mutat a 13. ábra. A g ≈ 2,004-nél jelentkező abszorpciós átmenet jele széles, strukturálatlan szingulett. Az ábráról látható, hogy besugárzással az ESR-jel intenzitása jelentősen nő. Az ESR-intenzitás az elnyelt γ-dózissal mindegyik minta esetén egyenes arányban és a fehérjetartalommal megközelítően fordított arányban változott (14. ábra).

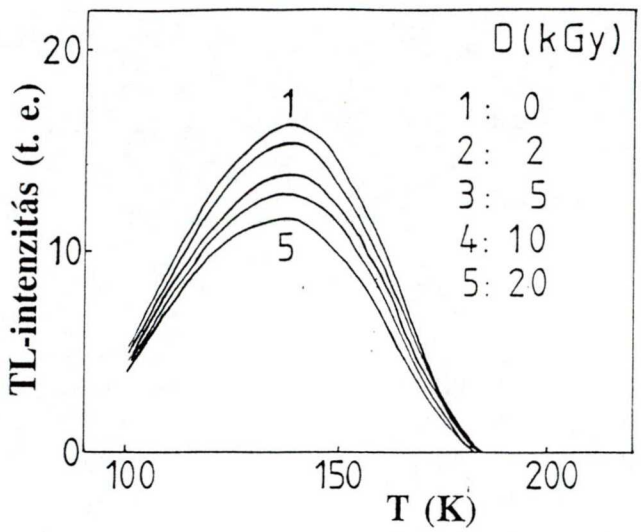


13. ábra. A TFK-por ESR-színképe.
1: 10 kGy-el besugárzott minta, modulációs amplitúdó 1 G;
2: besugárzatlan minta, modulációs amplitúdó 2 G.
(A felvétel teljes szélessége 100 G.)



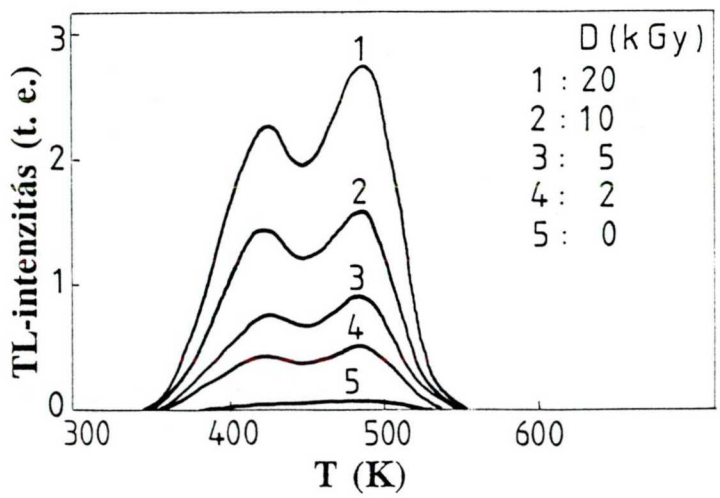
14. ábra. Az ESR-jel intenzitásának változása az elnyelt γ-dózis és a fehérje-koncentráció függvényében

Az alacsonyhőmérsékleti TL-méréseknél ~ 138 K-nél β = 0,98 K/s fűtési sebesség mellett egy széles csúcsot kaptunk (15. ábra). A TL-görbék intenzitása és területe csökkent a sugárdózis növelésével, a csúcshőmérséklet azonban nem változott. Ezt a TL-csúcsot feltehetően egyetlen, viszonylag kisebb aktiválási energiával jellemezhető csapdáról kiszabaduló elektronok rekombinációjához rendelhetjük.



15. ábra. Különböző γ-dózissal kezelt TFK-minták alacsonyhőmérsékleti TL-görbéi

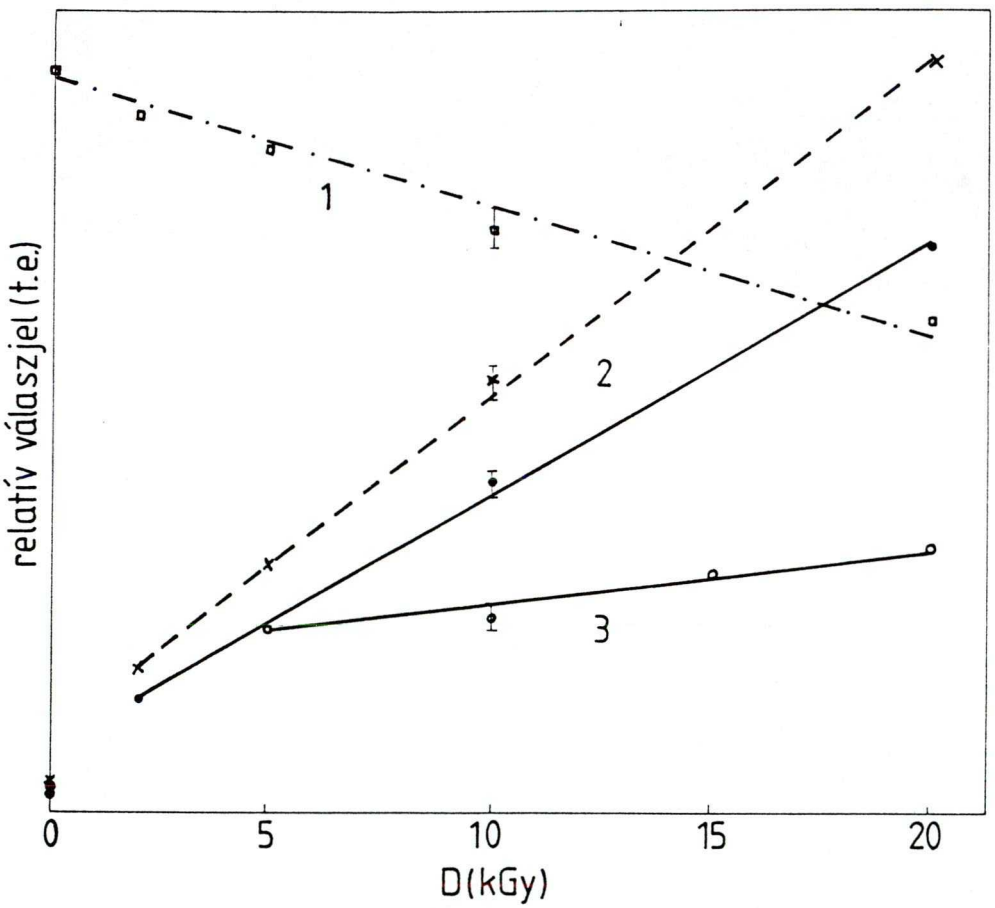
A 16. ábrán a γ-sugárdózis TL-válaszra kifejtett hatása figyelhető meg a szobahőmérséklet feletti hőmérsékleteken (6,79 K/s fűtési sebesség mellett). Az elnyelt γ-dózissal a TL-intenzitások és a görbe alatti területek egyértelműen növekednek; a csúcshőmérsékletek ebben a hőmérséklettartományban sem változnak. A TL-görbék két csúcsból állnak (kb. 415 és 490 K-nél), amelyek két különböző mélységű elektroncsapda jelenlétére utalnak.



16. ábra. Különböző γ-dózissal kezelt TFK-minták TL-görbéi a 300–570 K hőmérséklettartományban

A bemutatott görbék esetén a multiplikációs faktor, azaz a TL-területek aránya a besugárzatlan mintáéhoz viszonyítva növekvő dózisértékkel a következőképp alakult: 5,0; 8,5; 15,0 és 25,8. Ezek az értékek néhány %-os eltérést mutattak az átlagértékektől [26].

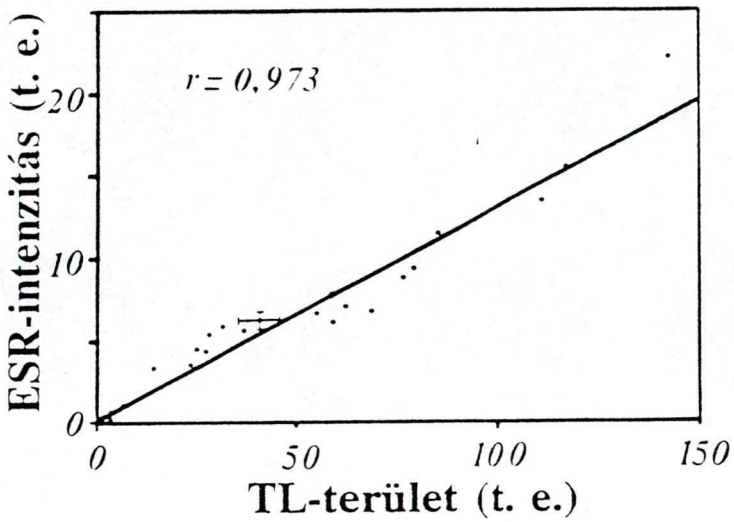
A sugárkezelés dózishatását legjobban a sugárindukált válaszjeleknek az elnyelt γ-dózis függvényében való ábrázolásával szemléltethetjük (17. ábra). Látható, hogy a detektált jelek a sugárdózissal lineárisan változtak. A két hőmérséklettartományban a TL-intenzitások ellentétesen változnak, ami feltehetően a különböző gerjesztésekre vezethető vissza. Az egyik esetben csak ionizáló sugárzással történik a gerjesztés (2. egyenes), míg a másikban még UV-fénnyel is megvilágítjuk a mintát (1. egyenes).



17. ábra. Relatív sugárindukált válaszjelek a γ-dózis függvényében.
1: alacsonyhőmérsékleti TL-intenzitás (--□--);
2. szobahőmérséklet feletti TL-intenzitás (--x--) és TL-terület (–•–);
3: ESR-intenzitás (– o –).
(A hibakorlátokat 10 kGy-nél jelöltük.)

A kapott lineáris dózisfüggések arra engednek következtetni, hogy a sugárindukált szabad gyökök száma, ill. a csapdázott elektronkoncentráció és a centrumokban levő lyukkoncentráció egyenes arányban változnak az elnyelt γ-dózissal.

A γ-dózis változtatásával kapott sugárindukált jelek összevetésével jó korrelációs kapcsolatot találtunk az ESR-intenzitás és a szobahőmérséklet feletti TL-területek között (18. ábra). (Az ábra pontjait az azonos dózisnál — 2, 5, 10 és 20 kGy-nél — nyert eredményekből kaptuk egy korábbi kísérletben [22].)

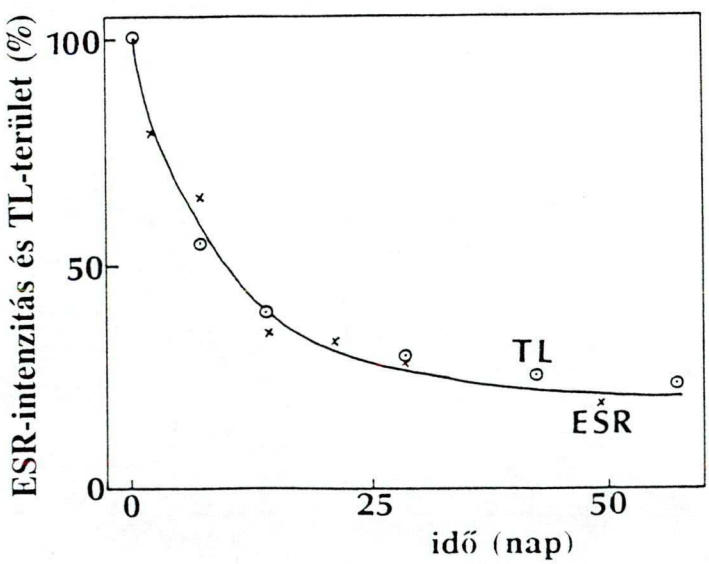


18. ábra. Korreláció a TL-terület és az ESR-intenzitás között (r = 0,973). A hibakorlátokat egy mérési pontnál adtuk meg

3. Az ESR- és TL-jellemzők változása a tárolási idő függvényében

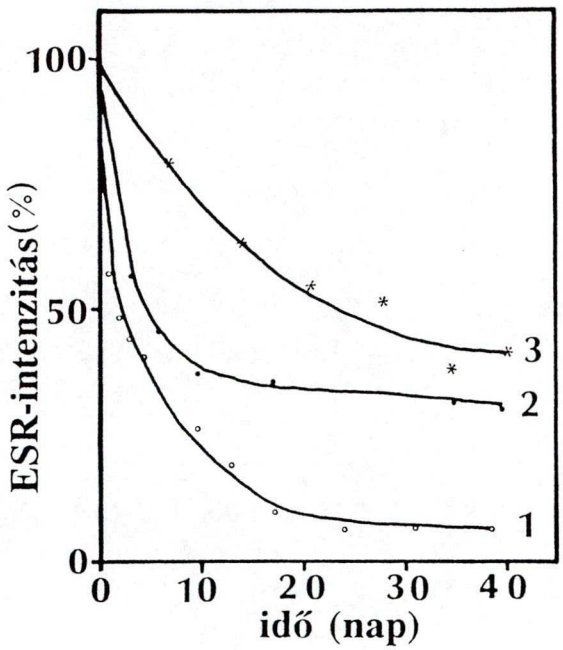
Besugárzott mintáinkat a további kísérletekben normál körülmények között tároltuk, és megvizsgáltuk, hogyan változnak a sugárindukált válaszok a tárolás során. Ezekhez a vizsgálatokhoz a (nemzetközileg engedélyezett maximális) 10 kGy-el kezelt mintákat használtuk; ennél a dózisnál feltehető volt, hogy az indukált jeleket hosszabb tárolás alatt is lehet detektálni.

A szobahőmérsékleti tárolás során mind az ESR-intenzitás, mind a TL-görbe alatti terület jelentősen csökken a gyökkoncentrációt, ill. a csapdázott elektronok számát csökkentő spontán folyamatok hatására (19. ábra). A bekövetkezett változások gyorsabban játszódtak le az első két hét alatt, s mintegy három hétig jól követhetők maradtak. Ettől kezdve minimális változást tapasztaltunk, feltehetően azért, mert az említett folyamatok lényegében befejeződtek. A kapott exponenciális lecsengés hasonló lefutású volt a két vizsgálatban. (A köztük levő kapcsolatot jelzi az előző, a dózisfüggést tárgyaló fejezet 18. ábrája is.)



19. ábra. Relatív ESR-intenzitás (x) és TL-terület (⊙) a tárolási idő függvényében. (t = 0-nál mért értékeket tekintettük 100 %-nak.)

A gyök- és csapdázott elektronkoncentrációt csökkentő folyamatokat speciális tárolási körülmények között is megvizsgáltuk az ESR-spektroszkópia segítségével. A TFK-mintákkal végzett korábbi kísérletek során egyrészt a páratartalom, másrészt az alacsonyhőmérsékleten (77 K-en) történő tárolás hatását tanulmányoztuk (20. ábra) [22].



20. ábra. A 10 kGy-el besugárzott TFK-minták ESR-jele a tárolási idő függvényében. Tárolási körülmények:
1. szobahőmérsékleten, normál körülmények között;
2. szobahőmérsékleten, lezárt ampullákban;
3. cseppfolyós nitrogénben, lezárt ampullákban

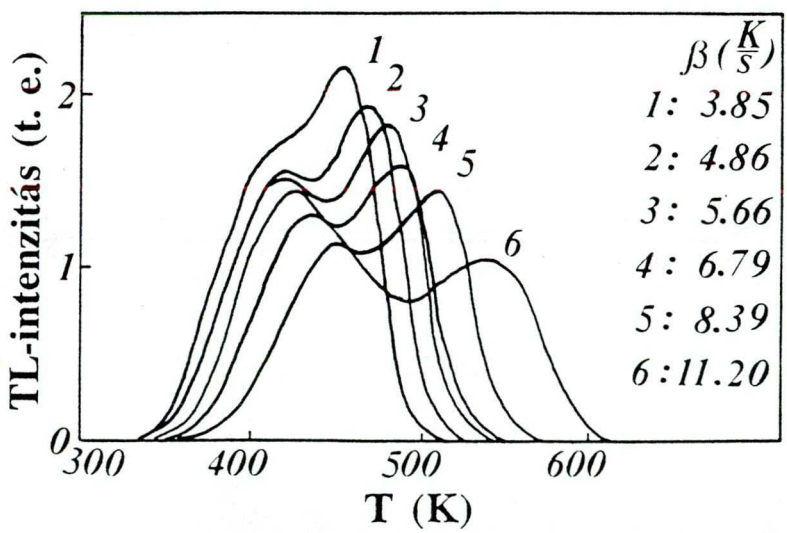
A 20. ábra 1. görbéje referenciaként a normál tárolással kapott értékeket mutatja. Amennyiben a tárolás során végig lezárt ampullában tartottuk a mintákat (2. görbe), akkor még a 6. héten is az eredeti ESR-intenzitás 30 %-át rögzíthettük, szemben az előző eset kb. 6,5 %-os értékével (amikor a mérésekhez újra és újra kinyitottuk az ampullákat a mintavételnél). A gyökkoncentrációt csökkentő folyamatokat tovább tudtuk lassítani a cseppfolyós nitrogénben való tárolással (3. görbe). Ekkor egyrészt az említett folyamat lényegesen lassabban játszódott le az első három hét alatt, másrészt intenzívebb ESR-jelet kaptunk az egész megfigyelés alatt. A 6. héten még mintegy 10 %-kal nagyobb válaszjelet regisztráltunk a második tárolási eset értékéhez képest. (Az ESR-vizsgálatokat ez utóbbi esetben is szobahőmérsékleten végeztük el, miután mintáink 4–5 óra alatt — lassú felmelegedéssel — elérték a környezet hőmérsékletét.)

4. Az aktiválási energia meghatározása

Eddigi kísérleti eredményeinket az alkalmazott γ-dózis és tárolási idő függvényében mutattuk be. A TL-görbékből az irodalmi áttekintés 3.2. pontjában ismertetett módszerek alapján lehetőség nyílt az aktiválási energia meghatározására is. A termolumineszcens anyag fontos jellemzője az aktiválási energia; ennek meghatározására a gyakorlati célok mellett nem fordítanak kellő hangsúlyt az élelmiszeripari termékek esetén, hiszen megelégszenek a besugárzottság dozimetriai jellegű kimutatásával.

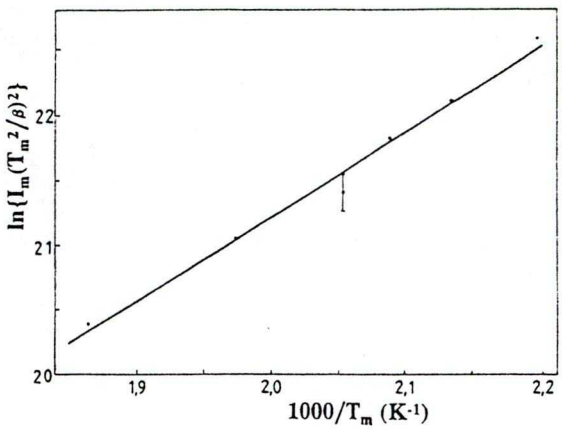
a. *A szobahőmérséklet feletti TL-mérések alapján*

Az aktiválási energia meghatározásán kívül kíváncsiak voltunk arra is, hogyan viselkednek a TL-sávok a mintával időegység alatt közölt energia, azaz a fűtési sebesség változtatásával. A 3-12 K/s intervallumon belüli fűtési sebességekkel a következő ábrán látható TL-görbéket kaptuk (21. ábra). Megfigyelhető, hogy β növelésével az intenzitások csökkennek, a TL-csúcsok eltávolodnak egymástól és a csúcshőmérsékletek a magasabb értékek felé tolódnak el. (A szobahőmérséklet feletti TL-görbék ilyen jellegű változását tapasztalták szervetlen minták esetén is [3, 8].)



21. ábra. A TFK-por szobahőmérséklet feletti TL-színképei a fűtési sebesség függvényében (D = 10 kGy)

A két TL-csúcs közül a magasabb csúcshőmérsékletűt tekintettük jellemzőnek a besugárzottság szempontjából (mivel hosszabb ideig figyelhető meg [7]), ezért az E aktiválási energia meghatározásához ennek maximális intenzitását (I_m) és csúcshőmérsékletét (T_m) használtuk fel. A mérési adatok másodrendű kinetikára érvényes Arrhenius-féle ábrázolása a 22. ábrán látható. Az egyenes meredekségéből E= 0,54 eV érték adódott a 10 kGy-el besugárzott mintánál.



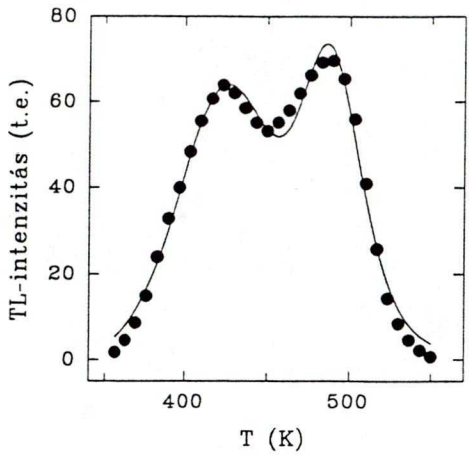
22. ábra. A szobahőmérséklet feletti TL-jellemzők Arrhenius-féle ábrázolása másodrendű kinetika esetén

Ezzel az eljárással meghatároztuk a 2, 5 és 20 kGy-el kezelt minták esetén is az E-értéket, mely kis mértékű dózisfüggést mutatott (lásd a VII. táblázatot). Megjegyezzük, hogy ezek az aktiválási energiák a magasabb csúcshőmérsékletű TL-sávokhoz tartoznak, amelyek nincsenek görbebontással elkülönítve a másik sávtól, és így az átfedések miatt az E meghatározásához szükséges I_m és T_m értéke nem megfelelően pontos. (Hasonló módon — elsőrendű kinetika feltételezése mellett — az ehhez a csúcshoz rendelhető E-érték 0,2-től 0,17 eV-ig változott a γ-dózissal.)

VII. táblázat. Másodrendű E-értékek különböző γ-dózissal kezelt mintáknál a szobahőmérséklet feletti TL-mérések alapján

D (kGy)	2	5	10	20
E (eV)	0,62	0,56	0,54	0,52

Az aktiválási energiákat a TL-görbék illesztésével is meghatároztuk mind a dózisfüggés, mind a sebességfüggés esetén mért görbék segítségével (lásd a 16. és 21. ábrákat). Az illesztési eredmények közül az egyik 10 kGy dózissal kezelt mintán kapott eredményt mutatjuk be a 23. ábrán [27].



23. ábra. Görbeillesztés a szobahőmérséklet feletti TL-mérésnél (β = 6,79 K/s, D = 10 kGy). (A pontok mérete megfelel a mérés hibájának.)

A görbeillesztéssel kapott adatokat az alábbi táblázatokban összegeztük; ezek alapján megállapíthattuk, hogy

- a szobahőmérséklet feletti TL-csúcsok másodrendűek és
- az E energiaértékek a sugárdózistól függetlennek tekinthetők (0,66 ± 0,03, ill. 1,61 ± 0,03 eV).

VIII. táblázat. A TFK-minták TL-színképeiből görbeillesztéssel kapott E aktiválási energiaértékek D = 10 kGy-nél. (E_1 és E_2 az alacsonyabb és magasabb hőmérsékletű csúcsra vonatkozó energiaérték.)

β (K/s)	3,85	4,86	5,66	6,79	8,39	11,20
E_1 (eV)	0,69	0,67	0,65	0,69	0,63	0,60
E_2 (eV)	1,57	1,60	1,60	1,61	1,64	1,63

IX. táblázat. A TFK-minták TL-színképeiből görbeillesztéssel kapott E aktiválási energiaértékek β = 6,79 K/s esetén. (E_1 és E_2 az alacsonyabb és magasabb hőmérsékletű csúcsra vonatkozó energiaérték.)

D (kGy)	2	5	10	20
E_1 (eV)	0,71	0,64	0,69	0,70
E_2 (eV)	1,57	1,64	1,61	1,59

A szobahőmérséklet feletti TL-vizsgálatok eredményei az alábbiakban foglalhatók össze:

1. a mért eredő TL-görbe két másodrendű görbére bontható;
2. az elektronok kb. 0,65 és 1,60 eV energia befektetésével szabadíthatók ki a mély elektroncsapdákból.

b. *Az alacsonyhőmérsékleti TL-görbékből*

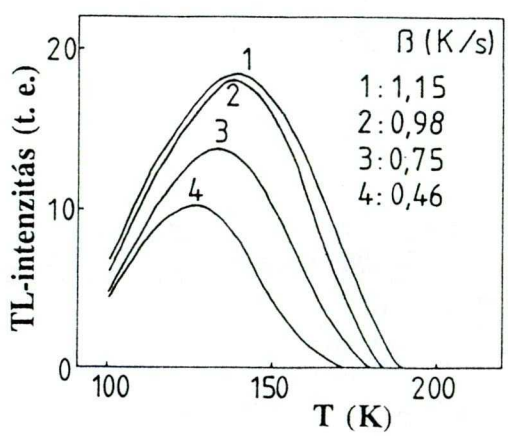
A 15. ábrán dózisfüggésre bemutatott vizsgálatok TL-eredményeit az alakparaméteres módszerrel ki tudtuk értékelni, mivel a kapott görbék egykomponensűek. Az aktiválási energia meghatározása előtt kiszámoltuk a μ_g szimmetria faktor értékét, melyre 0,48 ± 0,01-et kaptunk. Mivel ez az első- és a másodrendű kinetikára vonatkozó érték (0,42 és 0,52) közé esett, ezért mindkét kinetikával meghatároztuk az aktiválási energiát. A bemutatott TL-görbék alapján számított dózistól független másodrendű aktiválási energiaértékek a X. táblázatban láthatók.

X. táblázat. Másodrendű aktiválási energia a sugárdózis függvényében (β = 0,98 K/s mellett)

D (kGy)	0	2	5	10	20
E (eV)	0,078	0,080	0,078	0,079	0,078

Ugyanezen TL-görbéknél az $E = 0{,}976\ k\ T_m^2/\delta$ összefüggés [8] alkalmazásával az elsőrendű aktiválási energiára 0,061 ± 0,002 eV-ot kaptunk. (Megjegyezzük, hogy egy korábbi tanulmány keretében a tejpor alacsonyhőmérsékleti TL-görbéiből 0,092 eV nagyságú másodrendű aktiválási energiát kaptunk [21].)

A további kísérletek során megvizsgáltuk, hogyan viselkedik az alacsonyhőmérsékleti TL-válasz a β fűtési sebesség változtatásával. Ezt a kísérletsorozatot besugárzatlan TFK-pasztillákon végeztük el; ennek eredményét a 24. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy β növelésével a TL-intenzitások és -területek nőnek és a csúcshőmérsékletek a magasabb hőmérsékletek felé tolódnak el (a szervetlen és más szerves mintákon tapasztaltakhoz hasonlóan [8]).



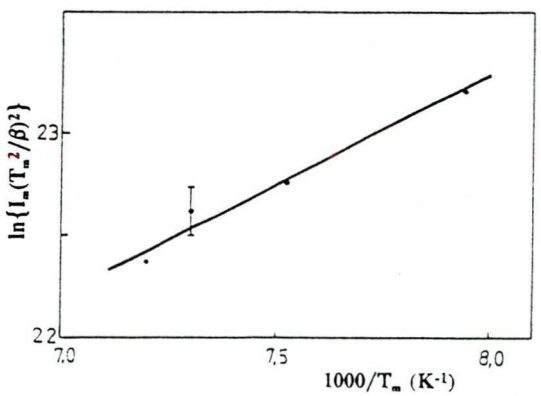
24. ábra. Alacsonyhőmérsékleti TL-görbék különböző fűtési sebességeknél (D = 0 kGy)

A TL-görbékből ezek után kétféleképpen határozhattuk meg az aktiválási energiát: az alakparaméterek felhasználásával, vagy a különböző fűtési sebesség módszerével. Az első módszer alapján a XI. táblázatban található E energiaértékeket kaptuk (μ_g = 0,47 ± 0,01 mellett). E-nek β változásával történő csökkenése azzal magyarázható, hogy a hőmérsékletek és a TL-intenzitások meghatározása a legkisebb és a legnagyobb fűtési sebességnél pontatlanabb, mint a köztük levő értékeknél. Az elmélet szerint az aktiválási energia nem függhet a fűtés sebességétől [8]; ezért választottuk a részletes vizsgálatokhoz a β = 0,98 K/s-os sebességet, amelynél az aktiválási energiára az átlagosnak tekinthető értéket kaptuk.

XI. táblázat. Az alakparaméteres módszerrel meghatározott E-értékek (D = 0 kGy)

β (K/s)	0,46	0,75	0,98	1,15
E (eV)	0,089	0,083	0,079	0,071

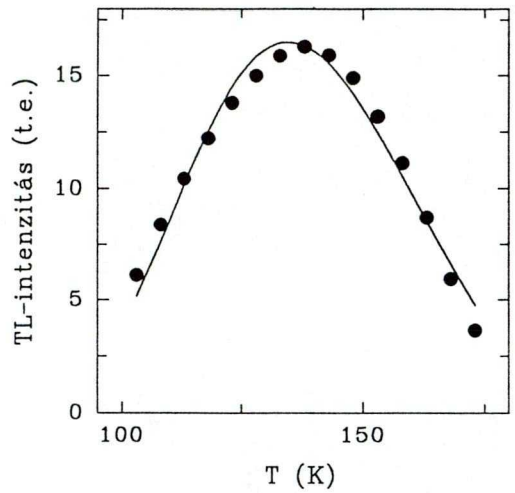
A másik módszerrel történő aktiválási energia számításnál a maximális TL-intenzitásokat és a csúcshőmérsékleteket a másodrendű kinetikára vonatkozó Arrhenius-módon ábrázoltuk (25. ábra); az így kapott egyenes meredekségéből az E = 0,093 eV érték adódott. (Ez valamivel nagyobb, mint a XI. táblázatban szereplők adatok; ennek valószínű okát a paraméterek meghatározásának előbb említett pontatlanságában kereshetjük.)



25. ábra. Az alacsonyhőmérsékleti TL-csúcsok paramétereinek Arrhenius-féle ábrázolása (D = 0 kGy)

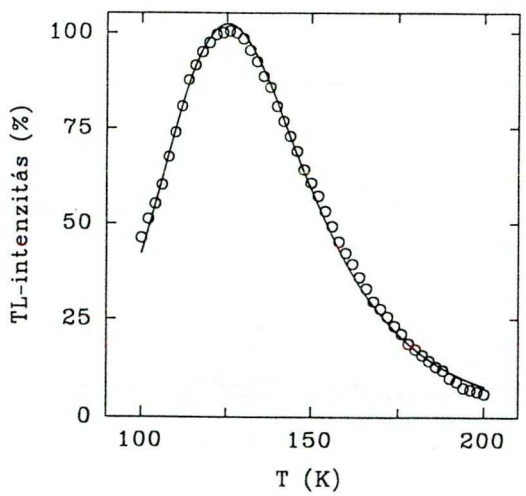
A szobahőmérséklet feletti TL-görbékhez hasonlóan — a másodrendű kinetika feltételezésével — görbeillesztéssel meghatároztuk az aktiválási energiát az alacsonyhőmérsékletű méréseknél is. A dózis- és a β-függésre végzett kísérletekben mért görbéknél E = 0,077 ± 0,005 eV értéket kaptunk.

Eredményeink közül egy besugárzatlan mintán β = 0,98 K/s-mal illesztett TL-görbét mutatunk be a következő ábrán.



26. ábra. Görbeillesztés az alacsonyhőmérsékleti TL-mérésnél (β = 0,98 K/s, D = 0 kGy). A pontok mérete a mérés hibájának felel meg

A 27. ábrán a görbeillesztés eredményét mutatjuk be az egyik korábbi munkánkból származó mérésre vonatkozóan [21], amely során egy másik mérőberendezéssel alacsonyhőmérsékleti TL-vizsgálatot végeztünk tejpor-pasztillán. Illesztéssel 0,073 eV másodrendű aktiválási energiát kaptunk.



27. ábra. TL-görbeillesztés besugárzatlan tejpormintánál (β = 0,33 K/s). A pontok mérete a mérés hibájának felel meg

Az alacsonyhőmérsékleti TL-méréseink eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy

1. a mért TL-görbék jól leírhatók egykomponensű, másodrendű kinetikájú görbékkel;
2. a TL-fényt létrehozó folyamat aktiválási energiája kb. 0,08 eV.

5. A kísérleti eredmények értékelése

Az irodalomban számos kísérletet és eredményt találunk a sugárdózis és a tárolási idő hatásának tanulmányozására besugárzott élelmiszerek esetén [7, 10, 34, 39]. A sugárhatás kimutatásánál e két hatás vizsgálatát tartják a legfontosabbnak, mert a sugárkezelés egyszeri és meghatározott dózisú lehet, továbbá, mert a kezelést hosszabb idő után is ki kell tudni mutatni.

A sugárkezelés eredményes kimutatására főként fűszereknél, zöldségeknél, gyümölcsöknél és húsoknál mutatnak be példákat. Néhány terméknél a különböző kimutatási módszerek eredményét össze is hasonlítják, központi kérdésnek a megbízható kimutatást tartják; a sugárzás által kiváltott folyamatokat azonban behatóan nem tanulmányozzák, azokat nem értelmezik. Ezért a továbblépés érdekében a besugárzottság kimutatásának vizsgálatán kívül elkezdtük TL-eredményeinket a szerves félvezetők sávmodellje alapján értelmezni [20–27]. Az irodalomban elsőként tanulmányoztuk a TFK-port e szempontok alapján.

A dózisfüggésre vonatkozó ESR- és szobahőmérséklet feletti TL-eredményeink TFK-por esetén azt mutatták, hogy a 2–20 kGy tartományban az ESR- és TL-intenzitások lineárisan nőttek az elnyelt γ-dózissal. Az intenzitásértékek között meggyőző kapcsolatot tudtunk kimutatni (lásd a 18. ábrát). Mintánkhoz nagyon hasonló összetételű tejport vizsgáltak meg az 1–10 kGy dózistartományban KL-, ill. TL-mérésekkel és megállapították, hogy az intenzitások egyenes arányban növekszenek a dózissal [7]. Az ESR-intenzitás lineáris dózisfüggését megerősítő adatot sem tejporra, sem TFK-porra nem találtunk.

Elméleti megfontolások [8] alapján a megfigyelt lineáris dózisfüggést TL esetén azzal magyarázhatjuk, hogy a maximális TL-intenzitás és TL-terület a kevesebb kezdeti töltéshordozó számával arányos, amely a folyamatok előrehaladtával hamarabb elfogy. Ez a „normális" dózisfüggés általában egy, a mintára jellemző dózishatárig tart, amelynél nagyobb dózisoknál telítettségi effektusok léphetnek fel. Vizsgált mintáinknál ezt a dózishatárt sem a TL-, sem az ESR-méréseinknél nem értük el; a detektált sugárindukált válaszjelek lineárisan változtak az elnyelt dózissal (17. ábra). A kapott lineáris dózisfüggés azt jelzi, hogy az elnyelt dózis nagyságával arányosan változik a gyökkoncentráció, ill. a csapdázott kezdeti töltéshordozók száma.

Alacsonyhőmérsékleti TL-kísérleteinkben a γ- és UV-sugárzás együttes hatását figyelhetjük meg (lásd a 15. ábrát). Azt tapasztaltuk, hogy az előzete-

sen γ-sugárzással kezelt mintáink TL-jele csökkent a kontrollhoz viszonyítva. Ez arra utal, hogy a γ-sugárzás meghatározó, dózissal arányos változásokat hoz létre az alacsony hőmérsékleten gerjeszthető molekulák, valószínűleg az aromás aminosavak szerkezetében. E módosulások következtében azok kisebb hányadban, vagy rosszabb hatásfokkal gerjeszthetők UV-fénnyel, mint a besugárzatlanok. A szobahőmérséklet feletti TL-méréseinkben viszont nem találtunk különbséget a γ-sugárzással és a γ-, majd UV-sugárzással kezelt minták TL-görbéi között. Ezt az eredményt nem ábrázoltuk külön; hasonló görbéket láthatunk a 16. ábrán. Ennek magyarázata lehet, hogy az alkalmazott UV-fény energiája nem elegendő a γ-sugárzással kialakított állapotok (pl. csapdázott töltéshordozók helyének) további változtatásához. A γ- és UV-sugárzással történő gerjesztést különböző élelmiszerekre tapadt ásványi szennyeződéseknél vizsgálták meg korábban [13]. Ezekben a kísérletekben besugárzott és besugárzatlan szervetlen mintákat szobahőmérsékleten UV-fény hatásának tették ki: ha a sugárkezelt minta 30 perces megvilágítást kapott, akkor a besugárzásra jellemző TL-jel teljesen eltűnt; ha pedig ugyanennyi ideig a kontrollt világították meg, egy kis intenzitású TL-sáv jelent meg a csak γ-sugárzással kezelt minta csúcshőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten.

Tárolási kísérleteinkben elsősorban a sugárkezelés kimutathatóságát vizsgáltuk meg az idő függvényében, de tanulmányoztuk a páratartalom és a mélyhűtés hatását is [22, 24].

A normál körülmények között történt tárolás során az ESR-jel intenzitása és a TL-görbe alatti terület exponenciálisan csökkent az első három hét alatt. Mivel a besugárzás után $t = 0$ időpontban a jelek nagysága arányos az elnyelt γ-dózissal, az időbeli lecsengés követésével lehetőség nyílik a besugárzottság mértékének kvantitatív kimutatására ebben a tárolási szakaszban. Ezután még 4 héten keresztül figyelhettünk meg besugárzottságra utaló jeleket, de ezek már függetlenek az elnyelt dózistól (19. ábra). E jelek nagysága a kiindulási érték 20–25 %-a volt és kis mértékű csökkenést mutatott a tárolás ezen második szakaszában. Tehát a TL- és az ESR-módszerrel a sugárkezelés hosszú idő után is kimutatható. Az irodalomban termékenként eltérő időfüggést közölnek: néhány napos lecsengéstől a több hónapig tartó kimutathatósági időtartamig. Például szárított gombák esetén KL- és TL-mérés segítségével még egy év múlva is ki tudták mutatni a sugárkezelést [7].

ESR- és szobahőmérséklet feletti TL-méréseinkben a vizsgált TFK-mintánál azt tapasztaltuk, hogy a több hetes tárolási idő végén még jól detektálható, sugárkezelésre utaló jel maradt, amelynek nagysága csak a tárolási körül-

ményektől függött (19. és 20. ábra). Az irodalmi megfigyelések többsége arról számol be, hogy a sugárindukált változásokra visszavezethető jelek néhány hét alatt lecsengenek [7, 34]. Az ezzel ellentétes saját eredményünket, azaz a megmaradó jelet, a szobahőmérséklet feletti TL esetén azzal magyarázhatjuk, hogy mintánkban lumineszkáló centrumok, ill. hosszú élettartamú elektroncsapdák is találhatók. A megmaradó ESR-jel pedig stabilizálódott gyökök kialakulására utal a TFK-ban. Az az eredmény, hogy a megfigyelési idő végén detektálható ESR- és TL-jelek nagysága a kiindulási értékekhez viszonyítva körülbelül azonos (lásd a 19. ábrát), azzal magyarázható, hogy azokat egymással összefüggő jelenségek hozzák létre. Erre a kapcsolatra később térünk vissza.

A páratartalom és az alacsony hőmérsékleten (~ 77 K-en) történő tárolás hatását ESR-kísérletekben tanulmányoztuk. A gyökkoncentrációt és a csapdázott elektronok számát csökkentő spontán folyamatokat vissza tudtuk szorítani a környezet víztartalmának csökkentésével, ill. a minták lehűtésével. Ennek az lett az eredménye, hogy a két tárolási kísérlet végén 30, ill. 35 %-kal nagyobb intenzitású jelet detektálhattunk, mint a normál körülmények között tárolt referenciaminta esetén (20. ábra). A jelenséget a gyökök hosszabb élettartamával magyarázhatjuk alacsony vízkoncentráció esetén, ill. azzal, hogy az alacsony hőmérsékleten több gyök stabilizálódhat. E tárolási kísérletekből megállapíthattuk, hogy a TFK-porban lejátszódó szilárdfázisú gyökreakciók erősen függnek a tárolás körülményeitől [22]. Az irodalomban hasonló tárolási kísérletekről nem találtunk adatokat.

Az ESR- és a szobahőmérséklet feletti TL-vizsgálatok eredményeinek szoros kapcsolata (18., 19. és 20. ábra) arra mutat, hogy a két mérési módszerrel egymással kapcsolatba hozható sugárindukált folyamatokat figyelünk meg. Ezt a kapcsolatot a TL-jelenség rekombinációs értelmezése szerint a következők támasztják alá [30]. Az ionizáció először töltésszétválasztást hoz létre, amely hosszú ideig is fennmaradhat, ha a töltéshordozók csapdázódnak. Az ESR-spektroszkópia segítségével ezeket a stabilizált állapotokat tudjuk tanulmányozni, amennyiben teljesülnek a detektálhatóság feltételei. Mivel az ESR- és TL-adatok között korrelációt tapasztalunk, ezért az ESR-jelet szolgáltató gyökök számának arányosnak kell lennie a TL-t eredményező töltéshordozók számával. A termikus energiaközlés végül a töltéshordozók rekombinációjához, ill. a TL-fény kibocsátásához vezet. Nambi számos foszforon és földpátásványon végzett kísérlettel illusztrálta az ESR- és TL-mérések ezen kapcsolatát, amelyet fel lehet például használni a TL-es kormeghatározásban a csapdák típusának ESR-rel történő azonosításánál, ill. a kormeghatározás pontosabbá

tételénél [30]. A szervetlen anyagokkal kapott eredmények megerősítik a két módszer együttes alkalmazásának létjogosultságát a besugárzottság kimutatásánál.

Élelmiszerek esetén a TL-jelenség magyarázatára általában nem törekszenek; a jelenség eredetét a sugárhatást követő energiatárolásra vezetik vissza, amelyet nem tanulmányoznak. A detektált TL-intenzitások és a belőlük számítható multiplikációs faktor alapján a sugárkezelés tényét próbálják megállapítani, de a kapott TL-görbéket nem analizálják.

Szobahőmérséklet feletti és alacsonyhőmérsékleti TL-görbéinket az aktiválási energia meghatározása érdekében a szerves félvezetők sávmodelljében írtuk le. TL-eredményeinket több kiértékelési módszerrel analizáltuk, hogy eldöntsük a görbék kinetikai rendjét, valamint, hogy a kapott E-értékeket összevessük. (A különböző módszerekkel kapott energiaértékek összehasonlítására jó példát találunk kvarc esetére [47].)

A szobahőmérséklet feletti TL-görbéket a kezdeti emelkedés módszerével, görbeillesztéssel, illetve a magasabb csúcshőmérsékleti TL-sávot a fűtési sebesség változtatásával vizsgáltuk meg. A görbék analízise alapján megállapíthattuk, hogy TFK-por esetén a szobahőmérséklet feletti kétkomponensű TL-görbék másodrendű kinetikájú elméleti görbékkel írhatók le. A TL-hez vezető folyamatok aktiválási energiája kb. 0,65 és 1,60 eV, amelyek nem változtak az elnyelt γ-dózissal. A kezdeti emelkedés módszerével és a fűtési sebesség változtatásával 0,9 – 1,0 ill. ~ 0,55 eV aktiválási energiát határoztunk meg. Mivel az intenzitások szórása a kezdeti szakaszban nagy volt és a TL-sávok többé-kevésbé átfedték egymást, ezek az értékek pontosításra szorultak, amelyet a görbék illesztésével végeztünk el.

Sanderson élelmiszerekből kivonással nyerhető ásványokra közölt csapdaparamétereket elsőrendű kinetika feltételezésével [40]. A szobahőmérséklet feletti TL-görbék alapján meghatározott 1,0 – 1,6 eV-os aktiválási energia nem tekinthető élelmiszerekre jellemző adatnak, mivel szervetlen anyagra vonatkozik. A szeparációs eljárással kapott, ill. az élelmiszerekre rátapadt szervetlen mintákban elektroncsapdákat tételezhetünk fel és az ezeken végzett TL-mérések felhasználhatók a sugárkezelés kimutatására, azonban az élelmiszerekben keletkező termolumineszcenciáról nem adnak felvilágosítást.

Bögl és Heide megállapította, hogy a fűszerek szobahőmérséklet feletti TL-görbéi különböző számú csúcsból állnak, és hogy az ezekhez rendelhető TL-sávok eltérően viselkednek a tárolási időben [7]. A sávok eltérő időfüggéséből szerintük meg lehetne határozni a sugárkezeléstől eltelt időtartamot, ezért

fontos lehet a görbebontással elkülönített sávok tanulmányozása. A TL-görbe analizálásának alapját képező modellt fűszerek esetében sem adták meg.

Alacsonyhőmérsékleti TL-méréseink alapján eldönthettük, hogy a kapott egykomponensű görbék szintén másodrendű kinetikával rendelkeznek, és meghatározhattuk, hogy a fényt eredményező folyamatot kb. 0,08 eV energia befektetésével aktiválhatjuk. Ez az aktiválási energia ugyancsak függetlennek bizonyult az elnyelt γ-dózistól. Az E-érték meghatározásához alkalmazni tudtuk az alakparaméterek, a különböző fűtési sebességek és a görbeillesztés módszerét.

Az értekezésben vizsgált TFK-por alacsonyhőmérsékleti TL-je valószínűleg az aromás aminosavaktól származik. Alacsonyhőmérsékleti TL-mérések során megállapították, hogy az aromás aminosavak jól világítanak a 100 és 140 K közötti hőmérsékletintervallumban, továbbá, hogy a peptidek és fehérjék TL-je a bennük levő aromás aminosavaktól származik [44]. A triptofán TL-sávjából 0,1 ± 0,05 eV nagyságú aktiválási energiát számítottak. Alacsonyhőmérsékleti TL-görbéinkből a különböző módszerekkel kapott E-értékek átlaga 0,08 eV, ami elfogadhatónak tekinthető, ha figyelembe vesszük, hogy a vizsgált minta aromás aminosavtartalma 10-15 % [6]. Az alacsonyabb fehérjetartalmú tejpornál hasonló energiaértéket kaptunk, mint TFK esetén. Ez azért lehetséges, mert mindkét mintában az aromás aminosavakat gerjeszthettük UV-fénnyel és a többi makromolekulában nem jöttek létre TL-hez vezető sugárindukált változások. Az irodalmi vizsgálatok feltételezik, hogy az aromás aminosavakban az első triplett állapot felel meg a gerjesztett foszforeszcencia állapotnak [44]. A nukleinsavak alacsonyhőmérsékleti TL-vizsgálatai alapján valószínűsítik, hogy a kibocsátott fény nemcsak rekombinációból, hanem triplett-triplett kölcsönhatásból is származhat [9]. Ugyanebben a munkában a TL-eredmények lineáris dózisfüggését figyelték meg (50 Gy-nél kisebb γ-dózisoknál).

Az ESR- és a szobahőmérséklet feletti TL-jelet lehet, hogy nemcsak a fehérjemolekulák szolgáltatják. ESR-kísérleteinkben megvizsgáltuk az intenzitások változását a minta fehérjetartalmának függvényében is (14. ábra). A megfigyelt jelek intenzitása csökkent a növekvő fehérjetartalommal, ezért a sugárindukált válaszokért a tejcukrokban bekövetkező változások lehetnek még a felelősek [22], ugyanis csökkenő fehérjetartalom mellett a TFK-minták laktózkoncentrációja 10-ről 50 %-ra növekedett, míg hamu és zsír tartalmuk gyakorlatilag változatlan maradt.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az élelmiszerek ionizáló sugárzással történő kezelése kisebb mértékű változásokat hoz létre a termékekben. E változások révén lehetőség nyílik a sugárkezelés megfelelő ellenőrzésére a fizikai módszerek alkalmazásával. Munkánk során a sugárindukált változásokat az elektronspinrezonancia-spektroszkópia és a termolumineszcencia módszer segítségével a tejfehérje koncentrátum pornál tanulmányoztuk. Vizsgálataink eredményei alapján a feltett kérdésekre a következőket válaszolhatjuk.

1. Az elektronspin-rezonancia és a termolumineszcia módszer alkalmazhatóságát a besugárzottság kimutatására egy magas fehérjetartalmú adalékanyag esetén igazoltuk. A sugárindukált jellemzők a sugárkezelést követő első három héten belül egyértelműen változtak az elnyelt dózissal, így a besugárzatlan mintával történő összehasonlítás elvégzésével a vizsgált terméknél mindkét fizikai módszer alkalmas a besugárzottság kvantitatív kimutatására. A vizsgált anyagnál a gyökök keletkezése, valamint az energiaeloszlás és energiatárolás biztosan a sugárhatásra vezethető vissza, mivel más kezelési vagy technológiai beavatkozás nem történt. Hasonló kezelési körülmények között ezen fizikai módszerek feltehetően alkalmasak a besugárzottság kimutatására más adalékanyagnál és élelmiszernél is. Kutatásaink egyúttal a gyakorlatban elkerülhetetlen teljes minta vizsgálatra szolgálnak jó példával, hiszen a vizsgált anyagnál a szervetlen anyagok alacsony koncentrációja miatt az ásványi részek elválasztása nem vezet eredményre. A két módszer egymást megerősítő eredményeket szolgáltatott; így együttes alkalmazásuk a gyakorlatban növelheti a besugárzottság kimutatásának biztonságát.

2. Kísérleteinkben először az ionizáló sugárdózis hatását tanulmányoztuk: a vizsgált tartományban a sugárindukált válaszjelek intenzitása jellegzetesen és lineárisan változott az elnyelt dózissal. A sugárkezelést követő néhány napon belül a dózissal arányos változások alapján lehetőség nyílik a besugárzottság kvantitatív kimutatására mindkét módszer alkalmazásával. Megvizsgáltuk a sugárindukált jelek változását különböző tárolási körülmények között is. A gyakorlat szempontjából fontos normál tárolási körülmények esetén az ESR- és TL-vizsgálatok eredményei a tárolás időtartama tekintetében két szakaszra oszthatók: az első 3 hét alatt a detektált jelek intenzitása exponenciálisan csök-

kent. Ezt követően 4 héten keresztül dózistól független nagyságú jelet figyelhettünk meg, amely a kiindulási érték 20-25 %-a volt. A tárolás második részében detektált jel a megfigyelés során közel állandó volt, vagy kis mértékben csökkent. Ilyen intenzitású jel besugárzatlan mintánál nem detektálható, tehát az intenzív jel megjelenése a sugárkezelés tényét bizonyítja, de annak mértékéről nem ad információt. A páratartalom és a mélyhőmérsékleten történő tárolás jelentősen befolyásolta az ESR-spektroszkópiával detektálható jelek nagyságát. A speciális tárolások során mintegy 30, ill. 35 %-kal nagyobb jeleket kaptunk még 5 hét után is a normál körülmények közt tárolt mintához képest. Ehhez hasonló kísérletek leírásával az irodalomban nem találkoztunk.

Az irodalom leginkább a termékenként nagyon eltérő sugárindukált változások közlésére és bemutatására szorítkozik, s nem fordít kellő figyelmet a megfigyelt jelenségek értelmezésére. Elektronspin-rezonancia esetén a keletkezett szabad gyökök azonosítása, míg a termolumineszcenciánál a fényt eredményező folyamatok további tanulmányozása vezethet eredményre. Mindkét módszerrel célszerű lenne kémiailag homogénebb, pl. csak tejfehérjéket, vagy aromás aminosavakat tartalmazó mintákat vizsgálni.

3. A vizsgált modellanyag termolumineszcenciáját a szerves félvezetők sávmodelljében értelmeztük. Ezt arra alapoztuk, hogy préselt pormintánk elektromos vezetőképességének hőmérsékletfüggése a félvezetőkre jellemző tulajdonságokat mutatott.

E modell alapján a TL-fény kibocsátása a csapdázott töltéshordozók rekombinációja által jön létre. Ezért a mért TL-görbéket a szilárdtestfizikai sávmodell keretében kifejlesztett módszerekkel analizáltuk és értelmeztük. A különböző kiértékelési módszerek eredményei másodrendű TL-folyamatokra utalnak a termikus energiafelszabadítás során. Számításaink alapján a vizsgált termolumineszcens mintában kb. 0,08 ill. 0,65 és 1,60 eV aktiválási energiával jellemezhető sekély ill. mély elektroncsapdákat tételezhetünk fel. Itt kívánjuk megjegyezni, hogy a termék összetétele és szerkezete bonyolult, amely az előállítás körülményeitől függően még módosulhat is, és ennek következtében az aktiválási energia ezektől az értékektől eltérhet. Az irodalomban közölt kísérletekkel kapcsolatban sem az aktiválási energiára, sem egyéb csapdaparaméterre nem találtunk konkrét adatokat.

A csapdaparaméterek más élelmiszeripari termékeknél történő vizsgálatát is szükségesnek tartjuk, mivel a TL-folyamatok energetikájára vonatkozó kvantitatív adatok ismerete fontos lehet a besugárzottság kimutatásával összefüggő gyakorlati problémák eredményes megoldásához.

IRODALOM

1. Adirovitch E.I. (1956) La formule de Becquerel et la loi élémentaire du décline de la luminescence des phosphores cristallins. J. Phys. Rad. 17, 705.

2. Ayscough P.B. (1967) Electron Spin Resonance in Chemistry. Methuen & Co Ltd, London.

3. Azorín J. (1986) Determination of thermoluminescence parameters from glow curves — I. A review. Nucl. Tracks, 11, 159-166.

4. Babella Gy., Novák Á., Jancsó J., Mike F. és Molnár Gy. (1987) Eljárás teljes tejfehérje-koncentrátumok előállítására. Országos Találmányi Hivatal, lajstromszám: 183 726.

5. Bacsó J. és Kis-Varga M. (1975) Si(Li) röntgenspektrométer fejlesztése és alkalmazása interdiszciplináris területeken. Fizikai Szemle 5, 168-174.

6. Balatoni M. és Ketting F. (1981) Tejipari kézikönyv. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.

7. Bögl K.W. and Heide L. (1991) Detection of irradiation by thermo- and chemiluminescence. In: Food Irradiation (ed. Thorne S.) Elsevier Applied Science, London and New York. 19-60.

8. Chen R. and Kirsh Y. (1981) Analysis of Thermally Stimulated Processes. Pergamon Press, Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt.

9. Desai T.S., Sane P.V. and Tatake V.G. (1977) On the origin of low temperature thermoluminescence in nucleic acid bases: excitation and emission spectral studies. Photochem. Photobiol. 26, 459-464.

10. Desrosiers M.F. and McLaughlin W. (1989) Examination of gamma-irradiated fruits and vegetables by electron spin resonance spectroscopy. Radiat. Phys. Chem. 34, 895-898.

11. Dodd N.J.F., Lea J.S. and Swallow A.J. (1988) ESR detection of irradiated food. Nature 334, 387.

12. Garlick G.F.J. and Gibson A.F. (1948) The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Proc. Phys. Soc. 60, 574.

13. Göksu H.Y., Regulla D.F., Hietel B. and Popp G. (1990) Thermoluminescent dust for identification of irradiated spices. Radiat. Prot. Dos. 34, 319-322.

14. Hackwood S. (1991) An introduction to the irradiation processing of foods. In: Food Irradiation (ed. Thorne S.) Elsevier Applied Science, London and New York. 1-18.

15. Halperin A. and Braner A.A. (1960) Evaluation of thermal activation energies from glow curves. Phys. Rev. 117, 408.

16. Heide L. und Bögl W. (1984) Die Messung der Thermolumineszenz — Ein neues Verfahren zur Identifizierung strahlenbehandelter Gewürze. Bericht des Institutes für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamtes (Neuherberg) ISH-Heft 58.

17. Hevesi I., Török M. és Gyémánt I. (1979) Anyagszerkezet III/2. Elektronállapotok szilárdtestben. JATE-jegyzet, Szeged.

18. Jablonski A. (1935) Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. Z. Phys. 94, 38.

19. Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee (1981) Wholesomeness of irradiated food. In: WHO Technical Report Series No. 659 (Geneva).

20. Kispéter J. and Horváth L. (1987) Some physical properties of powdered milk and lactalbumin. J. Non-Cryst. Solids 90, 661-664.

21. Kispéter J., Rózsa Zs., Kiss L. and Beczner J. (1988) The investigation of foodstuffs by thermoluminescence method. J. Food Physics (Publications of the University of Horticulture and Food Industry, Budapest) Vol. LII, 41-47.

22. Kispéter J., Horváth L.I. and Kiss L.I. (1992) Effect of ionizing γ-radiation on thermoluminescence and electron spin resonance intensities in milk protein concentrate powders. Food Structure 11, 165-170.

23. Kispéter J., Bacsó J., Horváth L.I., Kiss L.I. and Uzsonyi I. (1992) Effect of additional Fe and Se trace elements on the physical properties of milk protein concentrate powders. In: Proc. of 5. International Trace Element Symposium (ed. Pais I.) (Budapest) 189-202.

24. Kispéter J., Horváth L.I., Bajúsz-Kabók K., Kiss L.I. and Záhonyi-Racs P. (1993) Identification of radiation treatment of mineral-enriched milk protein concentrate by complex test protocols. A comparison of thermoluminescence, electron spin resonance and rheological investigations. Food Structure (in press).

25. Kispéter J. and Kiss L.I. (1993) The detection of irradiation in the case of protein-containing food-industrial products by thermoluminescence method. In: Proc. of XXIIIrd ESNA Annual Meeting (Halle), as a SozEp-Report (in press).

26. Kispéter J., Dékány I., Kiss L.I. and Marosi T. (1994) Investigation of the microstructure in milk protein concentrate powder by small-angle x-ray scattering and thermoluminescence methods. Food Structure (submitted).

27. Kiss L.I. and Kispéter J. (1994) High-temperature thermoluminescence in milk protein concentrate powder. Acta Alimentaria (submitted).

28. McKeever S.W.S., Rhodes J.F., Mathur V.K., Chen R., Brown M.D. and Bull R.K. (1985) Numerical solutions to the rate equations governing the simultaneous release of electrons and holes during thermoluminescence and isothermal decay. Phys. Rev. B 32, 3835-3843.

29. Nagy L.Gy. (1983) Radiokémia és izotóptechnika. Tankönyvkiadó, Budapest.

30. Nambi K.S.V. (1985) Scope of electron spin resonance in thermally stimulated luminescence studies and in chronological applications. Nucl. Tracks 10, 113-131.

31. Osvay M. és Bíró T. (1979) A termolumineszcencia dozimetriai lehetőségei a sugárzástechnikában. In: „A besugárzástechnika gyakorlati alkalmazásának lehetőségei a mezőgazdaságban és az élelmiszeriparban" c. szimpózium kiadványa (Budapest) 151-157.

32. Pake G.E. (1962) Paramagnetic Resonance. W.A. Benjamin Inc, New York.

33. Paulik F. and Erdey L. (1957) Derivative thermogravimetry. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 13, 15-37.

34. Raffi J., Stevenson M., Kent M., Thiéry J. and Belliardo J.-J. (1992) European intercomparison on ESR identification of irradiated foodstuffs. Int. J. Food Sci. technol. 27, 111-124.

35. Randall J.T. and Wilkins M.H.F. (1945) Phosphorescence and electron traps I. The study of trap distributions. Proc. Roy. Soc. (London) A184, 366.

36. Reichardt W. und Schüler E. (1984) Die quantitative Bestimmung des Proteingehaltes der Milch mittels Ultraviolettspektralphotometrie. 2. Mitt. Zur Eignung der Differenz der Absorbanzwerte bei 235 und 280 nm für die quantitative Milchproteinanalytik. Die Nahrung 28, 1019-1027.

37. Rockenbauer A. (1987) ESR-spektroszkópia. In: Molekulaspektroszkópia (szerk.: Kovács I. és Szőke J.) Akadémiai Kiadó, Budapest. 556-657.

38. Rosenthal I. (1992) Electromagnetic Radiations in Food Science. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - London - Paris - Tokyo - Hong Kong - Barcelona - Budapest.

39. Sanderson D.C.W. and Izatt J.A. (1987) Luminescence methods for determining applied dose in irradiated foods. In: Prospective Methods for Identifying Irradiated Foods (Manchester).

40. Sanderson D.C.W. (1990) Luminescence detection of irradiated foods. In: Food Irradiation and the Chemist (eds Johnston D.E. and Stevenson M.H.) Royal Society of Chemistry (Special Publication No. 86) (Cambridge) 25-56.

41. Stevenson M.H. and Gray R. (1990) Can ESR spectroscopy be used to detect irradiated food? In: Food Irradiation and the Chemist (eds Johnston D.E. and Stevenson M.H.) Royal Society of Chemistry (Special Publication No. 86) (Cambridge) 80-96.

42. Summary Report of the WHO Working Group (1988) In: Bericht des Institutes für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamtes (Neuherberg) (eds Bögl K.W., Regulla D.F. and Suess M.J.) ISH-Heft 125, 11-55.

43. Swallow A.J. (1991) Effects of irradiation on food proteins. In: Developments in food proteins - 7 (ed. Hudson B.J.F.) Elsevier Applied Science, London and New York. 195-229.

44. Szalay L. és Damjanovich S. (szerk.) (1983) Lumineszcencia a biológiában és az orvostudományban. Akadémiai Kiadó, Budapest. 218-232.

45. Szkanavi G.I. (1953) A dielektrikumok fizikája. Akadémiai Kiadó, Budapest. 259-277.

46. Wertz J.E. and Bolton J.R. (1972) Electron Spin Resonance. McGraw-Hill, New York.

47. Wintle A.G. (1985) On the analysis of complex thermoluminescent spectra. J. Lumin. 33, 333-334.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton köszönöm meg témavezetőmnek, *Dr. Kispéter József*nek, a fizika tudomány kandidátusának, tanszékvezető egyetemi docensnek, hogy lehetőséget teremtett és segítséget adott a téma kidolgozásához, továbbá, hogy tanácsaival segítette az értekezés elkészítését.

*Dr. Horváth László*nak, a fizika tudomány doktorának, az MTA SzBK Biofizika Intézetének tudományos tanácsadójának megköszönöm az ESR-spektroszkópia területén és az értekezés elkészítéséhez nyújtott támogatását, valamint az értekezés összeállításához adott segítségét.

*Dr. Hideg Éva*nak, a biológia tudomány kandidátusának, az MTA SzBK Növénybiológiai Intézet tudományos főmunkatársának megköszönöm a TL-görbék illesztését, valamint a TL-eredmények értékeléséhez és az értekezés elkészítéséhez nyújtott segítségét.

Kiss Gábor elektromérnöknek megköszönöm munkáját, amellyel lehetővé tette az alacsonyhőmérsékleti TL-vizsgálatok elvégzését.

Köszönetemet fejezem ki *Heves Csilla* számítástechnikai főmunkatársnak, *Dr. Dinya Lászlóné* műszaki ügyintézőnek és *Csányi Sándor* technikusnak a munkához és az értekezés elkészítéséhez nyújtott segítségért.

*Családom*nak szeretném megköszönni a támogatást és a munka elvégzéséhez biztosított hátteret.