



Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје  
Факултет за електротехника и информациски технологии



**РАЗВОЈ НА ПРОТОКОЛ ЗА ИСПИТУВАЊЕ НА ХРАНА  
ТРЕТИРАНА СО ЈОНИЗИРАЧКО ЗРАЧЕЊЕ КОЈА СОДРЖИ  
СИЛИКАТНИ МИНЕРАЛИ СО ПРИМЕНА НА МЕТОД  
НА ТЕРМОЛУМИНИСЦЕНЦИЈА**

**- Докторска дисертација -**

Кандидат:

м-р Ивана Сандева

индекс бр. 9/2014

Ментор:

проф. д-р Христина Спасевска

**Скопје, 2019**

**Ментор:**

проф. д-р Христина Спасевска

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје, Факултет за електротехника и информациски технологии

**Членови на Комисијата за одбрана на докторската дисертација:**

- проф. д-р Маргарита Гиновска, претседател  
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје, Факултет за електротехника и информациски технологии
- проф. д-р Христина Спасевска, ментор  
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје, Факултет за електротехника и информациски технологии
- проф. д-р Владимир Димчев, член  
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје, Факултет за електротехника и информациски технологии
- проф. д-р Живко Јанкулоски, член  
Универзитет „Св. Климент Охридски“ – Битола, Факултет за биотехнички науки
- вон. проф. д-р Иван Виденовиќ, член  
Универзитет во Белград, Факултет за физика

**Датум на одбрана:** 20.12.2019

**Датум на промоција:**

**Научна област:** Метрологија

*Посветено на моето семејство*

## Предговор

Овој докторски труд е изработен во Лабораторијата за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење при Факултетот за електротехника и информациски технологии во Скопје на опрема донирана од Меѓународната агенција за атомска енергија од Виена во рамките на проектот МАК5007 – „Проценка и можност за имплементација на техники за третирање на храната со јонизирачко зрачење“. Третирањето на примероците со јонизирачко зрачење е направено на Институтот за нуклеарни науки во Винча, Србија.

Би сакала да искажам благодарност до менторот д-р Христина Спасевска за поддршката во истражувањата коишто се дел од овој докторски труд, како и до сите членови на Комисијата за оцена и одбрана на докторската дисертација за корисните совети со коишто оваа докторска дисертација ја доби својата конечна форма.

Благодарност упатувам и до лабораториите со коишто се направени интеркомпаративните испитувања: Независната лабораторија за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење при Институтот за нуклеарна хемија и технологија во Варшава, Полска; лабораторијата во Eurofins Analytik GmbH, Хамбург, Германија; лабораторијата во AERIAL, Илкирх, Франција; и лабораторијата во Одделот за здравство и општествени работи при Канцеларијата за заштита на потрошувачи и контрола на храна во Арау, Швајцарија.

Најголемата благодарност ја упатувам до моето семејство и сите драги луѓе кои се со мене во сите радости и предизвици и на кои најмногу се должи секој мој успех.

Скопје, септември 2019

Ивана Сандева

## Содржина

Предговор.....	4
Список на слики.....	7
Список на табели.....	13
Стандарди за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење.....	17
Користени физички величини и термини.....	18
Апстракт.....	21
Abstract.....	23
1. Вовед.....	25
2. Теориски основи за структурата на минералите и заемодејството на материјата со јонизирачко зрачење и електромагнетно зрачење.....	40
2.1 Структура на минералите.....	40
2.2 Заемодејство на зрачењето со материјата.....	54
2.2.1 Заемодејство на електроните со материјата.....	56
2.2.2 Заемодејство на фотоните со материјата.....	57
3. Теориски основи на термолуминисценција.....	62
4. Протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со примена на метод на термолуминисценција.....	73
4.1 Инструменти и материјали.....	76
4.1.1 Читач на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција.....	76
4.2 Подготовка на примероците за испитување.....	85
4.3 Преносен систем за контрола на храна со оптички стимулирана луминисценција.....	87
4.4 Третирање на материјалите со јонизирачко зрачење.....	87

---

5. Мерења со стандардни материјали и примена на протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со метод на термолуминисценција .....	96
5.1 Примена на протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со метод на термолуминисценција при стандардни услови .....	96
5.2 Зависност на интензитетот на луминисценција од дозата .....	103
5.3 Интеркомпаративни испитувања .....	111
5.4 Испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење што содржи силикатни минерали при нестандардни услови .....	121
5.4.1 Стареење на примероците .....	121
5.4.2 Изложување на примероците на светлина за одреден временски период .....	122
5.4.3 Испитување на мешавини од материјал третиран со јонизирачко зрачење со нетретиран материјал .....	127
6. Заклучок .....	137
Користена литература .....	142
Список на објавени трудови поврзани со предметот на истражување .....	150

---

## Список на слики

<b>Слика 1.</b>	Шематски приказ на наједноставен модел на ковалентна врска. а) дефинирање на симболите од равенката б) сврзувачки и несврзувачки комбинации на атомските орбитали в) расцепување на атомското енергетско ниво на сврзувачки и несврзувачки состојби [26].....	41
<b>Слика 2.</b>	Шематски приказ на преминувањето на енергетските нивоа во енергетски зони во кристал.....	46
<b>Слика 3.</b>	Шематски приказ на структури на реален кристал со интринсични дефекти [23].....	48
<b>Слика 4.</b>	Шематски приказ на субституционален дивалентен катјон [23].....	51
<b>Слика 5.</b>	Шематски приказ на недостаток на алкален јон (лево); привлекување на јони коишто формираат комплекс (десно) [23].....	52
<b>Слика 6.</b>	Шематски приказ на пресек на кристал со гранична дислокација. Испрекинатата линија претставува јамка околу јадрото на дислокацијата, којашто почнува со атом А, а би завршила во атом В ако не постои дислокацијата. Векторот на Бургерс $b$ почнува во А и завршува во В. Истиот вектор на Бургерс се добива за произволна јамка што ја обиколува дислокацијата [26] .....	53
<b>Слика 7.</b>	Шематски приказ на продорност на електрони, гама зрачење и рендгенско зрачење [68] .....	55
<b>Слика 8.</b>	Шематски приказ на видовите заемдејство на зрачењето со материјата [69] .....	56
<b>Слика 9.</b>	Шематски приказ на веројатноста да настане одреден процес на заемдејство на фотоните со материјата во зависност од редниот број на материјалот и енергијата на упадните фотони [70] .....	59
<b>Слика 10.</b>	Шематски приказ на флуоресценција и фосфоресценција .....	62
<b>Слика 11.</b>	Луминисцентни појави .....	63

<b>Слика 12.</b>	Формирање на луминисцентна крива. На оската $y$ е претставен уделот на бројот на електрони што останале заробени во почетниот број на заробени електрони, па така оваа вредност почнува од 1, а завршува со 0 кога сите заробени електрони веќе се ослободени. На десната страна се гледа времето во коешто се случуваат овие настани. На оската $x$ се нанесени вредностите на температурата $T$ [71].....	65
<b>Слика 13.</b>	Пример за луминисцентна крива, којашто ја покажува зависноста на интензитетот на термолуминисценцијата $I$ од температурата $T$ [72].....	68
<b>Слика 14.</b>	Зависност помеѓу интензитетот на термолуминисценција $I$ , брановата должина на емитираната светлина $\lambda$ , и температурата на примерокот $T$ [73].....	69
<b>Слика 15.</b>	Шематски приказ на механизмот на процесот на термолуминисценција [74].....	70
<b>Слика 16.</b>	Шематски приказ на фотомултипликаторска цевка [75].....	72
<b>Слика 17.</b>	Шематски приказ на активностите во протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со примена на метод на термолуминисценција.....	74
<b>Слика 18.</b>	Читач на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 [76].....	76
<b>Слика 19.</b>	Шематски приказ на поставеноста на радиоактивниот извор во читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 [77].....	77
<b>Слика 20.</b>	Шематски приказ на основните делови на читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 [77].....	78
<b>Слика 21.</b>	Шематски приказ на единицата за загревање на примерокот на читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 .....	79
<b>Слика 22.</b>	Изглед на контролерот на системот [77].....	79



<b>Слика 23.</b>	Функционален приказ на софтверската алатка Sequence Editor.....	80
<b>Слика 24.</b>	Постапка за дефинирање на параметри на изворот на бета зрачење во Sequence Editor .....	82
<b>Слика 25.</b>	Дефинирање на потребните температурни интервали од луми- нисцентната крива [49].....	84
<b>Слика 26.</b>	Шематски приказ на постројка за третирање на храна со гама зрачење [78] .....	89
<b>Слика 27.</b>	Шематски приказ на постројка со генератор на електронски сноп за третирање храна со јонизирачко зрачење [79].....	91
<b>Слика 28.</b>	Блок-дијаграм на типичен акцелератор којшто се користи за третирање храна со јонизирачко зрачење [1] .....	92
<b>Слика 29.</b>	Скенирачки систем за добивање на рамномерен сноп [1] .....	93
<b>Слика 30.</b>	Радура – симбол со значење „Третирано со јонизирачко зрачење“ [80].....	94
<b>Слика 31.</b>	Луминисцентна крива за примерок од нетретиран кварц.....	97
<b>Слика 32.</b>	Луминисцентна крива за примерок од кварц третиран со извор на бета зрачење за време од 180 s.....	97
<b>Слика 33.</b>	Луминисцентна крива за примерок од песок третиран со вредност на дозата од 1 kGy.....	98
<b>Слика 34.</b>	Луминисцентна крива 1 за нетретиран примерок од црвен пипер .....	99
<b>Слика 35.</b>	Луминисцентна крива 2 за нетретиран примерок од црвен пипер .....	99
<b>Слика 36.</b>	Луминисцентна крива 1 за примерок од црвен пипер третиран со доза со вредност од 1 kGy .....	100
<b>Слика 37.</b>	Луминисцентна крива 2 за примерок од црвен пипер третиран со доза со вредност од 1 kGy .....	100
<b>Слика 38.</b>	Луминисцентна крива 1 за нетретиран примерок од коприва.....	101
<b>Слика 39.</b>	Луминисцентна крива 2 за нетретиран примерок од коприва.....	101
<b>Слика 40.</b>	Луминисцентна крива 1 за примерок од коприва третирана со доза со вредност од 1 kGy .....	102

- 
- Слика 41.** Луминисцентна крива 2 за примерок од коприва третирана со доза со вредност од 1 kGy ..... 102
- Слика 42.** Зависност на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, од големината на дозата  $D$  за примероците од црвен пипер (црвени точки), луцерка (сини точки) и женшен (зелени точки)..... 105
- Слика 43.** Зависност на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, од големината на дозата  $D$  за примероци од зелен чај (зелени точки), нане (сини точки), куркума (портокалови точки) и чај од мајчина душичка (виолетови точки) ..... 106
- Слика 44.** Луминисцентна крива за примерок од нетретиран кварц ..... 107
- Слика 45.** Луминисцентна крива за примерок од кварц по време од 60 s третман со извор на бета зрачење ..... 107
- Слика 46.** Луминисцентна крива за примерок од кварц по време од 120 s третман со извор на бета зрачење ..... 108
- Слика 47.** Луминисцентна крива за примерок од кварц по време од 180 s третман со извор на бета зрачење ..... 108
- Слика 48.** Регресиска анализа на резултатите добиени при интер-компаративни испитувања: термолуминисцентен однос  $TL_1/TL_2$  ..... 115
- Слика 49.** Намалување на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примерок од црвен пипер по изложување на природна светлина за време  $t$  ..... 123
- Слика 50.** Намалување на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примерок од црвен пипер по изложување на вештачка светлина за време  $t$  ..... 124
- Слика 51.** Намалување на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси,
-

за примерок од магнонос по изложување на вештачка светлина за време $t$ .....	124
<b>Слика 52.</b> Споредба на интензитетот на фотостимулирана луминисценција $\ln N$ , каде што $N$ претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примерок од црвен пипер при изложување на природна светлина (портокалови ознаки) и при изложување на вештачка светлина (сини ознаки), за време $t$ .....	124
<b>Слика 53.</b> Луминисцентна крива 1 за третиран примерок од кварц изложен на природна светлина за период од два месеца .....	125
<b>Слика 54.</b> Луминисцентна крива 1 за третиран примерок од црвен пипер изложен на природна светлина за период од четири месеца .....	126
<b>Слика 55.</b> Луминисцентна крива 2 за третиран примерок од црвен пипер изложен на природна светлина за период од четири месеца .....	126
<b>Слика 56.</b> Луминисцентна крива 1 за нетретиран примерок од кварц.....	128
<b>Слика 57.</b> Луминисцентна крива 2 за нетретиран примерок од кварц.....	128
<b>Слика 58.</b> Луминисцентна крива 1 за примерок од 10 % мешавина на третиран кварц во нетретиран .....	129
<b>Слика 59.</b> Луминисцентна крива 2 за примерок од 10 % мешавина на третиран кварц во нетретиран .....	129
<b>Слика 60.</b> Луминисцентна крива 1 за примерок од 5 % мешавина на третиран црвен пипер во нетретиран .....	131
<b>Слика 61.</b> Луминисцентна крива 2 за примерок од 5 % мешавина на третиран црвен пипер во нетретиран .....	131
<b>Слика 62.</b> Луминисцентна крива 1 за примерок од 15 % мешавина на третиран црвен пипер во нетретиран.....	131
<b>Слика 63.</b> Луминисцентна крива 2 за примерок од 15 % мешавина на третиран црвен пипер во нетретиран.....	132
<b>Слика 64.</b> Зависност на термолуминисцентниот однос $TL1/TL2$ од процентуалната застапеност на третиран примерок во нетретиран $u$ .....	133

- 
- Слика 65.** Зависност на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, од процентуалната застапеност на третиран примерок во нетретиран  $i$  за примероци од црвен пипер ..... 135
- Слика 66.** Споредба на резултатите добиени при испитување со методи на фотостимулирана луминисценција и термолуминисценција на примероци од мешавини на третиран црвен пипер во нетретиран: интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос  $TL1/TL2$  ..... 135

## Список на табели

- Табела 1.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, на примероци од храна третирана со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење изразена во единицата kGy..... 104
- Табела 2.** Вредности на стандардната девијација  $\sigma$  и стандардната грешка  $u$  на природниот логаритам од вкупниот број регистрирани импулси при мерењата со метод на фотостимулирана луминисценција за примероци третирани со три вредности на апсорбираната доза од 1 kGy, 5 kGy и 10 kGy. .... 105
- Табела 3.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примероци од црвен пипер и коприва третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење ..... 106
- Табела 4.** Карактеристики на луминисцентните криви добиени за примероци од кварц третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење при различно време  $t$ : прв максимум на термолуминисценција  $TL_1$ , втор максимум на термолуминисценција  $TL_2$ , трет максимум на термолуминисценција  $TL_3$ ..... 108
- Табела 5.** Термолуминисцентен однос  $TL_1/TL_2$  за примероци на коријандер третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење..... 109
- Табела 6.** Термолуминисцентен однос  $TL_1/TL_2$  за примероци од печурки третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење..... 110
- Табела 7.** Термолуминисцентен однос  $TL_1/TL_2$  за примероци од црвен пипер третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење..... 110

---

<b>Табела 8.</b>	Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци од коприва третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење.....	111
<b>Табела 9.</b>	Интензитет на фотостимулирана луминисценција $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 1 .....	113
<b>Табела 10.</b>	Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 1.....	113
<b>Табела 11.</b>	Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за првата група примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 2 .....	114
<b>Табела 12.</b>	Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за втората група примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 2 .....	114
<b>Табела 13.</b>	Интензитет на фотостимулирана луминисценција $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 1 .....	116
<b>Табела 14.</b>	Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 1.....	116
<b>Табела 15.</b>	Интензитет на фотостимулирана луминисценција $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 за првата група примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 3 .....	117
<b>Табела 16.</b>	Интензитет на фотостимулирана луминисценција $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 за втората група примероци	

---

третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 3 .....	117
<b>Табела 17.</b> Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероците испитани во Лабораторија 1.....	118
<b>Табела 18.</b> Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероците испитани во Лабораторија 4.....	119
<b>Табела 19.</b> Интензитет на фотостимулирана луминисценција $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 1.....	120
<b>Табела 20.</b> Интензитет на фотостимулирана луминисценција $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење $D$ , испитани во Лабораторија 5.....	120
<b>Табела 21.</b> Интензитет на фотостимулирана луминисценција $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 добиени со испитување на стареење на примероците.....	122
<b>Табела 22.</b> Карактеристики на луминисцентните криви на примероци од мешавини на третиран кварц со нетретиран: процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран $u$ , интензитет на термолуминисценција при снимање на двете луминисцентни криви (TL1, односно TL2) и температура на којашто се јавува максимумот на термолуминисценција при снимање на двете луминисцентни криви (T1, односно T2).....	130
<b>Табела 23.</b> Резултати од луминисцентна крива 1 на примероци од мешавини на третиран црвен пипер со нетретиран: процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран $u$ , интензитет на термолуминисценција TL1 и температура на којашто се јавува максимумот на термолуминисценција T1.....	132

- 
- Табела 24.** Резултати од мерењата со метод на термолуминисценција на примероци од мешавини на третиран црвен пипер со нетретиран: процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран  $u$  и термолуминисцентен однос  $TL_1/TL_2$  ..... 133
- Табела 25.** Резултати од мерењата со методот на фотостимулирана луминисценција на примероци од мешавини на третиран црвен пипер со нетретиран: процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран  $u$  и интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси ..... 134



## **Стандарди за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење**

- EN 1784 (Прехранбени производи – Детекција на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи масти – Гасна хроматографска анализа на јаглеводороди),
- EN 1785 (Прехранбени производи – Детекција на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи масти – Гас хроматографска/масена спектрометриска анализа на 2-алкилциклобутаноли),
- EN 1786 (Прехранбени производи – Детекција на храна третирана со јонизирачко зрачење со коски – Метод преку ESR спектроскопија),
- EN 1787 (Прехранбени производи – Детекција на храна третирана со јонизирачко зрачење со целулоза со ESR спектроскопија),
- EN 1788 (Прехранбени производи – Детекција на термолуминесценција на храна третирана со јонизирачко зрачење од која можат да се изолираат силикатни минерали),
- EN 13708 (Прехранбени производи – Откривање на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи кристален шеќер со ESR спектроскопија),
- EN 13751 (Прехранбени производи – Откривање на храна третирана со јонизирачко зрачење со користење на фотостимулирана луминисценција),
- EN 13783 (Прехранбени производи – Откривање на храна третирана со јонизирачко зрачење со помош на Директна Епифлуоросцентна Филтер Техника/ Вкупни аеробни микроорганизми (DEFT/APC) – Скрининг метод),
- EN 13784 (Прехранбени производи – ДНК Комет испитување за откривање на храна третирана со јонизирачко зрачење – Скрининг метод),
- EN 14569 (Прехранбени производи – Микробиолошко испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење користејќи LAL/GNB постапки).

## **Користени физички величини и термини**

### **Термолуминисценција (Thermoluminescence)**

Емисија на светлина што се создава при стимулација со топлина на цврст материјал како резултат на ослободување на складираната енергија во дефектите на материјалот.

### **Интензитет на термолуминисценција (Thermoluminescence intensity)**

Количество светлина што се детектира во даден температурен интервал при одредена стапка на загревање. Интегралниот интензитет на термолуминисценција над одреден температурен интервал се определува како број на регистрирани фотони или како количество електричество изразено во кулони. Во докторската дисертација е користена единицата (cts per 1,6 °C), односно број на регистрирани фотони за секое зголемување на температурата на примерокот од 1,6 °C.

### **Луминисцентна крива (Glow curve)**

Зависност на интензитетот на термолуминисценција TL од температурата  $T$ .

### **Луминисцентна крива 1 (Glow curve 1)**

Луминисцентна крива што се добива при испитување со метод на термолуминисценција по екстракција на минералите од примерокот.

### **Луминисцентна крива 2 (Glow curve 2)**

Луминисцентна крива што се добива при испитување со метод на термолуминисценција со примерок за којшто е добиена луминисцентна крива 1, по негово изложување на одредена вредност на дозата на јонизирачко зрачење со цел нормализација.

### **Термолуминисцентен однос (Thermoluminescence glow ratio)**

Однос на интегралните интензитети на термолуминисценција при добивање на луминисцентната крива 1 и луминисцентната крива 2, пресметан над одреден температурен интервал.

### **Минимално детектабилно ниво (Minimum detectable integrated thermo-luminescence – intensity level)**

Луминисцентната крива 1 плус три вредности на стандардната девијација над одреден температурен интервал.

### **Фон на читачот на термолуминисценција (Background of the thermo-luminescence reader)**

Измерен интегрален интензитет на термолуминисценција без примерок над целиот температурен интервал.

### **Фотостимулирана луминисценција (Photostimulated luminescence)**

Емисија на светлина при стимулација со светлина на материјал којшто претходно бил изложен на јонизирачко зрачење.

### **Скрининг метод на фотостимулирана луминисценција (Screening photo-stimulated luminescence)**

Запишување на сигналот од фотостимулираната луминисценција добиен од примерокот што се испитува, по негова претходна подготовка.

### **Калибриран метод на фотостимулирана луминисценција (Calibrated photo-stimulated luminescence)**

Запишување на сигналот од фотостимулираната луминисценција добиен од примерокот што се испитува, по применет скрининг метод, при што примерокот се

изложува на јонизирачко зрачење со позната вредност на дозата, а потоа повторно се испитува.

**Интензитет на фотостимулирана луминисценција (Photostimulated luminescence intensity)**

Количество светлина што се детектира за време на стимулацијата со светлина, во стапка на детектирани фотони.

**Долен и горен праг (Lower and upper threshold)**

Вредности на интензитетот на фотостимулираната луминисценција коишто се користат за класификација на примерокот како нетретиран или третиран со јонизирачко зрачење.

## Апстракт

Во докторската дисертација е развиен протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со примена на метод на термолуминисценција, согласно со европските и националните правила и стандарди. Потврдата на протоколот е направена со испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со примена на метод на термолуминисценција во стандардни и нестандардни услови, како и со компаративна анализа со испитувањата направени со методот на фотостимулирана луминисценција. Протоколот е развиен за брз и едноставен начин на испитување храна третирана со јонизирачко зрачење којшто воедно може да се примени и при нестандардни услови. За развојот на протоколот за испитување на храна која содржи минерали воспоставени се постапки за користење на методот на термолуминисценција, калибрација на апаратурата, дефинирање на параметри и испитување со стандардни материјали. Проверката и потврдата на протоколот се реализирани со негова примена при испитување на примероци од храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали.

Освен за добивање на доверлив метод за идентификација на храна третирана со јонизирачко зрачење, развиениот протокол се користи и за утврдување на зависноста на луминисцентниот сигнал од повеќе фактори, како што се: стареењето на примероците, изложувањето на примероците на светлина за одреден временски период, вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којшто се третирани и процентуалната застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавини со нетретиран материјал. Со утврдување на ефикасноста на протоколот при нестандардни услови се овозможува храната секогаш да биде точно идентификувана како третирана, односно нетретирана со јонизирачко зрачење. Со тоа се исполнуваат законските норми и се заштитуваат правата на потрошувачите и правата и обврските на производителите на храна.

Резултатите од развиениот протокол се споредени со резултатите од веќе воспоставен протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на фотостимулирана луминисценција. Точноста на протоколот е потврдена со интеркомпаративни испитувања со светски признати лаборатории. Резултатите од мерењата во сите фази на истражувањето што е дел од оваа докторска дисертација даваат точна идентификација на примероците како третирани, односно нетретирани со јонизирачко зрачење. Со примената на протоколот при нестандартни услови на испитување е утврдена зависноста на интензитетот на луминисценција од стареењето на примероците, нивното изложување на светлина, вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којшто тие се третирани и застапеноста на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавини со нетретиран материјал, при што е определен долниот праг на застапеност на третиран материјал којшто може да се идентификува. Овие резултати ги потврдуваат досегашните истражувања во областа, но претставуваат и надоградба на достигнувањата во поглед на едноставноста и ефикасноста на методот што се користи за испитување и утврдената зависност на интензитетот на луминисценција од повеќе фактори.

**Клучни зборови:** термолуминисценција, фотостимулирана луминисценција, силикатни минерали, храна третирана со јонизирачко зрачење

## **Abstract**

The doctoral thesis entitled "Development of a protocol for thermoluminescence detection of irradiated food containing silicate minerals" carried out investigations of irradiated food from which silicate minerals can be isolated by thermoluminescence in standard and special conditions and comparative analysis with tests performed by photostimulated luminescence. The protocol has been developed in accordance with European and national rules and standards. This protocol enables fast and simple way of detection of irradiated food and can also be used in nonstandard conditions.

In the process of development of the protocol for detection of irradiated food containing silicate minerals, procedures for the use of a thermoluminescence apparatus have been performed, as well as its calibration, definition of the measuring range and measurement with standard materials. The verification and validation of the protocol have been carried out by examining samples of irradiated food containing silicate minerals.

The results of the developed protocol are compared with the results of an already established protocol for detection of irradiated food by photostimulated luminescence.

In addition to the development of the protocol, an analysis of the luminescence signal dependence on several factors has been performed. These factors include: storage of samples for longer periods of time, exposure of samples to natural light for a certain period of time and artificial light at a certain illuminance for a certain period of time, absorbed dose value and the percentage of irradiated material in mixtures with unirradiated material. By confirmation of protocol efficiency in nonstandard conditions, proper identification of food is always enabled, thus fulfilling legal norms and protecting consumers' rights and producers' rights and obligations.

The accuracy of the procedure is confirmed by intercomparative analysis with world-renowned laboratories.

The results of the measurements in all phases of the research that are part of this doctoral thesis provide accurate identification of the samples as irradiated or unirradiated.

Application of this protocol in nonstandard conditions confirms the dependency of luminescence intensity on length of storage time, exposure of samples to light, absorbed dose value and percentage of irradiated material in mixtures. These results confirm previous studies in the field, but also upgrade and improve them in terms of simplicity and efficiency of the used method.

**Key words:** thermoluminescence, photostimulated luminescence, silicate minerals, irradiated food



## 1. Вовед

Процесот на третирање на храната со јонизирачко зрачење вклучува изложување на сурова или подготвена и пакувана храна на контролирано количество јонизирачко зрачење за одредено време. Енергијата на зрачењето предизвикува оштетување на генетскиот материјал на микроорганизмите што се присутни во храната, со што дел од нив се уништуваат, а дел остануваат неспособни за размножување [1-3].

Третирањето на храната со јонизирачко зрачење по правило укажува дека таа храна е безбедна за користење. Поради сè поголемата примена на оваа технологија на третирање на храната се јавува потребата за доверливи испитувања со цел да се утврди дали храната била третирана со јонизирачко зрачење. Со ова се исполнуваат барањата на европските директиви, се овозможува слобода на избор на потрошувачите дали тие ќе конзумираат храна третирана со јонизирачко зрачење и се заштитуваат производителите на храна кои секогаш треба да имаат сертификат за евентуалниот третман на храната со јонизирачко зрачење.

За утврдување дали некоја храна била третирана со јонизирачко зрачење развиени се повеќе методи. Не постои еден единствен метод со којшто може да се испитува секаков вид храна третирана со јонизирачко зрачење. За различни видови храна се користат различни методи. Идеален метод за испитување би требало да ја мери вредноста на некој специфичен параметар којшто се менува при третманот со јонизирачко зрачење и којшто е пропорционален на вредноста на дозата на јонизирачко зрачење. Тој не треба да биде зависен од преработката и складирањето на храната и од должината на временскиот период помеѓу третирањето на храната и нејзиното испитување. Методите коишто се користат за испитување на храната се базираат на регистрација на физички, хемиски или биолошки промени што настанале при процесот на третирање на храната, како што се: радиолита на липиди, модификација на аминокиселини, модификација на ДНК, модификација на јагленхидрати, формирање на слободни радикали, ослободување на водород, промени на микробиолошката флора итн. Според тоа, сите развиени методи за испитување на

---

храна третирана со јонизирачко зрачење може да се класифицираат во три групи: физички методи, хемиски методи и биолошки методи [4-7].

Во Европа, испитувањето храна третирана со јонизирачко зрачење се одвива според Европската легислатива L66/16-25 (1999), која ги опфаќа директивите 1999/2/ЕС и 1999/3/ЕС [8-9]. Во нашата држава, врз основа на член 8 став 1 од Законот за безбедност на храната и на производите и материјалите што доаѓаат во контакт со храната е донесен Правилник за посебните барања за безбедност на храната произведена со јонизирачко зрачење [10-11].

Физичките методи се базираат на регистрација на промена на физичките својства или регистрација на слободни радикали. За испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење се развиени следниве физички методи: мерење на импеданција, вискозиметрија, термичка анализа, нуклеарна магнетна резонанција, електрон-спинска резонанција, луминисценција (хемолуминисценција, термолуминисценција, фотостимулирана луминисценција). Со овие физички методи може да се испитуваат различни видови храна, како: компири, риба, шкампи, јајца, зачини, храна што содржи коски, целулоза, кристален шеќер, дехидрирана храна, тревки, смрзнато пилешко, пченично брашно, школки, свежо овошје и зеленчук, храна со минерални или бионеоргански остатоци.

Хемиските методи опфаќаат испитување на промени кај протеини, липиди, јаглехидрати, нуклеински киселини.

Биолошките методи служат за испитување на хистолошко-морфолошки карактеристики, промени во суцептибилноста на расипување предизвикано од бактерии, промени во микрофлората, промени кај инсектите [12].

Кој метод на испитување ќе се примени зависи од повеќе фактори, како што се: видот на храната што се испитува, вредноста на дозата на зрачењето што се користи, прецизноста што треба да се постигне, цената итн. Најчесто се применува комбинација од различни методи, при што брзата постапка се надополнува со уште една подоверлива постапка за да се потврдат резултатите, односно се преминува кон мултикомпонентна анализа, проследена со статистичка евалуација. Ваквата споредба ја зголемува доверливоста во добиените резултати. Доколку даден метод не дава добри резултати, или пак е потребно да се направи валидација на резултатите, се користи друг метод [13-19].

Јонизирачкото зрачење доведува до формирање на слободни радикали коишто може да ги променат врските помеѓу молекулите, да стапат во реакција и да формираат секундарни радикали или може да останат непроменети. Концентрацијата на слободни радикали зависи од природата на третираната храна, вредноста на дозата на зрачење и должината на временскиот период помеѓу третирањето на храната и испитувањето. Во тој случај за испитување се користат методите како што се електрон-спинска резонанција, лиолуминисценција (хемолуминисценција) и термолуминисценција.

Електрон-спинската резонансна спектроскопија може да се објасни со квантната теорија. Овој метод ги идентификува парамагнетните активни центри на слободните радикали што настануваат со третманот со јонизирачко зрачење на органски и неоргански молекулски комплекси коишто поседуваат транзитен метален јон. Кај слободните радикали и другите парамагнетни видови неспарените електрони остануваат заробени во различни типови на дефекти во кристалната решетка. Другите електрони може да бидат заробени од анјоните или од анјонските радикали во решетката коишто имаат неспарени парамагнетни електрони. Овие заробени електрони во присуство на магнетно поле ќе се подредат на тој начин што нивниот магнетен момент ќе биде или паралелен или антипаралелен на магнетното поле, што води до резонансна апсорпција на микробранов електромагнетен сноп во спектрометарот. Со електрон-спинска резонанција се добива стабилен сигнал којшто е зависен од вредноста на дозата на зрачење, но може да дојде до негово слабеење со текот на времето. Резултатите добиени од електрон-спинска резонанција зависат од природата на материјалот што се испитува и од количеството на вода во него. Електрон-спинска резонанција се применува кога се испитува храна што содржи целулоза, хидроксиапатит или кристален шеќер. Соодветни за испитување со електрон-спинска резонанција се коските, школките, семињата.

Лиолуминисценција се набљудува кога цврста материја што била изложена на јонизирачко зрачење се раствора или се доведува во контакт со некој растворувач, најчесто вода. Интензитетот на емитираната светлина се зголемува со зголемувањето на вредноста на дозата на зрачење, сè до постигнување на заситување. Лиолуминисценцијата се должи на добивањето на слободни радикали и на нивните понатамошни реакции. Формираните радикали може да бидат заробени во материјата долго време, особено при ниски температури. Во течна средина тие може да ослободат доволно

---

енергија за да настане емисија на светлина во кратkobрановото подрачје на видливата светлина.

Фотостимулираната луминисценција е брз и едноставен физички метод, што бара минимална подготовка на примероците, па најчесто тој е првиот метод којшто се користи за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење. Протоколот за испитување храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на фотостимулирана луминисценција е развиен во рамките на истражувањето од магистерскиот труд [20-22].

Во случај кога не е можно да се направи идентификација со помош на методот на фотостимулирана луминисценција се користат други методи, меѓу кои е и термолуминисценцијата. Термолуминисценцијата е посложен физички метод, што бара подолго време, како за подготовка на примероците, така и за нивно испитување. Со овој метод може да се направи идентификација на примероците во случај кога тоа не е можно со методот на фотостимулирана луминисценција, а претставува и метод за валидација на резултатите добиени со методот на фотостимулирана луминисценција. Со методот на термолуминисценција се испитува храна што содржи силикатни минерали, коишто покажуваат изразена и стабилна термолуминисценција по третманот со јонизирачко зрачење. Овие луминисцентни методи се применливи на различни видови храна и даваат прецизна идентификација на примероците, на што укажува и фактот дека тие се најмногу користени за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење.

Термолуминисценција е појава на емисија на светлина од цврсти тела коишто биле изложени на јонизирачко зрачење. Јонизирачкото зрачење предава енергија на електроните од структурата на материјалот, при што тие поминуваат во повисока енергетска состојба. Кај методот на термолуминисценција, топлината претставува само средство за стимулација на испитуваниот материјал, а не и средство што ја поттикнува екситацијата. Екситацијата може да биде поттикнувана само од фотони или честички коишто имаат многу поголема енергија, како што се алфа, бета, гама, ултравиолетово или рендгенско зрачење [4, 23-24].

За да се објасни проблемот со појавата на термолуминисценција кај примероци од храна што содржи силикатни минерали, потребно е да се разгледаат промените што настануваат кај минералите при нивното заемодејство со јонизирачкото зрачење,

како и одговорот што тие го даваат на стимулацијата со топлина. Со ова се навлегува во теоријата на структурата на цврстите тела [23-28].

Минералите присутни во различните видови храна се покажале како погодни за испитување со методот на термолуминисценција. Стандардот EN 1788, според којшто се одвива испитувањето на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на термолуминисценција, се однесува само за храна којашто содржи силикатни минерали кои може да се изолираат од храната. Се покажало дека може да се испитува храна којашто е контаминирана со прав и песок, кои потоа се изолираат од храната и се подложени на испитување со метод на термолуминисценција [6].

Термолуминисценцијата како метод за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење се развива во 80-тите и 90-тите години на 20-тиот век, откако е утврдено дека изложеноста на јонизирачко зрачење на минералите присутни во храната може да се регистрира со нивна стимулација со топлина [6]. Овој метод најпрвин е ограничен на испитување на суви растенија, зачини, нивни мешавини и ракчиња. Подоцна се правени дополнителни испитувања за да се утврди дали тој може да се примени на други видови храна од којашто може да се изолираат силикатни минерали, како, на пример, компири, свежо овошје, свеж зеленчук и школки. Резултатите покажале дека термолуминисценцијата како метод за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење може да се примени и на останатите видови храна од којашто може да се изолираат силикатни минерали. По развојот на овој метод за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење, направени се бројни истражувања со различни видови храна [29-48].

Со секој минерал се добива карактеристична луминисцентна крива, што ја претставува зависноста на интензитетот на термолуминисценција од температурата на којашто е изложен примерокот при испитувањето. Дури и примероци од ист вид храна, но со различно потекло, појавуваат разлики во луминисцентната крива поради различниот минерален состав и различните карактеристики на околината од којашто тие потекнуваат. Од тие причини, при испитувањето на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на термолуминисценција не се користи референтен материјал, туку се прави нормализација на мерењето.

---

Идентификацијата на примероците од храна третирана со јонизирачко зрачење со термолуминисценција се прави врз основа на две постапки. Препорачаниот температурен интервал за евалуација е 150 – 250 °C [49].

Според првата постапка, кај примероците што биле третирани со јонизирачко зрачење се јавува максимален интензитет на термолуминисценција во препорачаниот температурен интервал за евалуација, додека кај примероците коишто биле изложени само на природната радиоактивност се јавува максимален интензитет на термолуминисценција за вредности на температурата поголеми од 300 °C.

Втората постапка вклучува изложување на примерокот на јонизирачко зрачење со вредност на дозата од 1 kGy и негово повторно испитување. Термолуминисцентниот однос, што претставува однос на интегралните интензитети на термолуминисценција при добивање на луминисцентната крива 1 и луминисцентната крива 2, пресметан над препорачаниот температурен интервал за евалуација, вообичаено е поголем од 0,1 за примероци коишто биле третирани со јонизирачко зрачење, а помал од 0,1 за примероци коишто не биле третирани. Добивањето на втората луминисцентна крива е неопходно за нормализација на резултатите, од причини што храната содржи различни видови минерали, на пример кварц или фелдспат, па не може да се направи единствен процес на калибрација, односно неопходна е споредба на две луминисцентни криви добиени од еден ист примерок. Фелдспатот почесто е присутен кај зеленчукот, додека пак кварцот во морската храна. Интензитетот на луминисценција зависи и од количината на изолирани минерали, па со добивањето на двете луминисцентни криви се избегнува потребата за мерење на масата на испитуваните примероци и пресметување на интензитет на луминисценција на единица маса.

Од примероци коишто биле третирани со мали вредности на дозата на јонизирачко зрачење и од примероци коишто не биле третирани се добива многу слична луминисцентна крива 2, па потребно е внимателно да се врши нивна идентификација.

Покажано е дека видот на јонизирачкото зрачење со коешто биле третирани испитуваните примероци не влијае на нивната точна идентификација, иако е можно да се појават разлики во формата на луминисцентните криви [6]. Механичката обработка на храната може да има влијание на добиените резултати, од причини што

доаѓа до промена на луминисцентните карактеристики на кварцот и фелдспатот [5]. Присуството на готварска сол во обработената храна исто така може да влијае на добивање погрешна идентификација на примероците испитувани со методот на фотостимулирана луминисценција [50]. Вообичаено, фелдспатот е почувствителен на термолуминисценција од кварцот.

Точната идентификација на испитуваните примероци зависи од повеќе фактори, како што се нивното стареење, изложувањето на природна или вештачка светлина, вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којашто се третирани, процентуалната застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавини со нетретиран материјал, потеклото на материјалите, начинот на формирање на минералите во храната, различните видови на кристални структури и дефекти во нив, различните оптички филтри коишто се користат при испитувањето, стапката на загревање на примероците итн.

Во насока на утврдување на овие зависимости, направени се повеќе истражувања. Резултатите од истражувањата покажуваат дека примероците коишто биле третирани со јонизирачко зрачење и складирани на подолг временски период, можат точно да се идентификуваат како третирани со методите на фотостимулирана луминисценција и термолуминисценција. Постои благо намалување на интензитетот на луминисценција при складирање за подолг временски период, но сепак третманот со јонизирачко зрачење може да се открие [51-53].

Забележано е дека светлината има влијание врз ослабувањето на луминисцентната светлина што се добива при испитување со методот на фотостимулирана луминисценција, од причини што таа го стимулира примерокот и доаѓа до појава на луминисценција пред да се направи испитувањето. Исто така, забележано е дека природната светлина има поголемо влијание врз ослабувањето на интензитетот на луминисценција отколку вештачката светлина. Кога станува збор за методот на термолуминисценција, светлината не игра голема улога во промената на интензитетот на термолуминисценција [54-56].

Причината за да дојде до појава на фотостимулирана луминисценција или термолуминисценција е претходниот третман на примероците со јонизирачко зрачење. Колку што е поголема вредноста на дозата на јонизирачкото зрачење, толку поголема е енергијата што се предава на примерокот, па поголем дел од електроните

---

во структурата на материјата ќе преминат во повисока енергетска состојба. Според тоа, при стимулирање на примерокот со светлина со одредена бранова должина или со загревање на одредена вредност на температурата, поголем дел од овие електрони ќе се вратат во основната енергетска состојба, а тоа ќе резултира со добивање на луминисценција со поголем интензитет. На овој начин може да се направи проценка на дозата на јонизирачко зрачење со којашто примероците биле третирани. Сепак, поради големите разлики што се јавуваат кај примероци од ист или различен вид храна, не може да се направи проценка на дозата без да се направи претходна калибрација со испитуваниот примерок третиран со различни вредности на дозата на јонизирачкото зрачење [57-59].

Кога се работи за мешавини од материјал третиран со јонизирачко зрачење со материјал којшто не бил третиран, добиени се добри резултати во однос на малата процентуална застапеност на третиран материјал којшто може да се идентификува. Третманот со јонизирачко зрачење е тешко да се прикрие, со оглед на тоа што и при мала застапеност на третиран материјал во мешавина со материјал којшто не бил третиран се добива доволно голем интензитет на луминисценција којшто може да се регистрира [60-66]. Во истражувањата од овој докторски труд се испитани примероци од кварц третиран со јонизирачко зрачење во мешавини со нетретиран кварц, како и примероци од црвен пипер третиран со јонизирачко зрачење во мешавини со нетретиран црвен пипер. На овој начин е утврдена најмалата количина на третиран материјал во мешавина со нетретиран којшто може да се идентификува. Испитаните примероци од црвен пипер се добиени со мешање на суров материјал, а потоа се екстрахирани минералите, со што се зголемува доверливоста во резултатите. Ова испитување е направено со методите на термолуминисценција и фотостимулирана луминисценција. Добиените резултати покажуваат добра меѓусебна согласност, а утврдениот праг на процентуална застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавина од материјал што не бил третиран има многу мала вредност.

Предмет на истражување во оваа докторска дисертација е развој на протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење што содржи силикатни минерали со примена на метод на термолуминисценција во стандардни и нестандартни услови и компаративна анализа со испитувањата направени со методот на фотостимулирана луминисценција. За да се развие протокол за испитување на



храна која содржи минерали, потребно е да се воспостават постапки за користење на методот на термолуминисценција, калибрација на апаратурата и дефинирање на мерниот опсег, испитување со стандардни материјали, како што се кварцот третиран со позната вредност на дозата на јонизирачко зрачење и нетретираниот кварц. Проверката и потврдата на протоколот се реализирани со негова примена при испитување примероци од храна третирана со јонизирачко зрачење што содржи силикатни минерали.

По развојот на протоколот е спроведена анализа на зависноста на добиените резултати за карактеризација на примероците од повеќе фактори, како што се: нивното стареење, изложувањето на природна светлина за одреден временски период и вештачка светлина при одредена осветленост за одреден временски период, вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којашто се третирани и процентуалната застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавини со нетретиран материјал.

Исто така, направена е и компаративна анализа со веќе воспоставен протокол за испитување храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на фотостимулирана луминисценција.

На почетокот од докторскиот труд е даден апстракт на македонски и на англиски јазик.

Првата глава е воведна и опфаќа преглед на досегашните достигнувања од областа на испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со физички методи.

Во втората глава се дадени теориските основи за структурата на минералите и заемодејството на материјата со јонизирачко зрачење и електромагнетно зрачење.

Законите поврзани со појавата на термолуминисценција и фазите на термолуминисценција се дадени во третата глава.

Во четвртата глава се дефинираат посебните делови од протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на термолуминисценција и сите од нив поодделно се разгледуваат и се објаснуваат. Опишани се експерименталните основи на истражувањето и начинот на примена на протоколот преку разгледување на видовите материјали и инструменти, начинот на третирање на користените материјали, подготовката на примероците за испитување.

---

Во петтата глава се прикажани експерименталните резултати од потврдата на протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на термолуминисценција. Исто така, дадени се резултатите и од направените интеркомпаративни испитувања. Врз основа на развиениот протокол направено е испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење што содржи силикатни минерали при дадени нестандартни услови, како што се: мешавини од материјал третиран со јонизирачко зрачење со нетретиран материјал, стареење на примероците и нивно изложување на природна или вештачка светлина при одредена осветленост за одреден временски период.

Во заклучокот се сумирани анализите од добиените резултати и постигнатите цели.

Како додаток во оваа докторска дисертација се дадени список на литература и други извори, список на слики, список на табели, список на стандарди и список на користени физички величини и термини.

Главните цели на истражувањето во докторската дисертација што овозможуваат развој на протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со методот на термолуминисценција се следниве:

- Дефинирање на мерниот опсег за карактеризација на примероци од храна третирана со јонизирачко зрачење што содржи силикатни минерали;
- Дефинирање стандардни постапки за калибрација на апаратурата за термолуминисценција којашто се користи при мерењата;
- Определување на зависноста на луминисцентниот сигнал од стареењето на примероците;
- Определување на зависноста на луминисцентниот сигнал од изложувањето на примероците на природна светлина за одреден временски период;
- Определување на зависноста на луминисцентниот сигнал од изложувањето на примероците на вештачка светлина при одредена осветленост за одреден временски период;
- Развивање протокол за квалитативна проценка на вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којашто бил третиран испитуваниот примерок;

- Определување на прагот на процентуална застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавина од материјал што не бил третиран.

Испитувањата се направени со помош на две постапки:

- определување на положбата на максимумот од луминисцентната крива на температурната оска;
- определување на односот помеѓу интензитетот на термолуминисценција при првото испитување по екстракцијата на минерали и интензитетот на термолуминисценција при испитувањето направено по изложување на примерокот на јонизирачко зрачење со вредност на дозата од 1 kGy, односно со нормализација на првото мерење.

Поради можноста да се нормализира првото мерење, со методот на термолуминисценција не е потребен референтен материјал за евалуација на резултатите.

Во истражувањето од докторската дисертација се поставува следната главна хипотеза:

Силикатните минерали имаат различен одговор на оптичка и топлинска стимулација во зависност од нивната претходна изложеност на јонизирачко зрачење. Ова својство на силикатните минерали може да се искористи за регистрација на третман со јонизирачко зрачење на материјали што содржат силикатни минерали, вклучувајќи и одредени видови храна.

Оваа хипотеза се базира на следниве поодделни хипотези:

- Електронската структура на силикатните минерали се менува со нивната изложеност на јонизирачко зрачење. Јонизирачкото зрачење предава определено количество енергија на електроните, при што тие поминуваат во повисока енергетска состојба.
- Кај силикатните минерали постојат дефекти во нивната кристална структура, како што се недостаток или вишок на атоми, неправилности во распоредот на атомите, примеси од други елементи итн. Овие дефекти се причина за појава на дополнителни енергетски нивоа во коишто може да се најдат електроните. Електроните под дејство на јонизирачко зрачење

---

добиваат определено количество енергија и може да преминат во овие енергетски нивоа. Во ваква метастабилна состојба електроните може да останат долго време, доколку на нив не се дејствува со некаква енергетска стимулација којашто ќе им даде дополнително количество енергија.

- Со изложеност на оптичка или топлинска стимулација, електроните што се наоѓаат во метастабилна состојба апсорбираат дополнително количество енергија, при што преминуваат во возбудена состојба. Оваа возбудена состојба е нестабилна, а веројатноста електроните да се вратат во метастабилна состојба е занемарливо мала во однос на веројатноста тие да се вратат во основна енергетска состојба. Ова резултира со емитирање на електромагнетно зрачење од видливото и ултравиолетовото подрачје на електромагнетниот спектар.
- Емисијата на фотони од силикатни минерали што се добиени со екстракција од храна по топлинска или оптичка стимулација укажува на претходен третман на храната со јонизирачко зрачење.
- Ако светлината претставува стимулација за појава на луминисценција, тогаш кај примероците изложени на природна или вештачка светлина при испитувањето ќе се регистрира луминисценција со помал интензитет.
- Колку што е поголема вредноста на дозата на јонизирачко зрачење, толку поголема е вредноста на енергијата што се предава на силикатниот минерал. Тоа резултира со појава на луминисценција со поголем интензитет.
- Доволна количина од материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавина со нетретиран материјал може да укаже на третман со јонизирачко зрачење.

Научниот метод што е применет во оваа докторска дисертација се состои од: дефинирање на проблем, преглед на досегашни истражувања и достигнувања, поставување хипотези, спроведување експеримент, проверка на експериментот, анализа и интерпретација на добиените резултати, носење заклучок, воспоставување постапки, развој на протоколи, промена на параметри коишто би имале влијание на резултатите, проценка, компаративна анализа, верификација.

На почетокот од истражувањето е направен детален преглед на досегашните истражувања и достигнувања од областа на примена на луминисцентни методи за

испитување на материјали и примената на овие методи за испитување на храна која содржи минерали.

Потоа е направен експеримент за проверка на поставените хипотези. Со оглед на тоа што станува збор за користење на нова апаратура за термолуминисценција, направена е нејзина калибрација. Развиен е протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на термолуминисценција. Развиениот протокол е проверен и потврден со испитување на стандардни материјали, како што се кварцот третиран со позната вредност на дозата на јонизирачко зрачење и нетретираниот кварц. Постапките на испитување се повторени со примероци од храна што содржи силикатни минерали, при што е направена анализа и интерпретација на добиените резултати.

Во понатамошниот тек од истражувањето направени се испитување и анализа на резултатите што се добиваат при промена на параметрите што влијаат на резултатите од мерењата, како што се: стареење на примероците, изложување на примероците на природна светлина за одреден временски период и изложување на примероците на вештачка светлина при одредена осветленост за одреден временски период, третирање на примероците со различна вредност на дозата на јонизирачко зрачење и промена на процентот на застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавина со нетретиран материјал.

Со овие испитувања е утврдена зависноста на интензитетот на луминисценција од должината на временскиот период на изложување на примероците на природна светлина или на вештачка светлина при одредена вредност на осветленоста. Направена е и проценка на вредноста на дозата со којашто биле третирани испитуваните примероци. Потоа е определена зависноста на интензитетот на луминисценција од процентот на застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавина со нетретиран материјал.

За потврда и проверка на протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со методот на термолуминисценција е направена анализа на резултатите добиени со интеркомпаративни испитувања на исти примероци од храна третирана со јонизирачко зрачење со други лаборатории што работат со стандардни методи.

---

Главниот придонес на оваа докторска дисертација е развојот на нов протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со методот на термолуминисценција. Можноста за примена на протоколот во нестандардни услови овозможува секогаш точна идентификација на испитуваната храна. Со тоа се исполнуваат воспоставените законски норми.

Третирањето на храната со јонизирачко зрачење претставува технологија за уништување на штетните микроорганизми. Со сè поголемото унапредување и развој на овој метод и со комерцијализацијата на целата технологија што вклучува третирање на храната со јонизирачко зрачење, трговијата со оваа храна, регулативата во примената на оваа технологија, се создава потребата за воведување на стандардни, а со тоа и доверливи испитувања со цел да се утврди дали храната била третирана со јонизирачко зрачење.

Испитувањата во рамките на докторскиот труд се направени со софистицирана апаратура која, согласно со стандардите, треба да биде калибрирана и истовремено да се подготват протоколи за испитување на примероците што ќе овозможат доверливост на резултатите од испитувањето.

Со истражувањата од докторскиот труд се дава научен придонес во анализа на зависноста на луминисцентниот сигнал од вредноста на дозата на јонизирачко зрачење на кое биле изложени испитуваните примероци, со што е воспоставена постапка за квалитативна проценка на вредноста на дозата со којашто бил третиран испитуваниот примерок. Исто така, дефинирана е зависноста на луминисцентниот сигнал од стареењето на примероците, како и од изложувањето на примероците на природна светлина за одреден временски период и на вештачка светлина при одредена осветленост за одреден временски период.

Развојот на нов протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали претставува научна надградба и дополнување со нов метод, термолуминисценција, на магистерскиот труд со наслов „Примена на фотостимулирана луминисценција за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење“, каде што веќе е развиен протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на фотостимулирана луминисценција. Со развојот на овие два протоколи коишто вклучуваат физички методи се постигнува

целосна идентификација на храната третирана со јонизирачко зрачење што содржи силикатни минерали.

Освен развој на стандардизирани постапки, воспоставена е и постапка за определување процент на застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавина со нетретиран материјал, како и постапка за проценка на вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којашто бил третиран испитуваниот примерок.

Развиениот протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи минерали со методот на термолуминисценција и добиените резултати од компаративната анализа со двата метода, термолуминисценција и фотостимулирана луминисценција, во стандардни и нестандардни услови ќе може да се применат при воспоставување на нова лабораторија за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење. Протоколите и постапките се детални, концизни и разбирливи и може да се применат во услови кога се достапни само соодветна апаратура и стандардни материјали. Воспоставените постапки ги опфаќаат сите чекори од процесот на испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со физички методи, почнувајќи од дефинирање на мерниот опсег, калибрација на апаратурата, проверка со стандардни материјали, па сè до мерење со дадени примероци и толкување и анализа на резултати.

## 2. Теориски основи за структурата на минералите и заемодејството на материјата со јонизирачко зрачење и електромагнетно зрачење

### 2.1 Структура на минералите

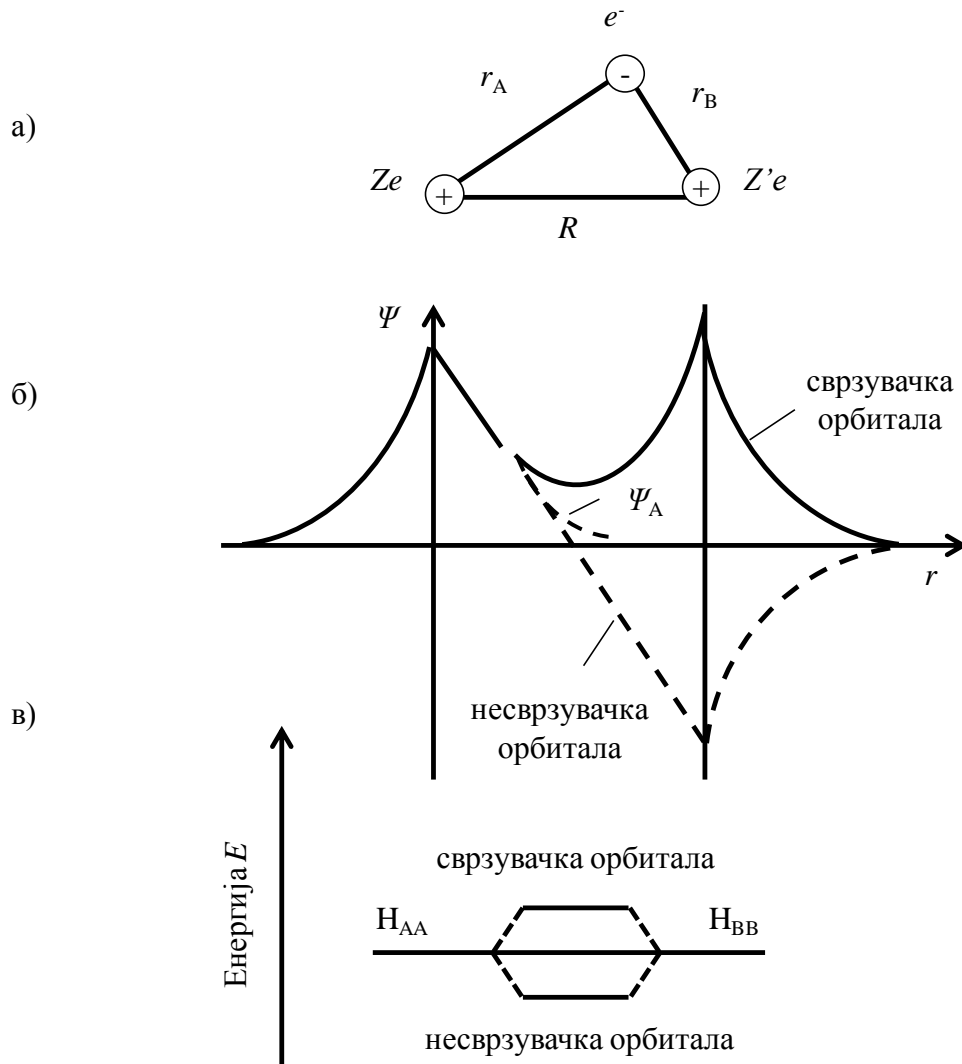
Внатрешната градба на кристалите е составена од идентични структурни единици (атоми, јони, молекули или нивни комплекси) коишто периодично правилно се повторуваат во трите просторни правци. Ваквата структура се опишува со трансляциони или Бравеови решетки. Хомологните точки во ваквите решетки, наречени јазли, се претставени со векторите  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  и  $\vec{a}_3$ :

$$R_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (1)$$

каде што  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  се цели броеви, а  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  и  $\vec{a}_3$  се некопланарни вектори наречени елементарни трансляции или основни периоди. Зависно од должините на векторите и од аглиите што тие ги зафаќаат, се добиваат решетки со различни облици. Кај тридимензионалните кристални решетки постојат седум различни облици, односно седум различни кристалографски системи (сингонии): триклинска, моноклинска, ромбска, тетрааголна, тригонална, хексагонална и кубна сингонија. Дополнително со центрирање може да се добијат сите останати облици на тридимензионални решетки, коишто главно се делат во четири групи: примитивна, базно-центрирана, просторно-центрирана и странично-центрирана решетка [67].

Кај ковалентната врска во цврстите тела од најголема важност е заемодејството помеѓу најблиските соседни атоми. Од тие причини, голем број важни својства на цврстите тела во коишто се јавува ковалентната врска може да се објаснат со квантната хемија на молекулите. Како наједноставен модел може да се земе двоатомна молекула со еден електрон. Хамилтонијанот  $H$  за оваа молекула ја содржи кинетичката енергија на електронот и Кулоновото заемодејство. Шематскиот приказ на наједноставниот модел на ковалентна врска е даден на Слика 1.





**Слика 1.** Шематски приказ на наједноставен модел на ковалентна врска. а) дефинирање на символите од равенката б) сврзувачки и несврзувачки комбинации на атомските орбитали в) расцепување на атомското енергетско ниво на сврзувачки и несврзувачки состојби [26]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (2)$$

каде што  $H$  го претставува хамилтонијанот на молекулата,  $\hbar$  е редуцирана Планкова константа,  $Z$  е атомскиот број на елементот,  $e$  е елементарниот електричен полнеж,  $m$  е масата на електронот,  $R$  е растојанието помеѓу два соседни атома во молекулата и  $\epsilon_0$  е диелектрична константа на вакуумот.

Соодветната молекуларна орбитала  $\psi_{mo}$  за електронот ќе биде решение на Шредингеровата равенка:

$$H\psi_{mo} = E\psi_{mo}, \quad (3)$$

каде што  $E$  е енергијата на електронот.

Дури и во ваков едноставен случај потребно е да се направат некои апроксимации, па за можната вредност на енергијата на основното ниво се добива:

$$E' = \frac{\int \psi^* H \psi dr}{\int \psi^* \psi dr}. \quad (4)$$

Приближното решение  $\psi$  може да се земе дека е еднакво на линеарна комбинација од состојбите на двата одделни атома:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B, \quad (5)$$

каде што брановите функции и нивните коефициенти се реални.

Може да се покаже дека секоја пробна функција како што е  $\psi$  секогаш води до енергија  $E'$  којашто е поголема од вистинската енергија  $E$ . Најдобрите решенија на коефициентите  $c_A$  и  $c_B$  се тие коишто водат до минимална вредност на  $E'$ .

Со дефинирање на  $S$ ,  $H_{AA}$  и  $H_{AB}$  како:

$$S = \int \psi_A \psi_B dr, \quad (6)$$

$$H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A dr, \quad (7)$$

$$H_{AB} = \int \psi_A H \psi_B dr, \quad (8)$$

се добива следниот израз за  $E'$ :

$$E' = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}. \quad (9)$$

За минималната вредност е потребно:

$$\frac{\partial E'}{\partial c_A} = \frac{\partial E'}{\partial c_B} = 0. \quad (10)$$

Со ова се добиваат следните секуларни равенки:

$$c_A (H_{AA} - E') + c_B (H_{AB} - E' S) = 0, \quad (11)$$

$$c_A(H_{AB} - E'S) + c_B(H_{BB} - E') = 0. \quad (12)$$

За решението се добива:

$$(H_{AA} - E')(H_{BB} - E') - (H_{AB} - E'S)^2 = 0. \quad (13)$$

За поедноставување на проблемот, се разгледува молекула со две идентични јадра, за коишто важи:

$$H_{AA} = H_{BB}. \quad (14)$$

На овој начин се добиваат две нови молекуларни орбитали со енергии:

$$E_{\pm} \leq E'_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S}. \quad (15)$$

Кога две јадра се бесконечно далеку имаме:

$$S = 0, \quad (16)$$

додека пак кога положбата на јадрата се совпаѓа:

$$S = 1. \quad (17)$$

Просторното препокривање на  $\psi_A$  и  $\psi_B$  води до расцепување на првобитното енергетско ниво:

$$H_{AA} = H_{BB}, \quad (18)$$

на повисоко и пониско молекуларно енергетско ниво. Молекуларната орбитала што одговара на повисокото енергетско ниво се нарекува несврзувачка, а другата се нарекува сврзувачка. Во молекулата електронот ја зафаќа пониската сврзувачка орбитала, со што доаѓа до намалување на вкупната енергија што одговара на енергијата на сврзување на ковалентната врска.

Од погоре кажаното може да се заклучи дека во ковалентна врска може да учествуваат само единечни делумно пополнети атомски орбитали, односно орбитали со помалку од два електрона.

За двоатомните молекули сврзувачката молекуларна орбитала содржи дополнителна комбинација на  $\psi_A$  и  $\psi_B$ , односно:

$$\psi_{mo} = \psi_A + \psi_B, \quad (19)$$

со што за идентични јадра:

$$c_A = c_B. \quad (20)$$

Ова води до зголемување на густината на полнежот помеѓу јадрата. Несврзувачката комбинација  $\psi_{mo} = \psi_A - \psi_B$  пак доведува до намалување на густината на полнежот.

Оттука може да се види дека просторното преклопување на брановите функции е одговорно за хемиската врска и за зголемувањето на енергијата на сврзувачките орбитали, а со тоа и на енергијата на сврзување. Кај одредени атомски орбитали ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  итн.) постојат ориентации коишто преферираат преклопување и други коишто не преферираат. Ова е причината за тетраедалната координација кај кристалот на силициум, кај којшто секој атом на силициум се наоѓа во центарот на еден тетраедар, а во темињата се наоѓаат четири кислородни атоми коишто се ковалентно врзани со атомот на силициум. Секој кислороден атом е заеднички за два соседни тетраедри. Со ова се постигнува и целосно заситување на ковалентната врска, а тоа е можно за елементите од четвртата група: C, Si, Ge и  $\alpha$ -Sn. Типична вредност на енергијата на сврзување за чисто ковалентната врска кај силициумот изнесува 4,64 eV на атом (448 kJ/mol).

Кај изолиран атом електроните во електронската обвивка ги зафаќаат орбиталите коишто им овозможуваат движење без да се јави загуба на енергија. Поради тоа што само два електрона со спротивен спин може да се најдат во иста орбитала, по пополнувањето на една орбитала, електроните ги пополнуваат орбиталите коишто се на поголемо растојание од јадрото.

Причината за формирање на кристална структура кај цврстите тела е условот за постигнување на рамнотежна состојба, односно состојба со минимална енергија, што кај цврсти тела составени од голем број идентични атоми се постигнува кога секој атом се наоѓа во нему идентична околина. На тој начин се формираат тридимензионални периодични структури, односно кристални решетки. Во случај кога во цврстите тела има повеќе видови атоми, тогаш во кристалната структура се јавуваат идентични атомски единици. Кај нив се јавува преклопување на надворешните електронски слоеви што предизвикува формирање на под-нивоа во атомската структура. Ваквите под-нивоа може да бидат многубројни и тие имаат

многу мали разлики во вредноста на енергијата, односно станува збор за енергетски зони.

Ако со  $Z$  го означиме атомскиот број на атомите од којшто е направен некој кристал, тогаш јадрото има позитивен полнеж  $Ze$ . На растојание  $r$  од јадрото електростатскиот потенцијал  $V$  како резултат на полнежот на јадрото може да се изрази со равенката:

$$V(r) = \frac{Z \cdot e}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (21)$$

каде што  $\epsilon_0$  е диелектрична константа на вакуумот.

Електронот претставува негативно наелектризирана честичка, па неговата потенцијална енергија  $E_p$  на растојание  $r$  од јадрото изнесува:

$$E_p(r) = -e \cdot V_r = -\frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (22)$$

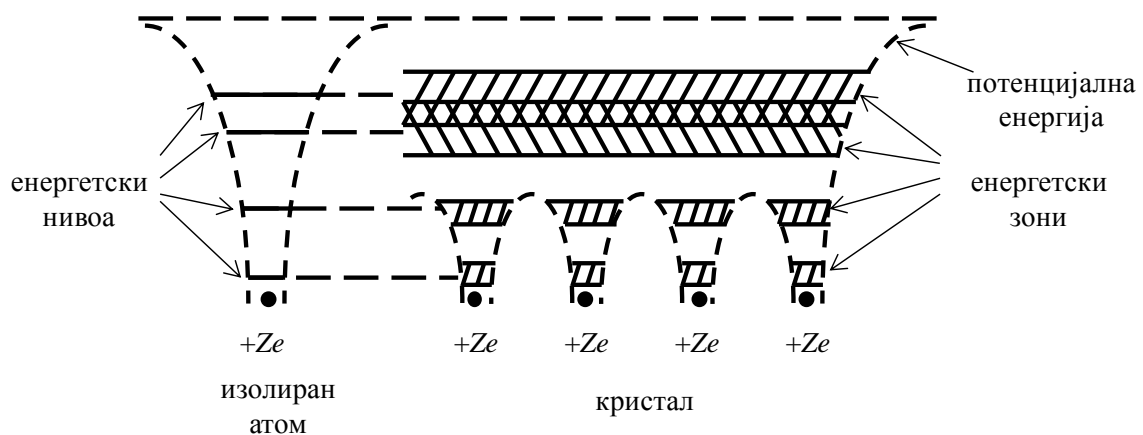
каде што електростатскиот потенцијал  $V(r)$  има позитивна вредност, а потенцијалната енергија  $E_p(r)$  има негативна вредност. Нивните вредности се еднакви на нула на бесконечно големо растојание од јадрото.

Вкупната потенцијална енергија на електронот, во случај кога се разгледуваат два идентични атома во непосредна меѓусебна близина, се добива како збир од потенцијалните енергии што се резултат на двете индивидуални јадра од двата атома.

Во просторот помеѓу двете јадра вкупната потенцијална енергија е доста помала од потенцијалната енергија на изолирано јадро. Потенцијалната енергија вдоль една линија на низа еквидистантни јадра, како што е случајот со кристалите, има специфична распределба. Вкупната енергија на електронот во атомот е негативна и има дискретни вредности. Кога повеќе атоми се наоѓаат во непосредна меѓусебна близина, така што формираат кристал, секој атом ќе дејствува со електростатска сила на соседните атоми. Како резултат на тоа, во кристалите се формира единствен електронски систем што се покорува на Паулиевиот принцип на исклучување. На тој начин секое енергетско ниво на изолиран атом се расцепува на онолку енергетски нивоа колку што има атоми во кристалот и токму на тој начин се задоволува Паулиевиот принцип на исклучување. Разликата помеѓу вредностите на енергијата на овие енергетски нивоа е многу мала, па така се формираат енергетски

зони. Ширината на енергетските зони е определена со енергетското ниво на изолираниот атом и меѓуатомското растојание во кристалот. Енергетските зони со помала вредност на енергијата слабо заемодејствуваат со соседните атоми и поради тоа формираат тесни зони. За енергетските зони со поголема вредност на енергијата важи спротивното. Ширината на енергетските зони зависи од видот на кристалот и е поголема за кристали со помало меѓуатомско растојание. Ширината на зоната не зависи од бројот на атоми во кристалот, но бројот на енергетски нивоа во една енергетска зона е еднаква на бројот на атоми во кристалот. Како резултат на тоа, со зголемување на бројот на атоми во кристалот се намалува разделувањето помеѓу енергетските нивоа во една зона. За кристал со голем број на атоми растојанието помеѓу дискретните нивоа во зоната е толку мало што зоната може да се третира како континуирана.

На Слика 2 е даден приказ на преминувањето на енергетските нивоа во енергетски зони во кристал.



**Слика 2.** Шематски приказ на преминувањето на енергетските нивоа во енергетски зони во кристал

Електроните во најоддалечените орбитали од атомот ја формираат валентната зона. Како зона со поголема енергија од валентната се јавува спроводната зона. Од причини што електроните настојуваат најпрво да ги пополнат состојбите со пониска енергија, валентната зона скоро секогаш е пополнета. Енергетската разлика меѓу најголемата вредност на енергијата во валентната зона и најмалата вредност на енергијата во спроводната зона се нарекува енергија на забранетата зона  $E_g$ .

Енергијата на забранетата зона всушност е енергијата што му е потребна на електронот да премине од валентната во спроводната зона. Оваа енергија за кварцот изнесува  $\sim 9\text{eV}$ . Помеѓу валентната и спроводната зона нема електронски енергетски нивоа. При постоење на несовершености во кристалната структура доаѓа до појава на дополнителни енергетски нивоа во забранетата зона, со што можни се премини на електроните помеѓу валентната и спроводната зона и тие премини создаваат слободни електрони во спроводната зона и слободни шуплини во валентната зона. Положбата на овие нови локализирани енергетски нивоа зависи од природата на несовершеностите во решетката.

Електроните имаат тенденција да ги пополнат енергетските зони со помала вредност на енергијата (за кварц  $\sim -9\text{eV}$ ), па така тие скоро секогаш се пополнети. Зоните со поголема вредност на енергијата може да бидат целосно празни или делумно пополнети со електрони. Делумно пополнета енергетска зона се јавува кога делумно пополнето енергетско ниво создава енергетска зона или кога целосно пополнета зона и целосно празна зона се преклопуваат. Енергетските зони се разделени со забранети зони, односно зони со забранети вредности на енергијата.

Зголемувањето на потенцијалната енергија во близина на површината на кристалот игра улога на бариера што не дозволува електроните да го напуштат кристалот. Во случај на апсорпција на доволно надворешна енергија, електроните може да ја надминат бариерата и да ја напуштат површината на кристалот.

Според зонската теорија, енергетскиот спектар на електроните во кристалот се состои од низа дозволени зони разделени со забранети зони. Ширината на зоната зависи од степенот на препокривање на брановите функции на соседните атоми, а не зависи од големината на кристалот. Со зголемување на енергијата расте ширината на дозволени зони, а опаѓа ширината на забранетите зони.

Во кристалот електронот се разгледува како честичка со ефективна маса различна од масата на слободен електрон. Причина за ова е интеракцијата на електронот со периодичното поле на решетката.

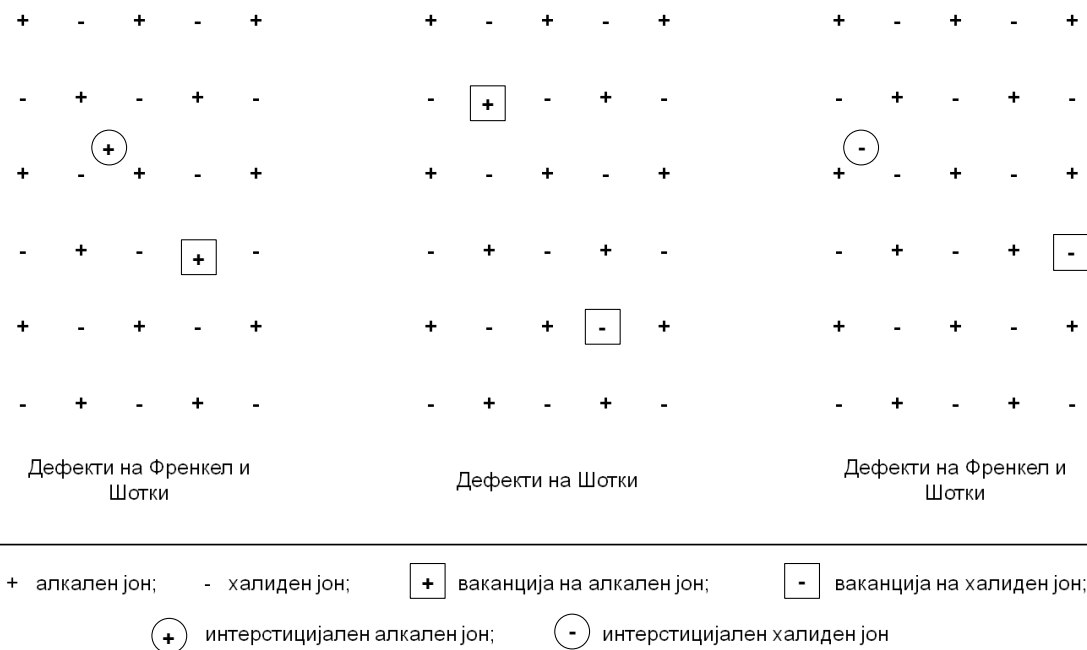
Електронот на дното од зоната се однесува како квазичестичка со негативен полнеж, додека пак на врвот од зоната тој се однесува како квазичестичка со позитивен полнеж, т.н. шуплина.

Дефект, односно несовершенство, во цврсто тело претставува секое отстапување од периодичниот распоред на атомите во кристалот. Овие несовершености може да бидат присутни во самиот материјал или настануваат како резултат на надворешен фактор.

Механичките и електричните својства на цврстите тела се во голема мера зависни од присуството на дефекти во нивната кристална структура.

Дефектите што се состојат само од еден или неколку атоми, како на пример кај допингување, се познати како точкести дефекти. Тие не мора секогаш да вклучуваат надворешни атоми. Точкестите дефекти може да бидат енергетски (топлински осцилации на атомите или фононите, екситирани состојби на решетката создадени од надворешно зрачење итн.), електронски (локални нарушувања на електронската концентрација при генерирање или рекомбинација на електрони и шуплини) и атомски (ваканции – случајно незафатени места, меѓујазолни атоми – атоми што ги напуштиле вообичаените места во решетката и поминале во меѓујазолните позиции, или примесни атоми).

Шематски приказ на овие дефекти е даден на Слика 3.



**Слика 3.** Шематски приказ на структури на реален кристал со интринсични дефекти [23]



Точкестите дефекти се јавуваат во облик на:

- Ваканција или недостаток на атоми (дефект на Шотки). Ваканција се добива кога некој атом ќе биде преместен и нема да биде заменет.
- Комбинација од ваканција и меѓујазолен (интерстицијален) атом, односно дефект на Френкел. Дефект на Френкел се добива кога атом X се наоѓа во кристал X на несоодветно место.

Кај дефектите на Френкел, атомот којшто не е на своето вообичаено место и празнината во неговата вообичаена положба го прават парот на Френкел. Од причини што енергијата на сврзување во новата положба на атомот е помала, за формирање на пар на Френкел е потребна енергија. И покрај тоа, парови на Френкел постојат и во состојба на рамнотежа при покачена температура, поради тоа што нивното формирање ја зголемува ентропијата, односно изместениот атом и празнината може да се најдат во многу различни микроскопски состојби. Бројот на начини да се распределат  $n_V$  вакансии на  $N$  регуларни места во кристалот изнесува:

$$N!/[n_V!(N-n_V)!]. \quad (23)$$

Аналогно на ова, бројот на начини да се распределат  $n_{int}$  меѓујазолни атоми на  $N'$  меѓујазолни места изнесува:

$$N'!/[n_{int}!(N'-n_{int})!]. \quad (24)$$

За пар на Френкел бројот на меѓујазолни атоми мора да биде еднаков на бројот на вакансии:

$$n = n_{int} = n_V. \quad (25)$$

На тој начин, за ентропијата се добива:

$$S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} + k \ln \frac{N'!}{n!(N'-n)!} \cong k[N \ln N + N' \ln N' - 2n \ln n - (N-n) \ln(N-n) - (N'-n) \ln(N'-n)], \quad (26)$$

каде што  $k$  претставува Болцманова константа.

Во состојба на рамнотежа системот има најмала слободна енергија  $F$ :

$$F = n\Delta E - TS\Delta E, \quad (27)$$

каде што  $\Delta E$  е енергијата потребна за формирање на пар на Френкел. Концентрацијата  $\langle n \rangle$  се добива со диференцирање на слободната енергија по  $n$ :

$$\frac{dF}{dn} = 0 = \Delta E + kT \ln \frac{\langle n \rangle^2}{(N' - \langle n \rangle)(N - \langle n \rangle)}. \quad (28)$$

Со оглед на тоа што концентрацијата на дефекти е мала:

$$\langle n \rangle \ll N, N', \quad (29)$$

$\langle n \rangle$  изнесува приближно:

$$\langle n \rangle \cong \sqrt{NN'} e^{-\Delta E/2kT}. \quad (30)$$

Според законот на Арениус, концентрацијата се зголемува експоненцијално со зголемување на температурата. Активационата енергија во законот на Арениус е половина од енергијата што е потребна за формирање на пар на Френкел. Факторот 2 во именителот на експонентот се јавува поради тоа што ваканциите и меѓујазолните атоми се распоредени независно во кристалот, па секој од нив има удел во ентропијата.

При средба на две вакансии во една кристална решетка се формира диваканција, односно доаѓа до нивно слевање. Диваканцијата е постабилна од одделните вакансии. При средба на ваканција и меѓујазолен атом може да дојде до прескокнување на атомот во ваканцијата и исчезнување на еден Френкелов дефект. При создавање на ваканција доаѓа до поместување на околните атоми кон ваканцијата.

Ако изместениот атом премине на површината на кристалот или на некоја гранична површина (дефект на Шотки) целосната енергија за формирање на дефектот се јавува во законот на Арениус. Причината за ова е тоа што за макроскопско цврсто тело бројот на достапни места на површината на кристалот или на граничната површина е бесконечно мал во споредба со бројот на достапни места во останатиот дел од кристалот. Во таков случај само ваканциите на вообичаените места во кристалот придонесуваат во ентропијата.

Дефектите на Френкел и Шотки се секогаш присутни во реалните кристали во состојба на рамнотежа. Да претпоставиме дека слободната енергија:

$$F = U - TS \quad (31)$$

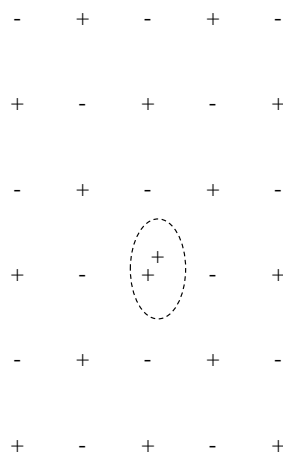
има минимум во состојба на рамнотежа. Присуството на дефекти ќе ја зголеми вредноста на внатрешната енергија  $U$ , но тие предизвикуваат неред, со што исто така ја зголемуваат и вредноста на ентропијата  $S$ . На доволно високи температури, зголемувањето на вредноста на  $U$  може да се компензира со намалување на  $-TS$ . Така се постигнува стабилна состојба да биде онаа со присуство на дефекти.

Примесните атоми во решетката може да се јават во форма на:

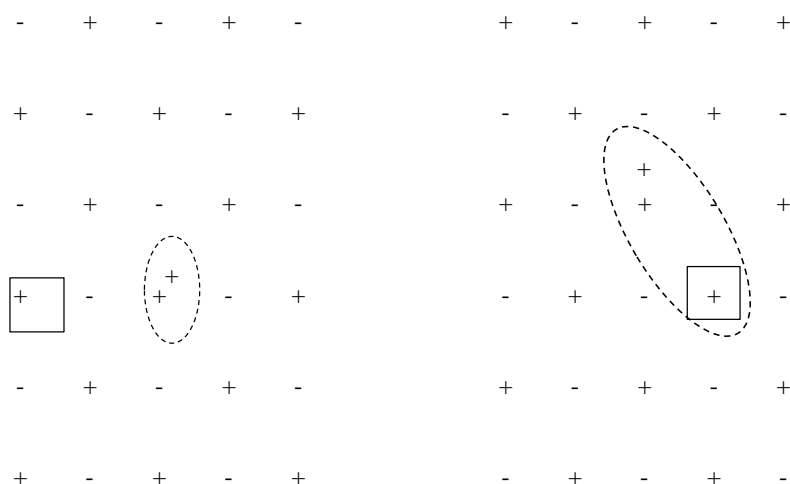
- Растворена супстанција (вклучување на атомите на примесата во меѓујазолниот простор или замена на атомите во нивните јазли),
- Вклучувања.

За да се разбере механизмот на хемиските примеси, може да се разгледа влијанието на дивалентен јон на концентрацијата на шуплини: со цел да се компензира вишокот позитивен полнеж на примесата, мора да се отстрани некој алкален јон; од причини што дивалентниот катјон на примесот претставува локален позитивен полнеж, а катјонската шуплина претставува локален негативен полнеж, тие се привлекуваат.

На Слика 4 шематски е прикажан субституционален дивалентен катјон, а на Слика 5 шематски е прикажан недостаток на алкален јон и привлекување на јони коишто формираат комплекс.



**Слика 4.** Шематски приказ на субституционален дивалентен катјон [23]



**Слика 5.** Шематски приказ на недостаток на алкален јон (лево); привлекување на јони коишто формираат комплекс (десно) [23]

Јонизирачкото зрачење формира дополнителни дефекти. Овие дефекти се наречени центри на бојење или F центри и тие претставуваат апсорпциони центри што даваат боја на јонските кристали. На пример, негативните јонски вакансии претставуваат локализиран позитивен полнеж поради отсуството на негативниот јон што вообичаено се наоѓа на тоа место во решетката. Под дејство на јонизирачко зрачење електрон може слободно да се движи во кристалот и да биде привлечен со Кулоново заемодејство кон локализираниот позитивен полнеж и со тоа да биде заробен. Аналогно на ова, позитивна јонска ваканција може да зароби шуплина. Ваквиот центар се нарекува V центар.

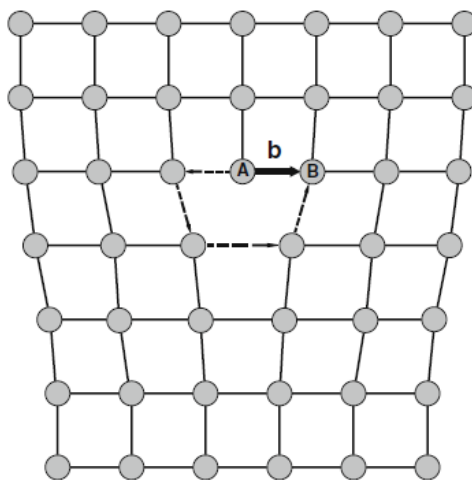
Од поголема димензија се линиските дефекти. Пример за линиски дефект претставуваат дислокациите, коишто може да бидат гранични или дислокации на Тејлор-Орован, винтови или дислокации на Бургерс, или нивна комбинација.

Околу дислокацијата атомите се изместени од нивните вообичаени места поради еластични напрегања. Дислокациите се претставени со векторот на Бургерс. Векторот на Бургерс се формира со земање предвид на положбите на атомите по формирањето на јамка со произволна големина околу центарот на дислокацијата за решетка со или без дислокации. Ако векторот на Бургерс е поставен нормално на линијата на дислокацијата, ваквата дислокација се нарекува гранична дислокација, ако пак е поставен по должина на оваа линија, дислокацијата се нарекува винтова

дислокација. Аголот помеѓу линијата на дислокацијата и векторот на Бургерс може да варира по должина на дислокацијата. Големината на векторот на Бургерс е еднаков на оддалеченоста од атомската рамнина за соодветната дислокација. Зголеменото меѓуатомско растојание околу дислокационата линија може да доведе до прекин на меѓуатомските врски, што е особено важно кај ковалентните кристали на силициумот во коишто прекинатите ковалентни врски може да предаваат или да прифаќаат електрони и шуплини во кристалот, со што играат улога на извори за полнеж. Со тоа дислокационата линија се однесува како наелектризирана линија којашто во својата околина создава електрично поле што ги расејува носителите на полнеж.

Винтова дислокација се добива кога еден дел на кристалот ќе се лизне во насока на векторот на Бургерс.

Шематски приказ на кристал со гранична дислокација е даден на Слика 6.



**Слика 6.** Шематски приказ на пресек на кристал со гранична дислокација.

Испрекинатата линија претставува јамка околу јадрото на дислокацијата, којашто почнува со атом А, а би завршила во атом В ако не постои дислокацијата. Векторот на Бургерс  $b$  почнува во А и завршува во В. Истиот вектор на Бургерс се добива за произволна јамка што ја обиколува дислокацијата [26]

Полето на напрегања околу дислокацијата им ја менува потенцијалната енергија на примесните атоми. Тоа е причината што примесните атоми со помал радиус од основните се движат кон дислокацијата. Тие лесно дифундираат кон

---

дислокацијата и се собираат во нејзината околина. Примесните атоми пак со поголем радиус од основните се движат спротивно.

Дводимензионалните дефекти се претставени со нарушувања во правилниот распоред на атомските рамнини во внатрешноста на кристалот или на границите на зрната и блоковите.

Површинските дефекти може да бидат електронски или вибрациони. Електронските површински состојби се нарекуваат состојби на Там, ако се резултат на различен потенцијал во последната единечна ќелија на површинскиот раб со далечните атоми, или состојби на Шокли, ако ќелијата се повторува совршено сè до работ, но атомите се на многу мало меѓусебно растојание, па има препокривање на зоните. Атомите што се наоѓаат на површината од кристалот не се во иста средина како атомите од внатрешноста, па нормално е тие да се одговорни за различни својства на кристалната структура. Површината на кристалот ги расејува и електроните и фононите.

Постојат и дефекти коишто се појавуваат низ целиот волумен. Овие тридимензионални дефекти се јавуваат во форма на макрошуплини, вклучувања, преципитации итн. Кристалите вообичаено се во поликристална форма, што значи дека малите кристали се соединуваат произволно.

Присуството на дефекти го овозможува и масениот транспорт. Ваканциите се многу важни за контрола на дифузијата.

Несовршеностите во решетката ја нарушуваат периодичноста на потенцијалното поле во кристалот. Исто така, големата густина на дислокациите во обичните кристали има големо влијание врз механичките својства.

## **2.2 Заемодејство на зрачењето со материјата**

При третман на материјата (храната) со електронски сноп доаѓа до судири на електроните со атомите на материјата под дејство на Кулоновата сила. Ова заемодејство може да доведе до појава на:

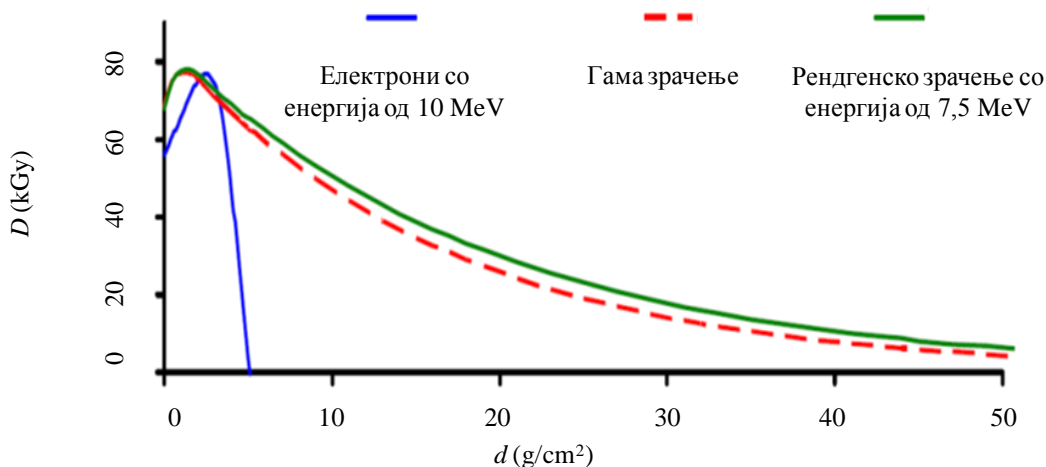
- запирно зрачење;

- јонизација;
- секундарни и терцијарни електрони;
- еластични расејувања.

При изложување на материјата со рендгенско зрачење може да дојде до појава на:

- фотоелектричен ефект;
- Комптонов ефект;
- добивање на пар позитрон-електрон.

Различните видови јонизирачко зрачење имаат различни карактеристики и различно дејство врз материјата, односно храната што се третира. На Слика 7 графички е прикажана продорната моќ на различните видови јонизирачко зрачење, претставена преку зависноста на дозата на јонизирачко зрачење  $D$  од длабочината на материјалот  $d$  до којашто продира зрачењето.



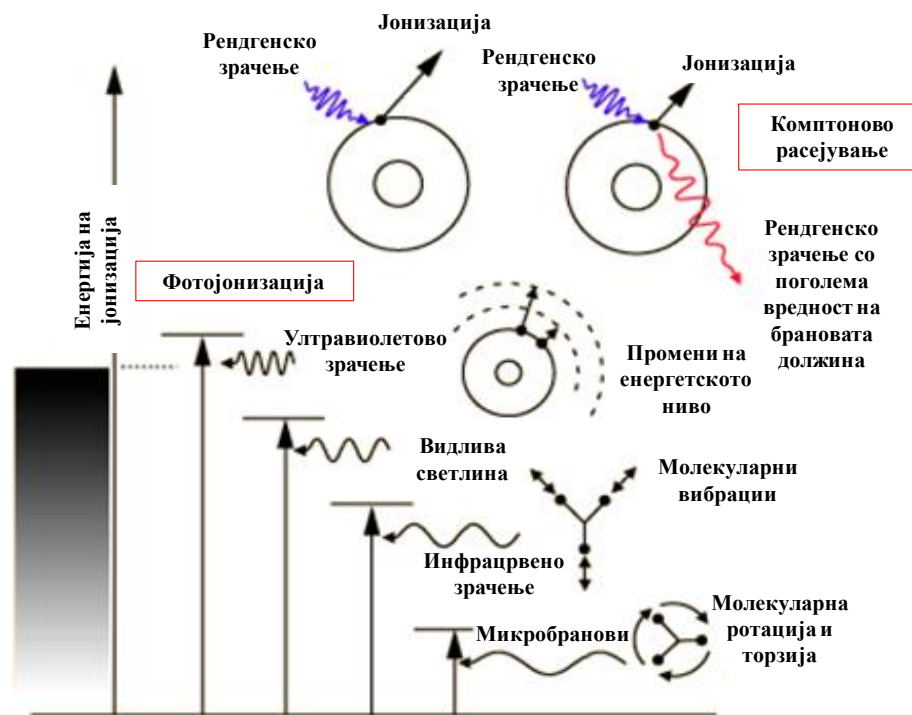
**Слика 7.** Шематски приказ на продорност на електрони, гама зрачење и рендгенско зрачење [68]

На Слика 7 може да се види дека електроните имаат најмала продорност, па затоа се користат кога се третира храна во тенки пакувања. Гама зрачењето и рендгенското зрачење имаат приближно иста продорност.

Јонизирачкото зрачење е причинител за создавање на јони во материјата. Овие јони се високо реактивни, а нивната дифузија во вода ја зголемува нивната

ефикасност. Тие може да имаат директен ефект врз микроорганизмите во храната, со дестабилизација на ДНК, или индиректен, со создавање на јони на вода коишто ги оштетуваат клеточните компоненти.

Постојат повеќе видови заемодејство на зрачењето (електромагнетно и корпускуларно) со материјата. Овие заемодејства шематски се прикажани на Слика 8.



Слика 8. Шематски приказ на видовите заемодејство на зрачењето со материјата [69]

### 2. 2. 1 Заемодејство на електроните со материјата

Електроните при заемодејство со материјата својата енергија ја губат на два начина: преку судири и преку запирно зрачење.

Електроните што се движат со голема брзина, под дејство на Кулоновата сила, се судираат со електрони од орбиталите на атомот. При ова заемодејство може да дојде до екситација или јонизација на атомот. Ако дојде до нееластично расејување, по судирот електронот останува со енергија со помала вредност од вредноста на



енергијата којашто ја имал пред судирот, ја менува својата насока, а атомот се придвижува поради енергијата којашто му ја предал електронот. Ако дојде до еластично расејување, електронот по судирот ја има истата кинетичка енергија како и пред судирот, само ја менува насоката.

Кога електронот се движи во близина на јадрото, тој се отклонува како резултат на Кулоновата сила од јадрото и притоа емитира запирно зрачење (Бремштралунг) коешто има континуиран спектар на енергијата со вредности од 0 до вредноста на максималната кинетичка енергија на упадниот електрон. Загубата на енергија на електронот на единица должина од својот пат  $\frac{dE_k}{dx}$ , се нарекува запирна моќност. Со оглед на тоа што постојат два вида на заемодејство на електроните со материјата, може да се дефинираат и два вида на запирна моќност: запирна моќност при судири  $\left(\frac{dE_k}{dx}\right)_c$  и запирна моќност при запирно зрачење  $\left(\frac{dE_k}{dx}\right)_r$ . Нивниот збир ја дава вкупната запирна моќност.

Во одредени случаи, при поминување низ материјата, електронот произведува секундарни електрони, т.н. делта зраци. Тие имаат доволно енергија да ја напуштат првобитната патека и да тргнат по нова, оставајќи празнина во решетката. Понатаму тие може да произведат други делта зраци.

## 2. 2. 2 Заемодејство на фотоните со материјата

Гама зрачењето, рендгенското зрачење и светлината претставуваат фотони со различна вредност на енергијата  $E$ , дефинирана преку Планковата константа  $h$  и нивната фреквенција  $f$ , односно брзината на светлината во вакуум  $c$  и нивната бранова должина  $\lambda$ :

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}. \quad (32)$$

Со апсорпција на фотони електроните добиваат енергија и преминуваат во енергетско ниво со поголема вредност на енергијата. При враќање во енергетското

---

ниво со помала вредност на енергијата вишокот енергија се емитира во вид на фотони. Ваквите премини се одвиваат согласно со Боровата теорија.

Рејлиевско (кохерентно) расејување настанува кога фотони со мали вредности на енергијата заемодејствуваат со материјата, при што фотонот се отклонува без да предаде енергија на атомите од материјата.

Нееластично расејување настанува кога фотонот дел од својата енергија предава на материјата со којашто заемодејствува.

Зависно од енергијата на фотоните и од природата на материјата со којашто заемодејствуваат, можна е појава на:

- фотоелектричен ефект и кохерентно расејување во случај кога фотонот заемодејствува со силно сврзан електрон, односно со атомот како целина;
- добивање на парови позитрон-електрон во случај кога фотонот заемодејствува со јадрото; и
- Комптонов ефект и добивање на триплет во случај кога фотонот заемодејствува со слободен орбитален електрон.

Кај фотони со вредности на енергијата помеѓу 0,3 – 3 MeV најдоминантно е Комптоновото расејување. Притоа фотонот заемодејствува со електрон во атомот, по што електронот го напушта атомот. Со ова заемодејство фотонот губи дел од својата енергија и се отклонува од првобитната насока. Расејаниот фотон може повторно да заемодејствува, но поради помалата вредност на неговата енергија постои поголема веројатност дека ќе настане фотоелектричен ефект или Рејлиевско расејување. Ослободениот електрон, пак, може да има доволно голема вредност на енергијата за да предизвика секундарна јонизација или екситација на атомите.

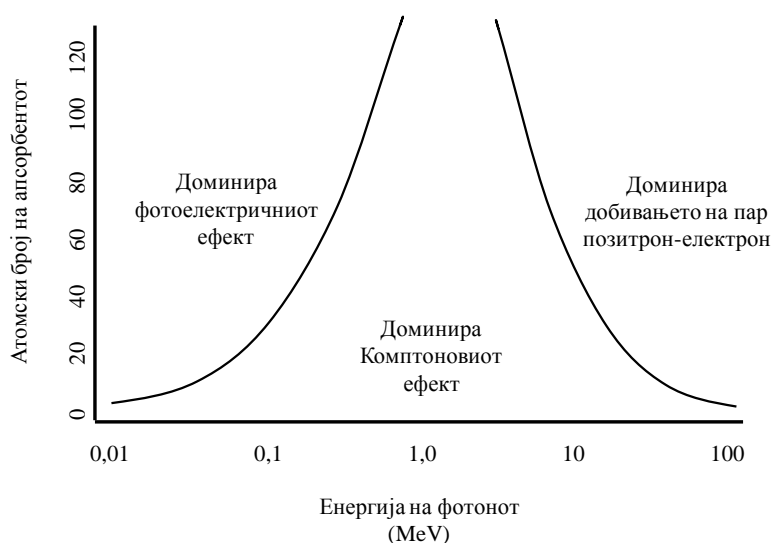
При интеракција на фотон со електрон којшто е сврзан за даден атом или со електрон во тврдо тело што може да припаѓа на повеќе атоми, доаѓа до појава на фотоелектричен ефект. Притоа фотонот целата своја енергија ја предава на електронот, а електронот добива кинетичка енергија и го напушта атомот. Ова се случува само кога вредноста на енергијата на фотонот е поголема од онаа на енергијата на јонизација (излезната работа). Избиениот електрон може да предизвика јонизација или екситација на други електрони. Пополнувањето на шуплината

оставена зад ослободениот електрон предизвикува појава на карактеристично рендгенско зрачење.

Фотони со вредности на енергијата поголеми од 1,022 MeV под влијание на електромагнетното поле од јадрото можат да формираат пар позитрон-електрон. Со оглед на тоа што вредноста на енергијата на мирување на електронот и позитронот изнесува 0,511 MeV, потребни се најмалку 1,022 MeV за добивање на пар позитрон-електрон. Доколку фотонот има вредност на енергијата поголема од 1,022 MeV тогаш вишокот од енергијата се распределува помеѓу електронот и позитронот во вид на кинетичка енергија. Веројатноста за создавање на пар позитрон-електрон се зголемува со зголемување на редниот број на материјалот и енергијата на упадниот фотон.

Фотони со големи вредности на енергијата произведуваат пар позитрон-електрон. И позитронот и електронот произведуваат по еден фотон по пат на Бремштралунг, а овие два фотона повторно произведуваат парови позитрон-електрон. Овој процес продолжува сè додека вредноста на енергијата на фотоните не стане доволно мала да не може да се добие пар позитрон-електрон. Со ова доаѓа до појава на верижна реакција.

На Слика 9 графички е прикажана веројатноста да настане одредено заемодејство на фотоните со материјата.



**Слика 9.** Шематски приказ на веројатноста да настане одреден процес на заемодејство на фотоните со материјата во зависност од редниот број на материјалот и енергијата на упадните фотони [70]

Заемодејството на материјата со светлината со различна бранова должина се манифестира преку апсорпција и емисија на фотони или расејување на светлината. При апсорпција и емисија на фотони важи Бер-Ламбертовиот закон, даден со равенката:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C, \quad (33)$$

каде што  $I_0$  е интензитетот на упадната светлина со фреквенција  $\nu$ ,  $I$  е интензитетот на трансмитираната светлина со иста вредност на фреквенцијата како упадната,  $C$  е концентрацијата на апсорбентите,  $\varepsilon$  е моларниот коефициент на екстинкција,  $l$  е должината на патот што го поминува светлината во апсорбентот.

Величината:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = A \quad (34)$$

се нарекува апсорбанса или оптичка густина.

Изолиран атом ја расејува светлината поради тоа што електричното поле на упадниот светлински бран предизвикува електроните во атомот да осцилираат околу рамнотежната состојба. Покорувачки се на законите на електромагнетизмот, полнежи што ја менуваат својата брзина емитираат зрачење. Светлината се емитира рамномерно во сите правци во рамнината што е нормална на осцилирањето.

Во случај кога при заемодејство на светлината со материјата се апсорбираат еден или два фотона станува збор за флуоресценција. Генерирање на секундарни хармоници настанува кога фотони со иста вредност на фреквенцијата произведуваат нови фотони со вредности на енергијата двапати поголеми од оние на почетните фотони. Кога упадната и расејаната светлина имаат иста вредност на фреквенцијата, тогаш станува збор за Рејлиевско расејување. Рамановското расејување претставува нееластично расејување, при коешто вредноста на фреквенцијата на расејаниот фотон е различна од онаа на упадниот фотон и тоа најчесто помала од неа. Кохерентно антистоксовско рамановско расејување настанува кога се комбинираат заемодејствата на три фотони, при што се емитира еден фотон. При некои премини меѓу енергетските нивоа доаѓа до емисија на инфрацрвено зрачење.

Апсорпцијата на светлина е многу краток процес ( $10^{-15}$  секунди) што екситира голем број на електрони коишто на собна температура најчесто се наоѓаат во основна состојба. Потоа настанува дисипација на поголем дел од енергијата на упадното и апсорбирано електромагнетно зрачење, што ја примаат електроните. Со апсорбираната енергија електроните преминуваат на повисоки енергетски нивоа. Овие премини може да не бидат проследени со зрачење и зголемување на внатрешната енергија на системот (топлина), или пак може да бидат проследени со зрачење (фотолуминисценција). Топлина може да се ослободи при вибрациона/ротациона деактивација, трансфер на енергија за време на судири помеѓу молекулите, внатрешна конверзија, внатрешни премини, или фотохемиски реакции. Процесот на фотолуминисценцијата ги опфаќа флуоресценцијата, фосфоресценцијата и задоцнетата флуоресценција.

Флуоресценција настанува кога од материјалот се емитира светлина што е резултат на премин на електрон од неговата прва возбудена во основната енергетска состојба. Емитираната светлина има поголема вредност на брановата должина од онаа на упадниот фотон.

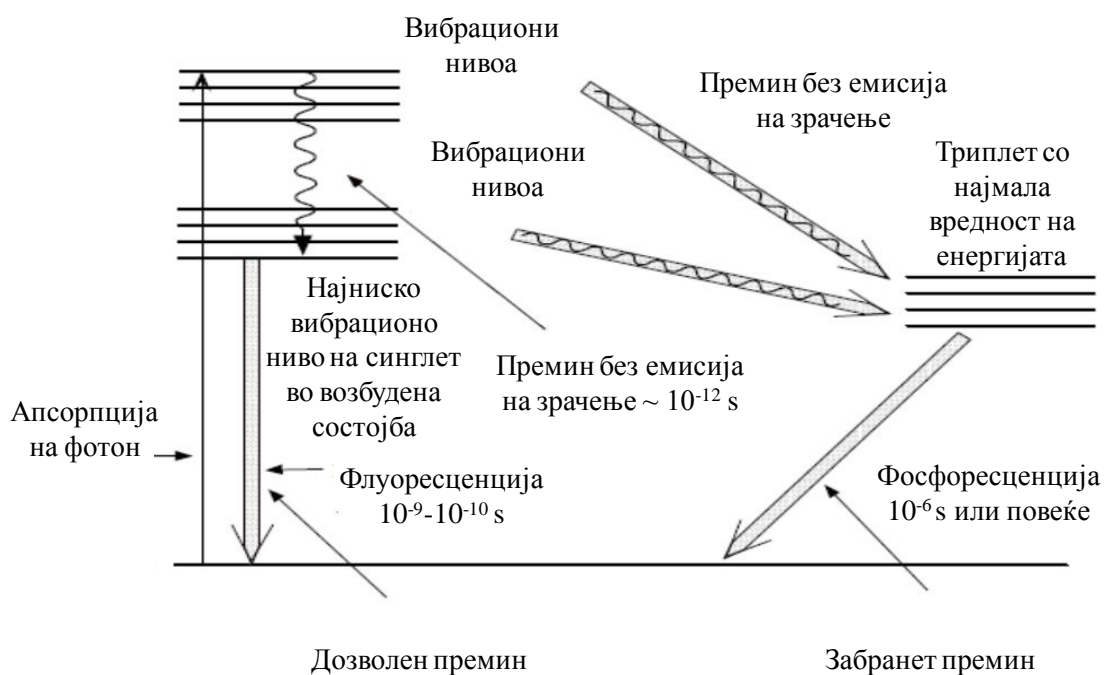
Фосфоресценција настанува кога од материјалот се емитира светлина што е резултат на премин на електронот од неговата прва возбудена состојба што е во форма на триплет во основна енергетска состојба. Емитираната светлина има бранова должина со вредност поголема од онаа на светлината емитирана при флуоресценција. Екситираните електрони во електронските орбитали се сместени како парови електрони со спротивен спин. Во случај ако настане промена во спинот на еден од електроните тие не можат повеќе да егзистираат спарени и се создава состојба на триплет.

Задоцнетата флуоресценција настанува во услови кога најпрво се формира триплет, па потоа настанува враќање во состојба на синглет пред да се емитира светлина.

### 3. Теориски основи на термолуминисценција

Појавите флуоресценција и фосфоресценција, со едно име наречени луминисценција, претставуваат емисија на електромагнетно зрачење во ултравиолетовото или инфрацрвеното подрачје на електромагнетниот спектар од материјали чишто атоми претходно биле екситирани на извесен начин. Луминисценцијата претставува трансформација на различни видови енергија (светлинска, радијациона, хемиска, електрична) во електромагнетна енергија (светлина) со вредности на брановата должина во видливиот дел од спектарот на електромагнетно зрачење.

Флуоресценцијата и фосфоресценцијата шематски се прикажани на Слика 10.



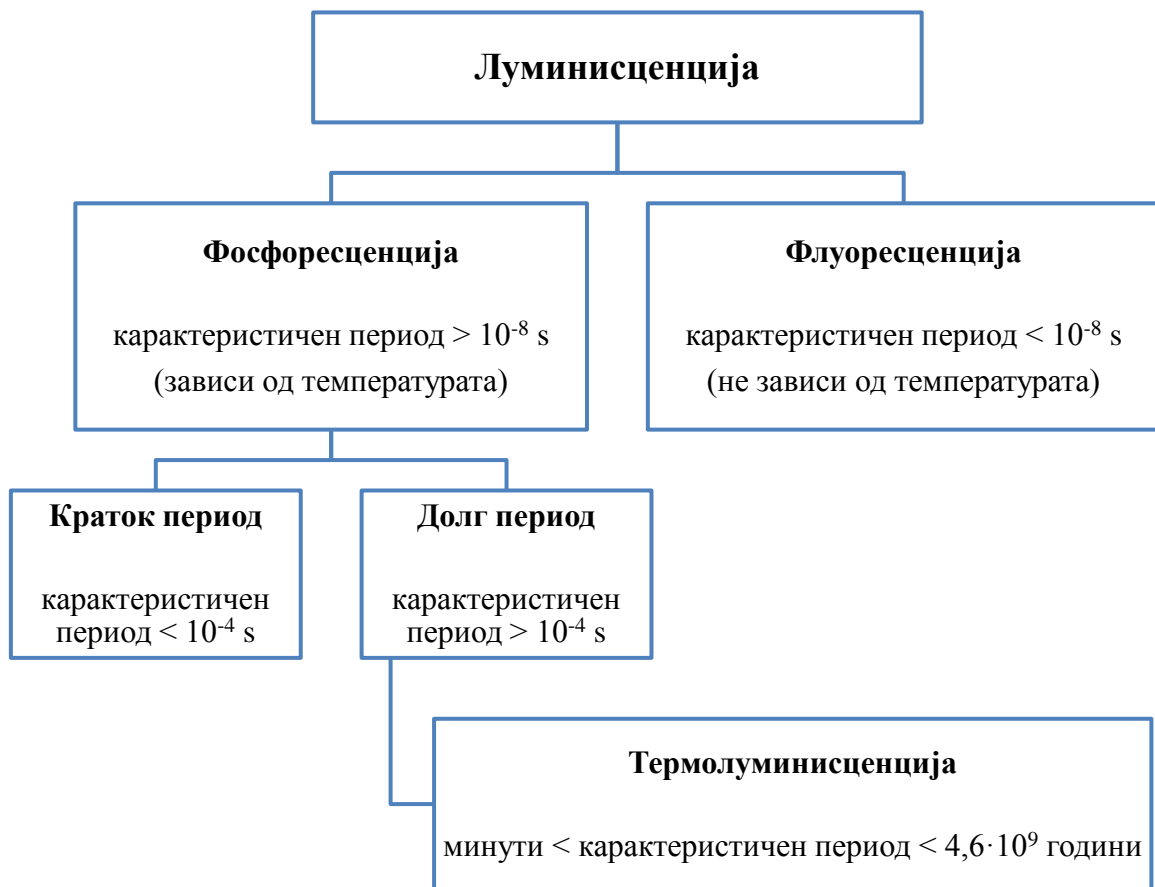
Слика 10. Шематски приказ на флуоресценција и фосфоресценција

Според типот на стимулација, луминисценцијата може да биде:

- фотолуминисценција (материјалот се стимулира со ултравиолетово зрачење);
- термолуминисценција (материјалот се стимулира со топлина);

- катодолуминисценција (материјалот се стимулира со електрони);
- биолуминисценција (материјалот се стимулира со биолошки процеси).

Различните луминисцентни појави се прикажани на блок-дијаграмот на Слика 11. Поделбата на луминисцентните појави е направена според карактеристичниот период, што претставува должина на временскиот интервал во којшто се случува емисијата на светлина по апсорпцијата на зрачењето.



Слика 11. Луминисцентни појави

Кога минерали се изложени на јонизирачко зрачење, тие ја акумулираат енергијата од зрачењето и ја складираат во кристалната решетка во вид на електрони коишто остануваат заробени во решетката. Кога овие минерали ќе бидат изложени на стимулација доаѓа до ослободување на заробениот полнеж. За детално решавање на проблемот на термолуминисценција неопходно е тој да се разгледа од квантно-механички аспект и од аспект на физиката на тврдо тело [23-28, 67].

Изложеноста на минералите на јонизирачко зрачење може да произведе дефекти во кристалната структура на два начина: со јонизација на јони од решетката, коишто потоа ја напуштаат својата вообичаена положба; или со еластични судири со големи честички, како алфа честички, енергетски јони или брзи неутрони. Нам од интерес ни е првиот начин од причини што храната не се третира со алфа честички, енергетски јони или неутрони.

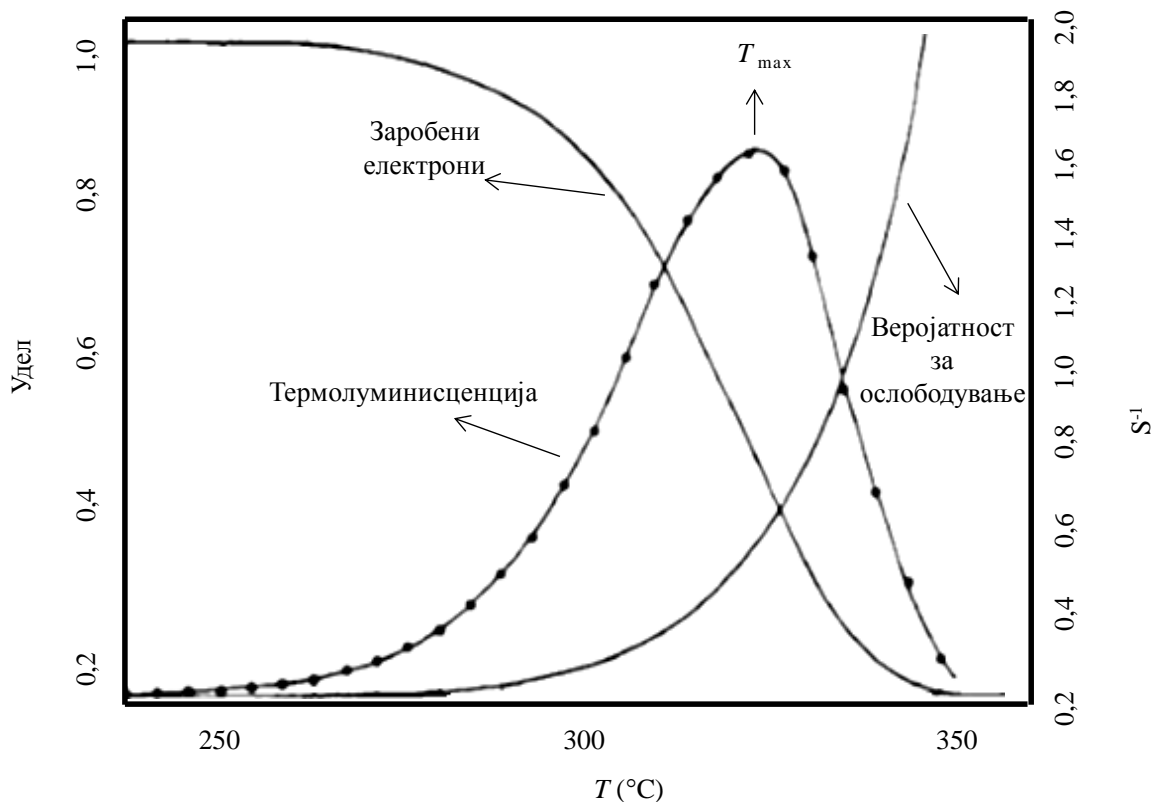
Процесот на термолуминисценција се одвива во неколку фази:

- Апсорпција на радијационата енергија преку заробување (зафаќање) на носителите на полнеж во дефектите на кристалната структура, што може да биде придружено со создавање или менување на дефектите индуцирани од зрачењето коишто учествуваат во процесот на термолуминисценција, или пак во друг паралелен процес. При ова се создаваат активни центри на зафаќање, односно луминисцентни центри и конкурентни центри, односно центри во коишто се одвиваат други процеси различни од процесите што се потребни за одвивање на термолуминисценција.
- Апсорпција на топлинска енергија којашто ги ослободува носителите на полнеж и може да предизвика промени во активните центри. На секој центар одговара определено количество на топлинска активациона енергија.
- Губење на топлинската и радијационата енергија преку дифузија на носителите на полнеж низ кристалната решетка, придружено со рекомбинација, при што доаѓа до појава на термолуминисцентни фотони. Рекомбинацијата може да настане преку дифузија на носителите на полнеж во спроводната зона, што може да се разгледува како делокализација, или преку рекомбинација на локално заробени електрони и шуплини.

Дефект во кристалната структура на силикатните минерали коишто се содржат во храната настанува во случаи кога еден негативен јон не е на своето вообичаено место во решетката, па поради локалниот недостаток на негативен полнеж на негово место може да биде заробен електрон. Овој електрон останува заробен сè дури не биде исфрлен како резултат на вибрациите на решетката. Со зголемување на температурата ваквите вибрации стануваат сè поинтензивни и веројатноста електронот да биде исфрлен драстично се зголемува. По неговото исфрлање (ослободување) тој може повторно да биде заробен или да се рекомбинира со јон од



којшто претходно бил исфрлен електрон. Рекомбинацијата може да резултира со емисија на светлина и ваквите јони или атоми се нарекуваат луминисцентни центри, а емитираната светлина претставува термолуминисценција. Веројатноста за електронот да биде ослободен расте со зголемување на температурата, а со тоа се намалува бројот на заробени електрони. Интензитетот на термолуминисценцијата (бројот на фотони во единица време) е пропорционален на веројатноста електронот да биде ослободен, помножена со бројот на заробени електрони. Така, со зголемување на температурата, интензитетот на термолуминисценцијата достигнува максимум, а потоа нагло се намалува до нула, од причини што дефектите целосно се празнат. На Слика 12 графички е прикажано формирањето на луминисцентната крива.



**Слика 12.** Формирање на луминисцентна крива. На оската  $y$  е претставен уделот на бројот на електрони што останале заробени во почетниот број на заробени електрони, па така оваа вредност почнува од 1, а завршува со 0 кога сите заробени електрони веќе се ослободени. На десната страна се гледа времето во коешто се случуваат овие настани. На оската  $x$  се нанесени вредностите на температурата  $T$  [71]

Веројатноста  $\lambda$  за електрон да се ослободи во единица време е дадена со следната релација:

$$\lambda = s e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (35)$$

каде што  $s$  е бројот на обиди за електронот да се ослободи во единица време, којшто се нарекува фреквентен фактор; овој број зависи од видот на дефектот, вообичаено се наоѓа во интервалот од  $10^9 - 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ;  $E$  (eV) е длабочината на дефектот или активациона енергија, што претставува разлика помеѓу енергиите на спроводната зона и центарот на заробен електрон (односно валентната зона и центарот на заробена шуплина;  $k$  е Болцманова константа;  $T$  е температура.

Едноставниот модел за опишување на термолуминисценцијата претпоставува дека кога електронот еднаш ќе се ослободи, веројатноста да се врати во центарот на заробен електрон е многу помала од веројатноста да премине во центарот на рекомбинација.

Центар на рекомбинација претставува центар во којшто веројатноста за рекомбинација со полнеж од спротивен знак е поголема од веројатноста за топлинска екситација на заробениот полнеж.

За примерок на константна температура, стапката на ослободување на заробени електрони е дадена со веројатноста електронот да се ослободи помножена со бројот на заробени електрони:

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda n, \quad (36)$$

каде што  $n$  е бројот на останати заробени електрони во време  $t$ . Оттука следува дека бројот на заробени електрони со текот на времето се намалува по следниот закон:

$$n = n_0 e^{-\lambda t}, \quad (37)$$

каде што  $n_0$  е бројот на заробени електрони во почетниот момент на време. Според тоа, средното време на живот на електроните во дефектот на решетката е дадено со равенката на Арениус:

$$\tau = \lambda^{-1} = s^{-1} e^{\frac{E}{kT}}, \quad (38)$$

каде што  $E$  е активационата енергија. Оттука за бројот на заробени електрони се добива:

$$n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (39)$$

Ако важи  $E \gg kT_0$ , каде што  $T_0$  е температурата при којашто материјалот бил изложен на зрачење, тогаш секој заробен електрон ќе остане во таква состојба долг временски период. Дури и по престанокот на влијанието на зрачењето, ќе има значителен број заробени електрони. И покрај тоа што слободните електрони имаат тенденција секогаш да се вратат во спроводната зона, сепак стапката на релаксација е многу мала, па оваа метастабилна состојба ќе постои неопределено време. Стапката на релаксација може да се зголеми со зголемување на температурата на материјалот над  $T_0$ , така што  $E \leq kT$ .

Оваа равенка претпоставува дека бројот на заробени електрони во почетниот момент на време бил  $n_0$ . Губитокот на термолуминисценцијата со текот на времето е дадена со  $\frac{1}{2} \frac{t_s}{\tau}$ , каде што  $t_s$  е должината на временскиот интервал од моментот на третман со јонизирачко зрачење до моментот на испитување. Оваа апроксимација важи сè дури  $t_s$  е помало од  $\frac{\tau}{3}$ .

Проценувањето на временскиот интервал во којшто луминисцентната крива го има својот максимум е корисно за определување на самиот временски интервал во којшто овој максимум би дал некаква информација, односно би бил корисен. Времето на живот на максимумот на луминисцентната крива е пропорционално со  $e^{\frac{E}{kT}}$ .

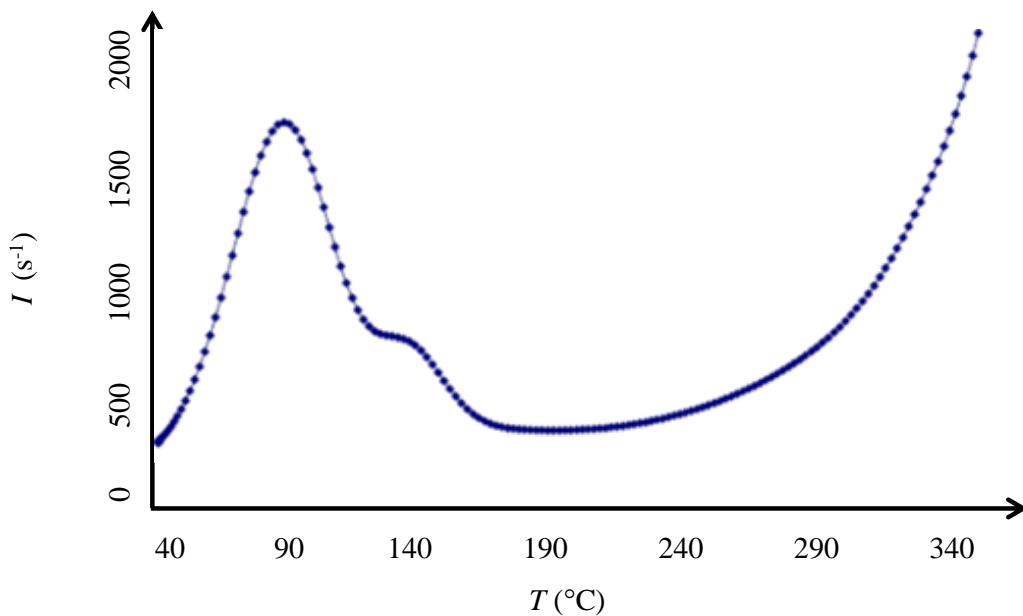
Интензитетот на термолуминисцентната емисија не е константен при константна температура, туку се намалува со текот на времето, сè додека емисијата целосно не престане.

Спектарот на термолуминисцентната емисија зависи од составот и структурата на материјалот, а сосема малку зависи од температурата на загревање.

Термолуминисценцијата се набљудува кога примерокот е подложен на константно загревање на температура од околу  $500^\circ \text{C}$ . Интензитетот на емитираната

светлина може да се претстави во зависност од температурата, којашто е детектирана од страна на детектор. Оваа зависност се нарекува луминисцентна крива и е карактеристична за даден материјал. Максимумите на кривата се појавуваат на различна вредност на температурата и се должат на промените што настануваат кај заробените електрони во примерокот. Овие електрони може да бидат ослободени со топлинските вибрации на решетката. Вибрациите стануваат посилни со загревање на примерокот и само во мал температурен интервал заробените електрони се ослободуваат. Некои од овие електрони понатаму се рекомбинираат со заробените шуплини и со тоа се добива термолуминисцентниот сигнал.

На Слика 13 е прикажан пример за луминисцентна крива.



**Слика 13.** Пример за луминисцентна крива, којашто ја покажува зависноста на интензитетот на термолуминисценцијата  $I$  од температурата  $T$  [72]

Луминисцентната крива на почетокот е пропорционална со  $e^{-\frac{E}{kT}}$  и ваквата температурна зависност продолжува сè додека бројот на заробени електрони значително не се намали. Интензитетот на термолуминисценција  $I$  ја покажува следната зависност:

$$I(T) = I_m \exp \left[ 1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) (1 - \Delta) - \Delta_m \right], \quad (40)$$

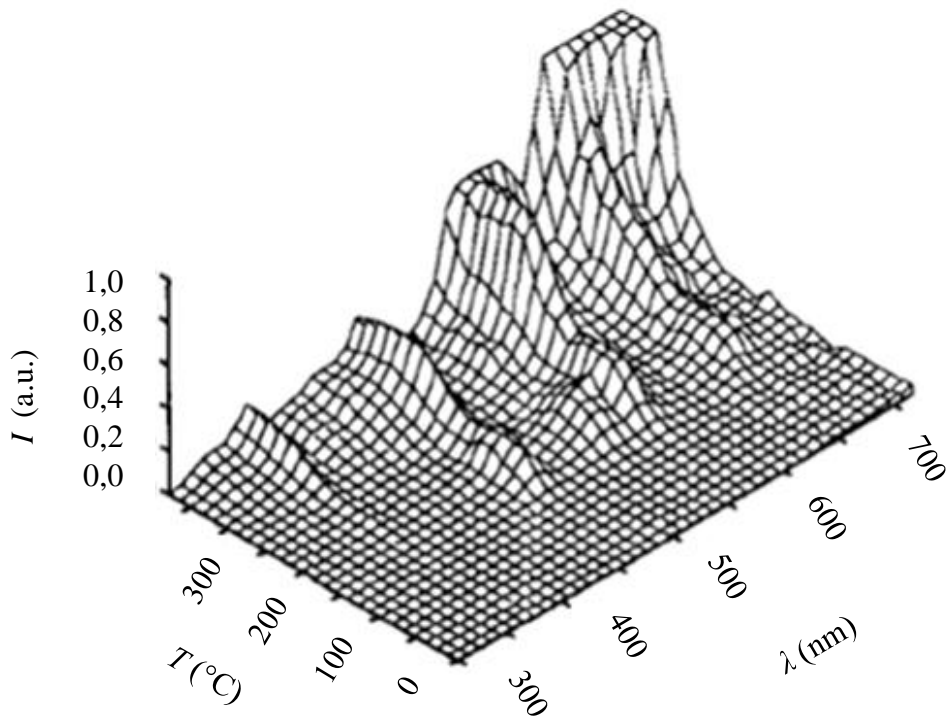
каде што

$$\Delta = \frac{2kT}{E}, \quad (41)$$

$$\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}, \quad (42)$$

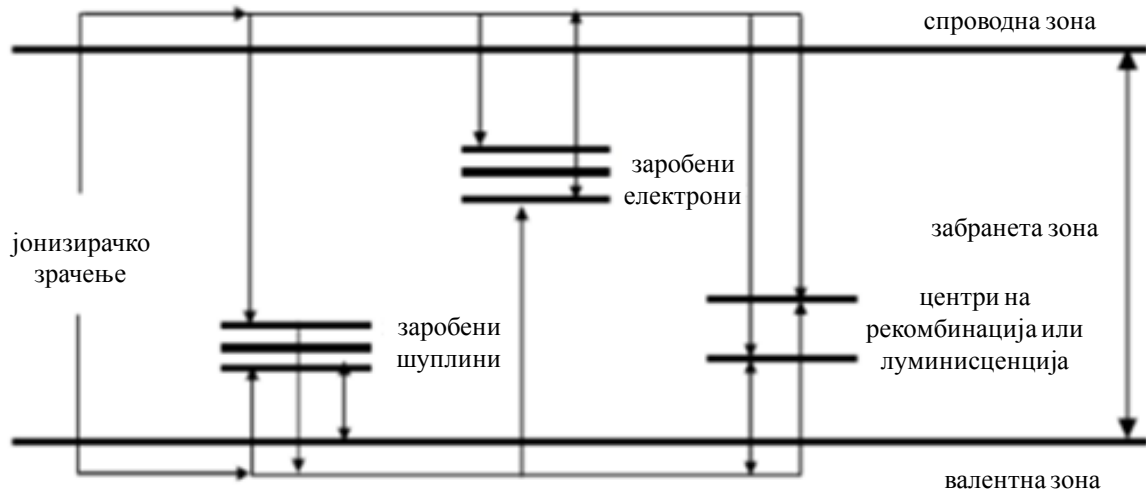
$E$  (eV) е активационата енергија,  $T$  (K) е температурата на којашто е загреан примерокот,  $I_m$  е максимумот на интензитетот ( $s^{-1}$ ) и  $T_m$  (K) е температурата при којашто се јавува овој максимум.

На Слика 14 е прикажана зависноста помеѓу интензитетот на термолуминисценцијата, температурата на којашто е загреан примерокот и брановата должина на емитираната светлина.



**Слика 14.** Зависност помеѓу интензитетот на термолуминисценција  $I$ , брановата должина на емитираната светлина  $\lambda$ , и температурата на примерокот  $T$  [73]

На Слика 15 е прикажан механизмот на процесот на термолуминисценција.



**Слика 15.** Шематски приказ на механизмот на процесот на термолуминисценција [74]

Едноставен начин да се процени бројот на пополнети дефекти е да се претпостави дека стапката на пополнување на дефектите во решетката е право пропорционална на дозата  $D$  и право пропорционална на бројот на слободни дефекти коишто може да бидат пополнети. Ако  $N$  е вкупниот број на дефекти, од коишто  $n$  се веќе пополнети, тогаш важи:

$$dn = \alpha(N - n) dD, \quad (43)$$

каде што  $\alpha$  е бројот на слободни дефекти што се пополнуваат на единица доза. Ако се земат предвид почетните услови,  $n = 0$  кога  $D = 0$ , се добива

$$n = N[1 - e^{-\alpha D}]. \quad (44)$$

Вредноста на  $\alpha$  може да се определи од зависноста на интензитетот на термолуминисценција од дозата.

Силикатните минерали главо покажуваат кинетика на термолуминисценција од прв ред. Тоа значи дека интензитетот на термолуминисценција на која било вредност на температурата во процесот на загревање зависи само од концентрацијата на активните стапици на конкретната температура. Во случај кога интензитетот на термолуминисценција зависи и од концентрацијата на центри на рекомбинација, тогаш за опишување на процесот е потребна кинетика од повисок ред. Термолуминисценцијата може да се опише со кинетика од општ ред, што значи дека

не мора да се работи за прв или втор ред, туку за ред со која било вредност помеѓу 1 и 2. На овој начин, за интензитетот на термолуминисценција се добива равенката:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s' n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (45)$$

каде што  $s'$  и  $b$  се емпириски константи.

Со решавање на овој израз како функција од  $T$ , се добива равенката за интензитетот на луминисценција:

$$I = s' n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ \frac{(b-1)s' n_0^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{\frac{b}{b-1}}. \quad (46)$$

Оваа равенка може да се упрости под претпоставка дека

$$s' n_0^{b-1} = s. \quad (47)$$

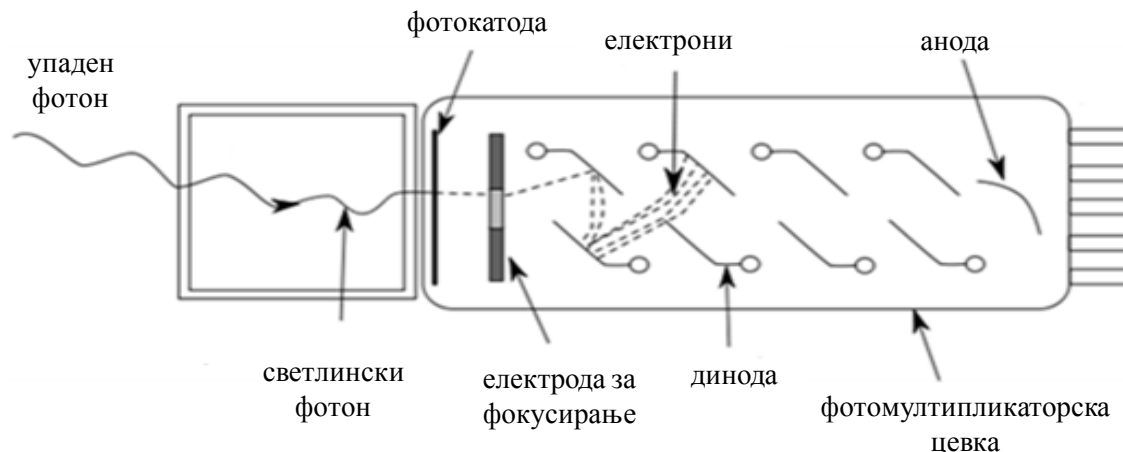
Со цел  $s'$  да не се помеша со факторот на фреквенција,  $s'$  преминува во  $s''$ , па се добива:

$$I = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ \frac{(b-1)s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{\frac{b}{b-1}}. \quad (48)$$

Температурата на којашто се јавува максимум на термолуминисценција  $T_m$  се добива со изедначување со нула на  $\frac{dI}{dT}$ , па:

$$\left[ (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT + 1 \right] = \left( \frac{s'' b k T_m^2}{\beta E} \right) \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right). \quad (49)$$

За регистрација на емитираната светлина при процесот на термолуминисценција, уредите коишто се користат за детекција на луминисцентниот сигнал во својот состав имаат фотомултипликаторска цевка, шематски прикажана на Слика 16.



Слика 16. Шематски приказ на фотомултипликаторска цевка [75]

Фотомултипликаторската цевка претставува вакуумска цевка којашто има фотосензитивна катода, повеќе диноди за мултипликација на електрони и анода. Светлинските фотони стапуваат во интеракција со катодниот материјал (калиум-цезиум), со што доаѓа до емисија на електрони. Овие електрони се привлечени од позитивниот напон на првата динода. Зависно од материјалот на динодата (антимон-цезиум), се емитираат два или три електрона од секој упаден електрон. Овие нови електрони се привлечени од следната динода и процесот продолжува на ист начин, што доведува до тоа само од еден електрон, неколку милиони електрони да стигнат до анодата. Со тоа, светлински фотон што доаѓа до фотокаатодата се претвора во електричен импулс на анодата. Со оглед на тоа што фотомултипликаторската цевка е осетлива на фотони со дадени вредности на брановата должина, следува дека не може сите упадни фотони да доведат до формирање на електричен импулс.

Фотомултипликаторската цевка може да работи во два режима на работа. Еден режим на работа дава еднонасочна струја, којашто ако се засили и донесе до уред за снимање веднаш ја дефинира луминисцентната крива (зависност на интензитетот на луминисцентниот сигнал од температурата). Другиот режим на работа се базира на директно броење на сигналите што се добиваат со интеракцијата помеѓу фотоните и фотокаатодата.

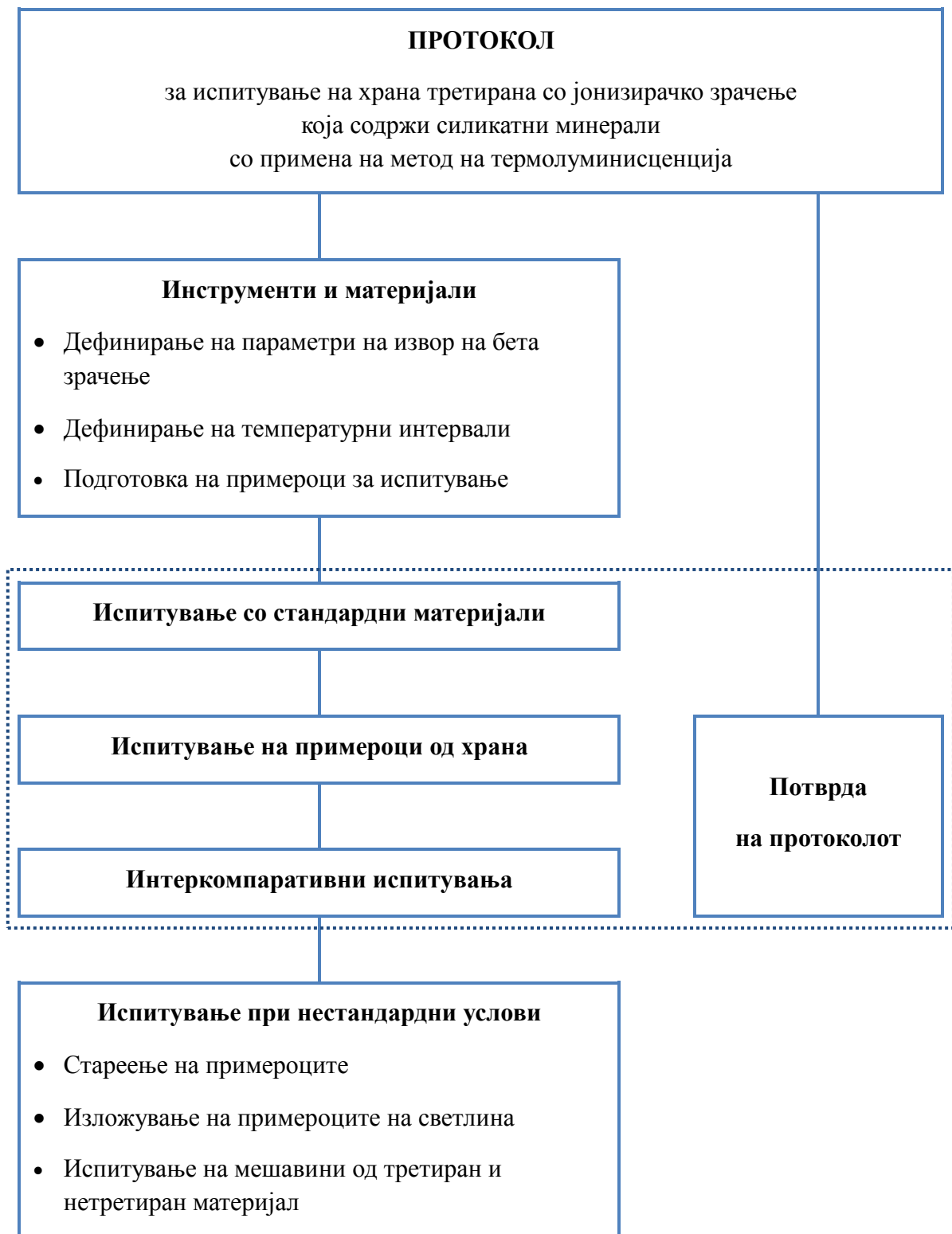


#### **4. Протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со примена на метод на термолуминисценција**

Согласно со стандардот МКС EN 1788:2011 – Прехранбени производи – Детекција на термолуминисценција на храна третирана со јонизирачко зрачење од која можат да се изолираат силикатни минерали, со методот на термолуминисценција може да се испитуваат примероци од растенија, зачини и нивни мешавини, морски плодови од типот на школки и ракчиња, свежо и сушено овошје и зеленчук и компири. Клучно за примената на термолуминисценцијата како метод за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење е тоа од испитуваната храна да може да се изолираат силикатни минерали.

Развојот на ефикасен протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење е од големо значење за исполнување на законските норми според коишто третираната храна треба секогаш да биде придружена со сертификат за третманот со јонизирачко зрачење. Со тоа се заштитува правото на избор на потрошувачите, а се заштитуваат и производителите на храна.

Во рамките на истражувањата од оваа докторска дисертација е развиен протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со примена на методот на термолуминисценција. Развиениот протокол шематски е прикажан со блок-дијаграмот на Слика 17.



**Слика 17.** Шематски приказ на активностите во протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со примена на метод на термолуминисценција

Протоколот се состои од два дела.

Во првиот дел е поставена апаратурата за термолуминисценција и истата е калибрирана преку дефинирање на параметрите на изворот на бета зрачење и дефинирање на температурните интервали на луминисцентната крива. Потоа се опишани материјалите коишто се користат и е објаснета нивната подготовка за испитување.

Проверката на протоколот е направена со испитување со стандардни материјали, како што се кварцот и песокот и испитување на примероци од храна којашто е третирана со одредена вредност на дозата на јонизирачко зрачење.

Како дополнителна проверка на протоколот претставуваат интеркомпаративните испитувања направени со други лаборатории.

Преку испитување на исти примероци коишто се третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење е покажана зависноста на интензитетот на луминисценција од вредноста на дозата на јонизирачко зрачење.

Освен испитувањата при стандардни услови, направени се и испитувања при нестандартни услови, како што се испитување на примероци од храна којашто подолго време била складирана, испитување на примероци коишто биле изложени на природна или вештачка светлина за одреден временски период и испитување на примероци од мешавини на материјал третиран со јонизирачко зрачење со нетретиран материјал. На овој начин е потврдена применливоста на протоколот и во нестандартни услови и е утврдена најмалата застапеност на третиран материјал во мешавини со нетретиран којашто може да се идентификува.

Вториот дел од протоколот се состои во негова потврда. Со цел да се потврди протоколот се применуваат дел од постапките од првиот дел на протоколот, а тоа вклучува испитување на стандардни материјали и примероци од храна, како и спроведување на интеркомпаративни испитувања.

## 4.1 Инструменти и материјали

За испитувањата што се предмет на оваа докторска дисертација се користени читач на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 и преносен систем за контрола на храна со оптички стимулирана луминисценција, марка SUERC PPSL. Протоколот го вклучува целиот процес на поставување на читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, дефинирање на параметрите на изворот на бета зрачење, дефинирање на температурните интервали на луминисцентната крива и подготовка на примероците за испитување.

### 4.1.1 Читач на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција

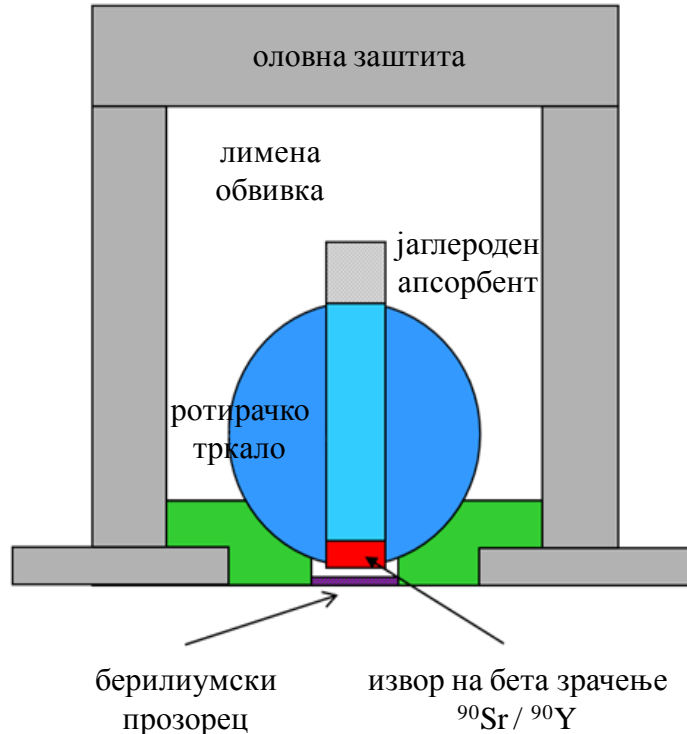
Составен дел на мерната опрема за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на термолуминисценција е читачот на термолуминисценција. Тој се користи за добивање на луминисцентни криви врз основа на коишто се прави идентификацијата на испитуваните примероци како третирани, односно нетретирани со јонизирачко зрачење. На Слика 18 е прикажан читач на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20, со којшто се направени мерењата.



**Слика 18.** Читач на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 [76]

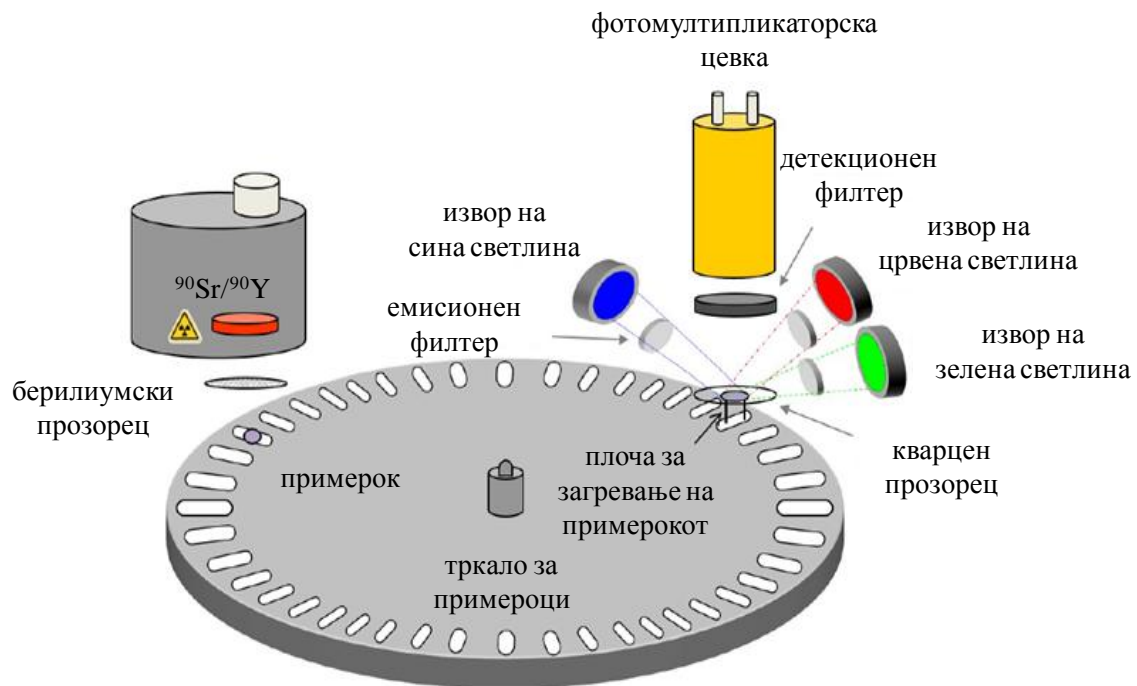
Основни компоненти на овој систем се извор на стимулирачка светлина, систем за детекција на светлина, извор на јонизирачко зрачење, систем за загревање на примерокот и фотомултипликаторска цевка.

Изворот на бета зрачење стронциум-90 ( $^{90}\text{Sr}$ ) којшто е вграден во системот има активност со вредност од 1,48 GBq ( $\sim 0,1 \text{ Gy/s}$ ), максимална енергија со вредност од 2,27 MeV и период на полураспаѓање од приближно 30 години. Дозата на бета зрачењето всушност се добива од изотопот на иридиум којшто е производ на распаѓањето на стронциумот –  $^{90}\text{Y}$  и има период на полураспаѓање од 64 часа. Радиоактивниот извор во читачот е сместен во оловна заштита и тој се наоѓа над носечката плоча за примероци, монтиран во пневматски контролирано ротирачко тркало. Растојанието помеѓу изворот и примерокот е 5 mm. Изворот на зрачење и комората за примероците се одделени со берилиумски прозорец. Шематскиот приказ на поставеноста на радиоактивниот извор во читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20, е даден на Слика 19.



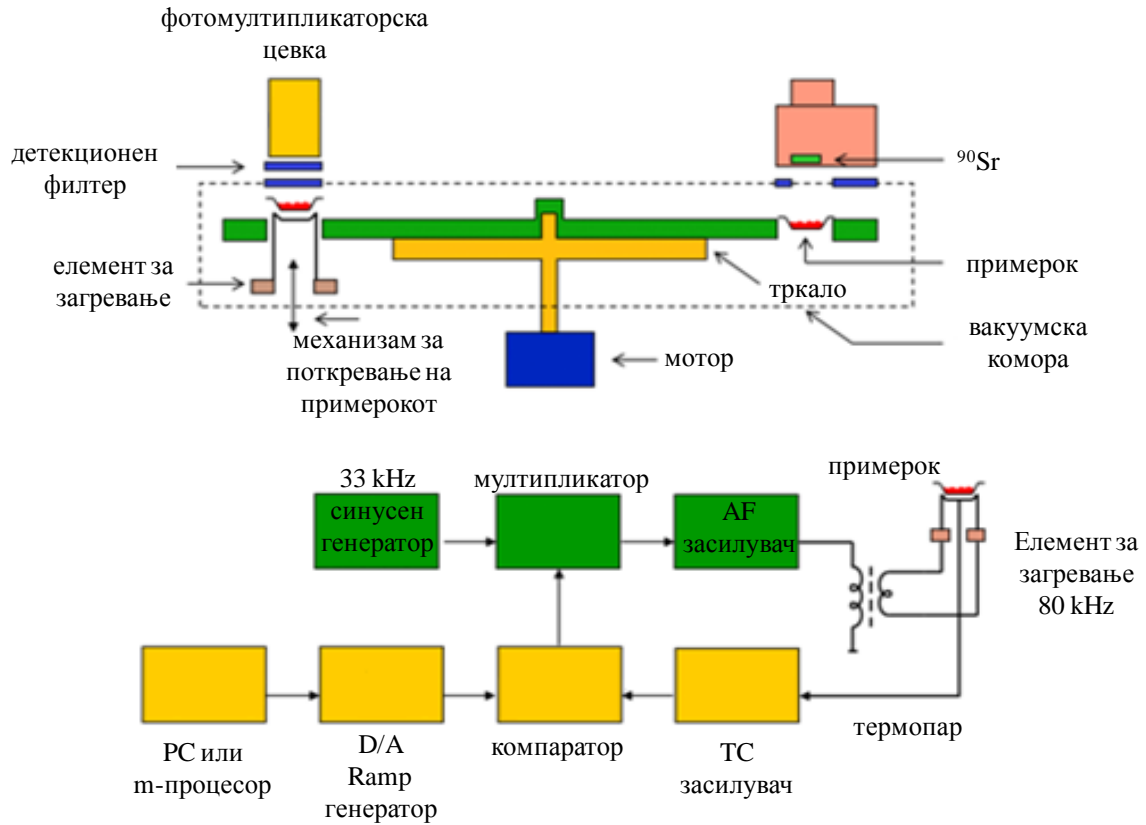
**Слика 19.** Шематски приказ на поставеноста на радиоактивниот извор во читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 [77]

Светлината што се емитира од примерокот во процесот на појава на термолуминисценција се фокусира и преку филтер се насочува кон фотомултипликаторска цевка. Излезната струја се интегрира за целиот временски интервал на мерење. За да се спречи расеаната стимулирачка светлина да дојде до фотомултипликаторската цевка се користат филтри. На Слика 20 шематски се прикажани основните делови на читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20.



**Слика 20.** Шематски приказ на основните делови на читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 [77]

На Слика 21 шематски е прикажана единицата за загревање на примерокот којашто е дел од читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20.



**Слика 21.** Шематски приказ на единицата за загревање на примерокот на читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20

Контролерот на системот овозможува флексибилна контрола со влезни и излезни порти, бројачи и генератор за загревање на примерокот. Изгледот на контролерот на читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 е прикажан на Слика 22.

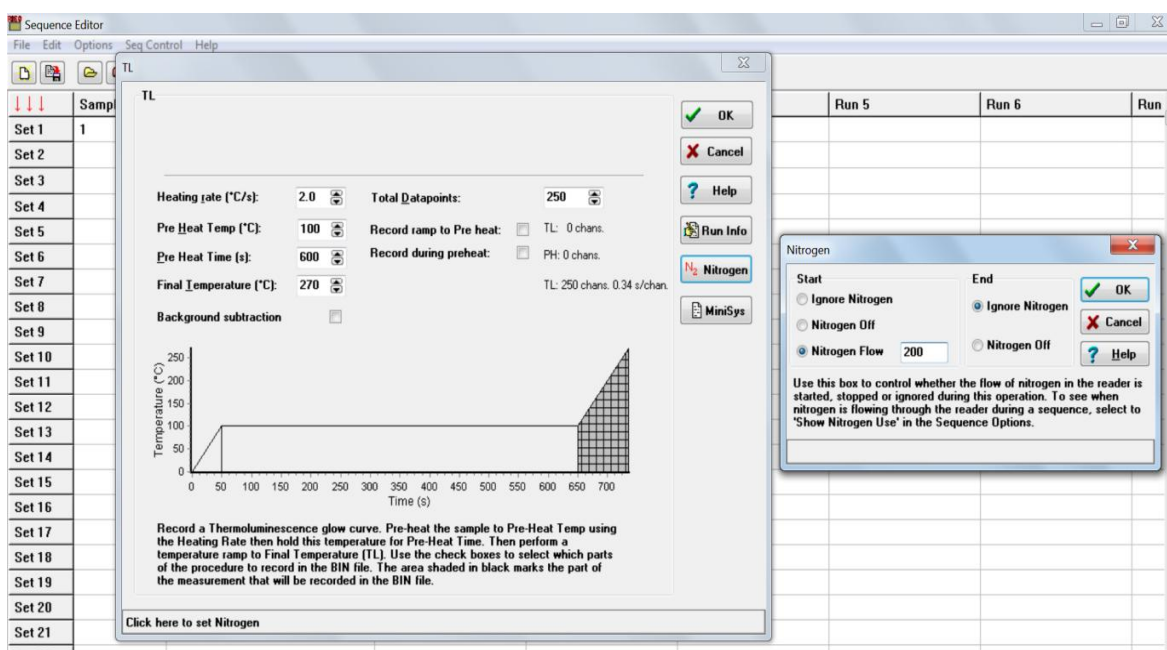


**Слика 22.** Изглед на контролерот на системот [77]

За спроведување на мерењето се користи софтверски пакет соодветен на апаратурата, со програми коишто одговараат за секоја операција.

За читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20 се користи софтверскиот пакет RISO со софтверските алатки Sequence Editor, Control program, Viewer и Analyst.

Програмата за мерење се подготвува во софтверската алатка Sequence Editor. Оваа алатка е флексибилна и овозможува креирање на автоматизирани мерни секвенци коишто може да ја содржат која било операција за спроведување на мерење, како што се стимулирање на примерокот со светлина со одредена бранова должина, стимулирање со топлина за одредено време, третирање на примерокот со извор на бета зрачење за одредено време итн. Софтверската алатка овозможува дефинирање на почетната и крајната температура на којашто треба да биде изложен примерокот, како и на стапката на загревање. За креирање на секвенца потребно е да се дефинира положбата на примерокот на тркалото за примероци, односно редниот број, како и бројот на точки што е потребно да бидат снимени. Во случај на мерења со повеќе примероци истовремено, може да се зададат различни наредби за различни примероци, а тие да бидат извршени со единствено стартување на програмата. За време на мерењето луминисцентните сигнали се прикажуваат во реално време. На Слика 23 е даден функционален приказ на оваа софтверска алатка.



Слика 23. Функционален приказ на софтверската алатка Sequence Editor



Софтверската алатка Control program овозможување тестирање на секоја единица од читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20. Оваа алатка служи за тестирање, наредување и одржување на читачот.

Софтверската алатка Viewer се користи за прикажување и печатење на луминисцентните криви добиени со мерење со читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20. Оваа софтверска алатка графички ги прикажува измерените вредности. Зачуваните податоци може да се искористат за обработка со други софтвери.

Софтверската алатка Analyst е дизајнирана за преглед, уредување и анализа на податоци од мерења со читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција, марка RISO TL/OSL DA 20. Таа има многу можности за сложени пресметки и анализа на резултати од мерења со термолуминисценција или оптички стимулирана луминисценција, а овозможува и податоците да бидат искористени од други софтвери. Добиените резултати од мерењата може да се прикажат графички и табеларно, да се комбинираат резултати од мерења со повеќе примероци, да се пресметуваат интегрални вредности итн.

За дефинирање на параметрите на изворот на бета зрачење  $^{90}\text{Sr}$  е искористен кварц со големина на гранулите од 180 – 250  $\mu\text{m}$ , третиран со извор на гама зрачење цезиум-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) на доза со вредност од 4,81 Gy. Времетраењето на изложеноста на примероците на јонизирачко зрачење во читачот се мери во секунди. По определување на вредноста на брзината на доза во единицата Gy/s може да се пресмета дозата во Gy. За таа цел, шест порции од примерокот од кварц се загреваат на температура со вредност од 260 °C за време од 10 s. Потоа се стимулираат со извор на светлина Blue LED на температура со вредност од 125 °C за време од 40 s (90 % power, 250 channels). Примерокот се третира со регенеративна доза со времетраење од 25-50-75-125-0-50 s, а потоа со тест доза со времетраење од 25 s. Повторно се врши загревање на примерокот на температура со вредност од 220 °C и веднаш потоа се врши ладење со користење на наредбата: TL command, 250 channels. Потоа примерокот оптички се стимулира со сина светлина на температура со вредност од 280 °C за време од 40 s со користење на наредбата: Illumination.

Функционалниот приказ на постапката за дефинирање на параметрите на изворот на бета зрачење е даден на Слика 24.

	Samples	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7
Set 1	1-6	Beta 25s	Beta 25s	Beta 50s	Beta 75s	Beta 125s	Beta 0s	Beta 50s
Set 2	1-6	Pre Heat 260°C;5°C;s:10s	Pre Heat 260°C;5°C;s:10s	Pre Heat 260°C;5°C;s:10s	Pre Heat 260°C;5°C;s:10s	Pre Heat 260°C;5°C;s:10s	Pre Heat 260°C;5°C;s:10s	Pre Heat 260°C;5°C;s:10s
Set 3	1-6	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;
Set 4								
Set 5	1-6	Beta 25s	Beta 25s	Beta 25s	Beta 25s	Beta 25s	Beta 25s	Beta 25s
Set 6	1-6	TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P	TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P	TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P	TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P	TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P	TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P	TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P TL 220°C, 5.00°C/s, 250Ps., P
Set 7	1-6	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;	OSL 125°C Blue LEDs;40.0 s;
Set 8	1-6	Illum Blue LEDs (90.0 %) for 2	Illum Blue LEDs (90.0 %) for 2	Illum Blue LEDs (90.0 %) for 2	Illum Blue LEDs (90.0 %) for 2	Illum Blue LEDs (90.0 %) for 2	Illum Blue LEDs (90.0 %) for 2	Illum Blue LEDs (90.0 %) for 2
Set 9								
Set 10								
Set 11								

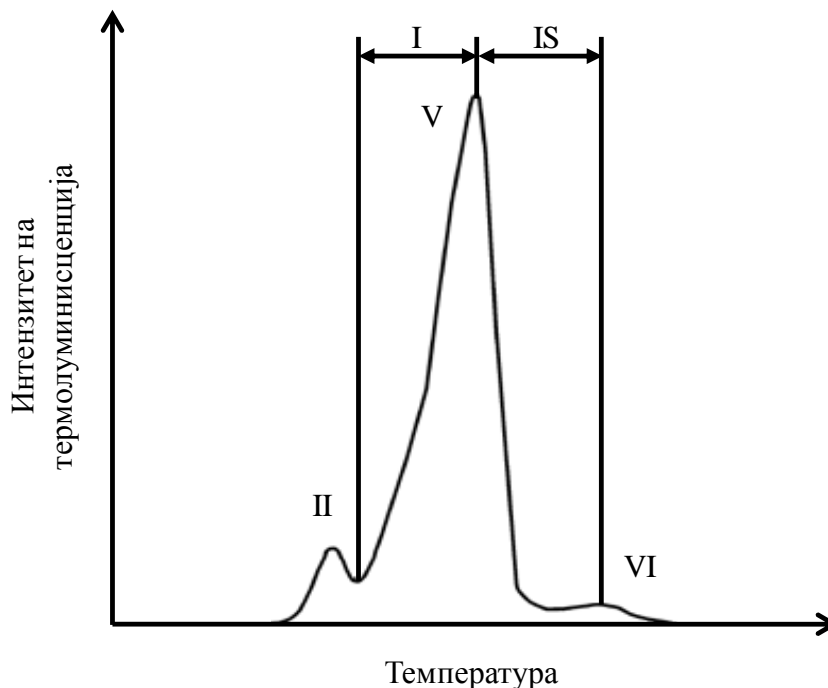
Слика 24. Постапка за дефинирање на параметри на изворот на бета зрачење во Sequence Editor

По спроведување на мерењето со зададените наредби во Sequence Editor, се наоѓа односот на вредностите на интензитетот на фотостимулирана луминисценција од примероците коишто биле изложени на регенеративните дози ( $L_n$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ...) измерени во наредбата од сет 3 и вредностите на интензитетот на фотостимулирана луминисценција од примероците изложени на тест дози ( $T_n$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ) измерени во сет 7, а потоа се определува која вредност на лабораториска доза дава иста вредност на интензитетот на фотостимулирана луминисценција како природната доза.

На овој начин е добиено дека сигналот од примерокот за којшто се знае дека е третиран со вредност на дозата од 4,81 Gy, одговара на сигналот што се добива по негово третирање со изворот на бета зрачење од читачот за време од 41,7 s. Во тој случај за вредноста на брзината на доза од изворот на бета зрачење се добива 0,1153 Gy/s.

За проверка на апсолутната температурна скала на единицата за загревање во читачот на термолуминисценција и оптички стимулирана луминисценција се користи фосфор од типот на фелдспат или литиум флуорид. Десет порции од примерокот се третираат со гама зрачење од  $^{60}\text{Co}$  или друг извор со вредност на дозата од приближно 0,5 Gy и се снима луминисцентна крива. Се определуваат положбите на максимумите V и VI од луминисцентната крива на температурната скала прикажани на Слика 25 и се земање на средните вредности од 10-те мерења се пресметува температурната разлика помеѓу двете вредности, IS. За евалуација се препорачува температурниот интервал I. Покажано е дека овој температурен интервал дава задоволителна дискриминација помеѓу примероците коишто се, односно не се третирани со јонизирачко зрачење [49].

Материјалот што се испитува се поставува на плочата којашто е составен дел на системот за загревање. Грејниот елемент има функција да го загрева и крева примерокот до мерната позиција. Плочата на грејачот е направена од легура со висока отпорност. Греењето се постигнува со снабдување на грејниот елемент со контролирана наизменична струја. Контрола на температурата се прави со помош на термопар монтиран под грејачот. Системот за греење е во можност да постигне температура на примерокот со вредност до 700 °C со линеарна стапка на загревање од 0,1 – 10 K/s. Грејачот се лади со проток на азот, којшто исто така го штити системот за греење од оксидација на високи температури.



**Слика 25.** Дефинирање на потребните температурни интервали од луминисцентната крива [49]

Како почетна вредност на температурата се зема  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , со стапка на загревање од  $6\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ , а се постигнува крајна температура со вредност од  $350 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Со ова мерење се добива луминисцентната крива 1.

По добивањето на првата луминисцентна крива, минералите се изложуваат на одредена вредност на дозата на јонизирачко зрачење. Повеќето примероци се третираат со доза од околу  $1\text{ kGy}$ , а за компири е доволна доза со вредност од  $250\text{ Gy}$ . По третманот со јонизирачко зрачење, примерокот по втор пат се испитува при истите услови на мерење, со што се добива втората луминисцентна крива.

Идентификацијата на примероците со методот на термолуминисценција се прави врз основа на вредноста на термолуминисцентниот однос и формата на луминисцентните криви.

Препорачаниот температурен интервал за евалуација е  $150 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вообичаено е кај првата луминисцентна крива од примероци коишто биле третирани со јонизирачко зрачење да се јави максимум во овој интервал, додека кај примероците коишто биле изложени само на природната радиоактивност се јавува максимум на температура со вредност поголема од  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вредноста на

термолуминисцентниот однос вообичаено е поголема од 0,1 за примероци коишто биле третирани со јонизирачко зрачење, а помала од 0,1 за примероци коишто не биле третирани.

По завршување со тестирањето и добивањето на резултатите се дава извештај којшто содржи информации за идентификација на примерокот, датум на земање на примерокот, датум на испорака, датум на испитување, резултати од испитувањето, невообичаени појави или постапки за време на испитувањето, информација за постапки коишто не се наведени во стандардот, а би можеле да влијаат на резултатот.

## 4.2 Подготовка на примероците за испитување

Подготовката на примероците за испитување се врши на собна температура со употреба на реагенси со препознатлив квалитет. Водата што се користи во целиот процес на екстракција на минералите од примероците е потребно да биде со чистота од најмалку степен 3 во согласност со стандардот EN ISO 3696, што подразбира рН вредност во интервалот од 5 – 7,5 на температура со вредност од 25 °C и електрична спроводливост од 5,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  на температура со вредност од 25 °C. За дензитосепарација на органските од неорганските делови на примероците се користи раствор од натриум политунгстат,  $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \times \text{H}_2\text{O}$ , со густина од 2 g/ml. За растворање на органските делови се користи хлороводородна киселина, HCl, со концентрација од 1 mol/l и/или 4 – 6 mol/l за специјални случаи. За сушење на примерокот се користи ацетон.

За подготовката на примероците се користи стандарден лабораториски прибор, како стаклени лабораториски чаши, епрувети, како и дискови или плитки чинивчиња од не'рѓосувачки челик со дијаметар којшто е соодветен за читачот (околу 9 mm или 10 mm) и дебелина од 0,25 – 0,5 mm.

Како дополнителна опрема за подготовка на примероците се користат ултразвучна бања за мешање на примероците со вода и центрифуга за разделување на тврди примеси од течности.

---

Присуството на органски материи во испитуваните примероци може да индуцира луминисценција којашто не е резултат на претходно изложување на примерокот на јонизирачко зрачење, или во екстремни случаи може да ја прикрие термолуминисценцијата, па затоа е потребна екстракција на минералите. Количеството на силикатни минерали потребно за испитување со методот на термолуминисценција е приближно од 0,1 – 5 mg.

За екстракција на минералите најпрво 3 – 20 g од примерокот се ставаат во чаша од 100 – 150 ml со 50 – 100 ml. Потоа примерокот се третира во ултразвучна бања околу 5 минути, по што се процедува во поголема чаша и се чека околу 5 минути. Поголемиот дел од водата се декантира заедно со органските делови, оставајќи ги само минералите во неколку милилитри вода. Ако сè уште има големо количество органски материи, се повторува постапката со додавање вода, премешување и декантирање, сè додека во чашата не останат само минералите со сосема мало количество органски материи. Овој остаток од примерокот се става во епрувета и се центрифугира 1 минута. Водата потоа се отстранува со пипета. Кога се работи за примероци од морски плодови од типот на школки и ракчиња, кожата се сече внимателно и се отстрануваат внатрешните органи коишто се подложени на истата постапка на екстракција на минерали.

По добивањето на доволна количина минерали, се преминува кон постапка за дензитосепарација со цел отстранување на органските делови. Во епруветата со примерокот се додаваат 5 ml раствор од натриум политунгстат и добро се меша, по што се центрифугира 2 минути. Со тоа силикатните минерали ќе останат на дното од епруветата, а органските делови ќе лебдат. Внимателно над растворот се додава вода и таа заедно со органските материи се отстранува со декантација или со пипета. Потоа се отстранува и политунгстатот и остатокот од примерокот се мие два пати со вода. За растворање на карбонатите се додаваат од 1 – 2 ml хлороводородна киселина, се меша и се остава да стои 10 минути. По отстранување на киселината минералите два пати се мијат со вода. За да се отстрани целата вода се додаваат 3 ml ацетон, се меша и ацетонот се отстранува.

Изолираните минерали се сушат преку ноќ на собна температура, по што се додаваат во чинивчиња или на дискови соодветни на читачот на термолуминисценција и се поставуваат на плочата за загревање во читачот на термолуминисценција.

### **4.3 Преносен систем за контрола на храна со оптички стимулирана луминисценција**

Преносниот систем за контрола на храна со оптички стимулирана луминисценција, марка SUERC PPSL се користи во комбинација со компјутер за поставување на индивидуални параметри за запишување на сигналот.

Инструментот е поддржан со софтвер за компјутерски мерења, при што се користи програмата SUERC PPSL.

Протоколот се состои од два основни дела: законска регулатива и експериментален дел, односно потврда на протоколот со тестирање на определен број примероци. Овој протокол е развиен во рамките на магистерскиот труд со наслов „Примена на фотостимулирана луминисценција за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење“ [20].

### **4.4 Третирање на материјалите со јонизирачко зрачење**

При третманот на храната со јонизирачко зрачење, сурова или подготвена и пакувана храна се изложува на контролирано количество јонизирачко зрачење за одредено време. Енергијата на зрачењето го оштетува генетскиот материјал на микроорганизмите во храната, со што тие или се уништуваат, или стануваат неспособни за размножување. Колку што се почувствителни микроорганизмите на зрачењето и колку повеќе е присутен генетскиот материјал, толку поефикасен е процесот на третман со јонизирачко зрачење. Резистентноста на микроорганизмите се намалува во присуство на кислород.

Со третирање на храната со јонизирачко зрачење не доаѓа до позначајни промени во нутритивната вредност на храната, во поглед на количеството на аминокиселини, масни киселини или витамини. Всушност, промените се толку минимални, што е тешко храната да се идентификува како третирана со јонизирачко зрачење, односно нетретирана. Исто така, не станува збор за топлински процес, така што храната останува сурова.

---

Една од најголемите примени на јонизирачкото зрачење е деконтаминацијата на зачини и додатоци во исхраната.

Храната може да се третира со:

- гама зрачење,
- рендгенско зрачење, или
- електронски сноп.

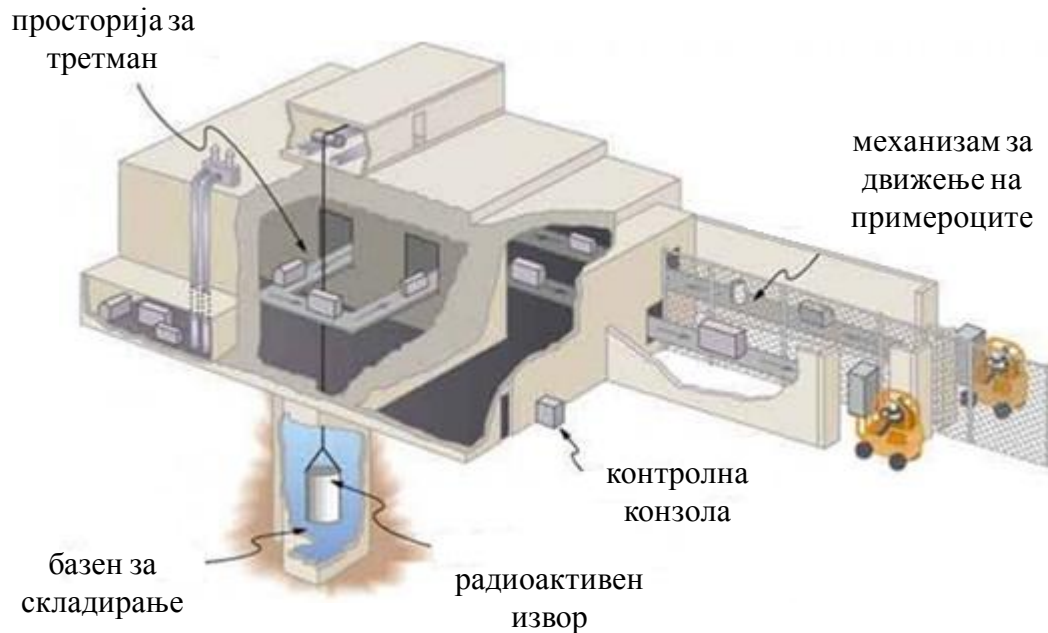
За овој третман на храната се користи извор на јонизирачко зрачење. Кога станува збор за гама зрачење најчесто се користи радиоизотопот кобалт-60 ( $^{60}\text{Co}$ ), а поретко и радиоизотопот цезиум-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ). Високоенергетските електронски снопови, добиени во генератори, што се користат за третирање на храната имаат максимална енергија со вредност од 10 MeV, а рендгенското зрачење има максимална енергија со вредност од 5 MeV. Енергијата на овие извори не е доволна да индуцира радиоактивност во каков било материјал, вклучувајќи ја и храната.

Радиоизотопот кобалт-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) се добива со неутронско бомбардирање на кобалт-59 ( $^{59}\text{Co}$ ) во нуклеарен реактор. Тој е нестабилен и при распаѓањето емитира гама зрачење. За разлика од користењето радиоизотопи ( $^{60}\text{Co}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ), генераторите на електронски сноп и рендгенско зрачење може да се вклучуваат и исклучуваат, што претставува нивна предност.

Најчесто користен извор на јонизирачко зрачење во индустријата на третирање храна со јонизирачко зрачење претставува изотопот кобалт-60 ( $^{60}\text{Co}$ ). Стабилниот изотоп на кобалт, кобалт-59 ( $^{59}\text{Co}$ ), се минира од наоѓалишта на руда. Овој изотоп, со примеси на никел, се заварува во легура на циркониум и се формираат внатрешни капсули. Повеќе вакви капсули се склопуваат во реактор, каде што стабилниот кобалт-59 ( $^{59}\text{Co}$ ) апсорбира еден неутрон за да стане радиоактивен. Нестабилниот кобалт-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) емитира електрони и гама зрачење и преминува во стабилен изотоп никел-60 ( $^{60}\text{Ni}$ ). По активација на изворот во реакторот, тој се пренесува во постројката за третман на храна каде што се сместува во челични капсули коишто се наоѓаат во базен за складирање. Целиот систем се наоѓа во бетонска соба со дебели ѕидови. Кога не се користи, изворот се чува во базен со вода, а кога е во употреба се крева од базенот во активна положба. Механизмот за движење на примероците се користи за да го движи материјалот што се третира во посакуваната положба низ просторијата за третман. Целиот процес се контролира преку контролната конзола.



На Слика 26 е даден шематски приказ на постројка за третирање на храна со гама зрачење.



**Слика 26.** Шематски приказ на постројка за третирање на храна со гама зрачење [78]

Двата основни составни дела на акцелераторот за третман на храната со електрони или рендгенско зрачење се изворот на електрони и забрзувачкото електрично поле. Изворот на електрони скоро секогаш е термионски пиштол што претставува катода од којашто се емитираат електрони при високи температури.

При изборот на соодветен акцелератор за третман на храна со јонизирачко зрачење се земаат предвид потребната длабочина на пенетрација на зрачењето, димензиите на материјалот, цената, ефикасноста, едноставноста на одржување на системот итн.

Максималната површинска густина што може да биде обработена при третман со електрони е ограничена на околу  $8,9 \text{ g/cm}^2$  при третман на материјалот од двете страни со сноп со енергија од  $10 \text{ MeV}$  [1]. Производите што го надминуваат овој лимит мора да бидат третирани со рендгенско зрачење со поголема продорност.

Системот за третман со електрони или рендгенско зрачење се состои од акцелератор којшто го произведува енергетскиот сноп на зрачење, скенирачки систем за обезбедување на рамномерна изложеност на зрачењето и систем за

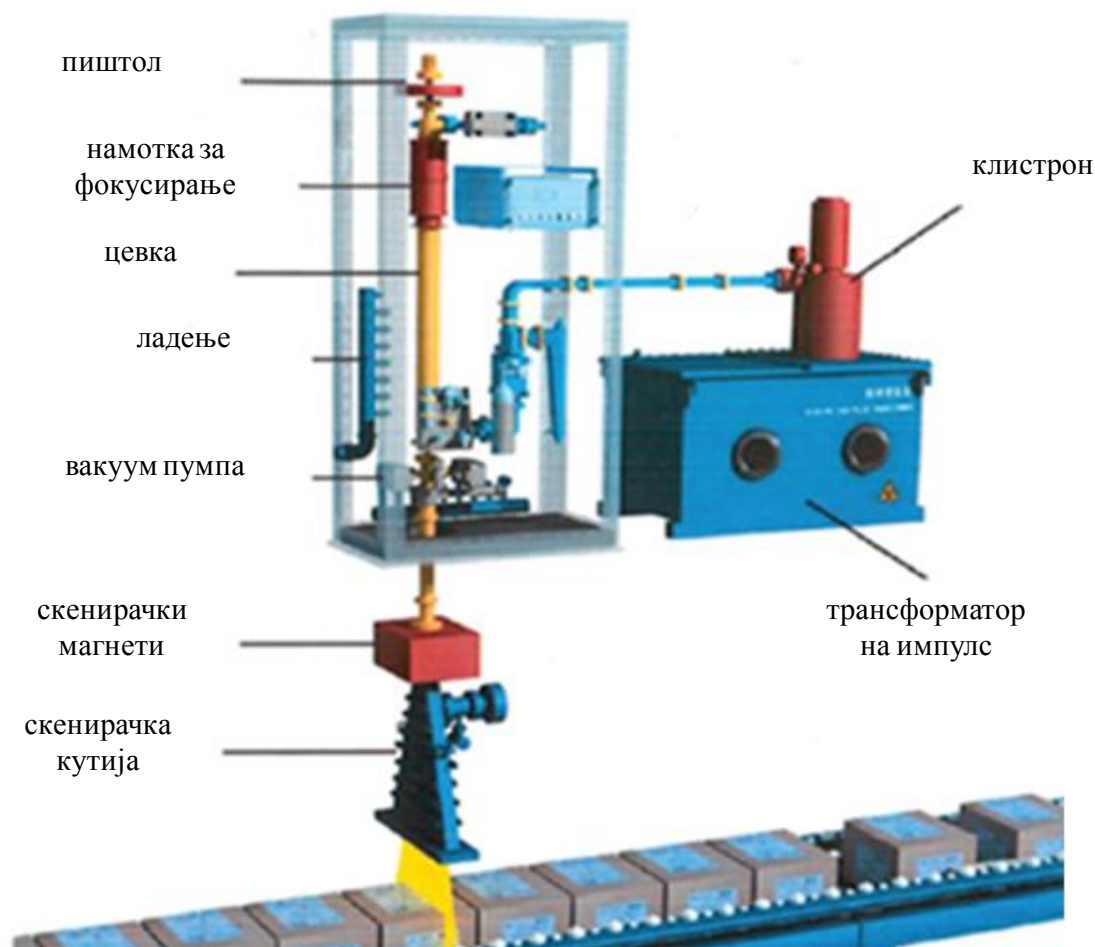
---

управување со материјалот што се третира, којшто го движи материјалот на точно определен начин. За постигнување големи вредности на кинетичката енергија на електроните, најчесто користени акцелератори во индустријата за третирање храна со јонизирачко зрачење се микробрановите акцелератори. Наместо произведување на висок напон низ диелектричен изолатор, овие машини забрзуваат електрони коишто потекнуваат од вжештена катода преку наизменично електрично поле во вакуумски електромагнетни шуплини. Електронскиот сноп се емитира преку пиштолот, по што поминува низ намотката за фокусирање, а потоа низ цевка. Трансформаторот на импулс и клистронот овозможуваат добивање на моќни микробрани. Вакуум пумпата го овозможува ладењето на системот. Овие уреди даваат снопови со димензии поголеми од димензиите на производите што се третираат, па со употреба на скенирачки систем се добива рамномерен сноп. Ова најчесто се постигнува со временски зависно магнетно насочување на снопот. Преку скенирачки магнети и скенирачка кутија се добива сноп со посакуваните димензии.

Ако производот се третира директно со електронски сноп, тогаш забрзаниот сноп од шуплината поминува преку тенок слој од некој материјал (најчесто титаниум). Во случај кога е потребно рендгенско зрачење, тогаш се користат истиот акцелератор и скенирачки систем, но електронскиот сноп не заемодејствува со производот што се третира. Наместо тоа, електронскиот сноп поминува низ претворувач изработен од метал со голем атомски број, како што се тантал или волфрам. Кога снопот заемодејствува со претворувачот, по пат на бремштралунг се формира рендгенско зрачење.

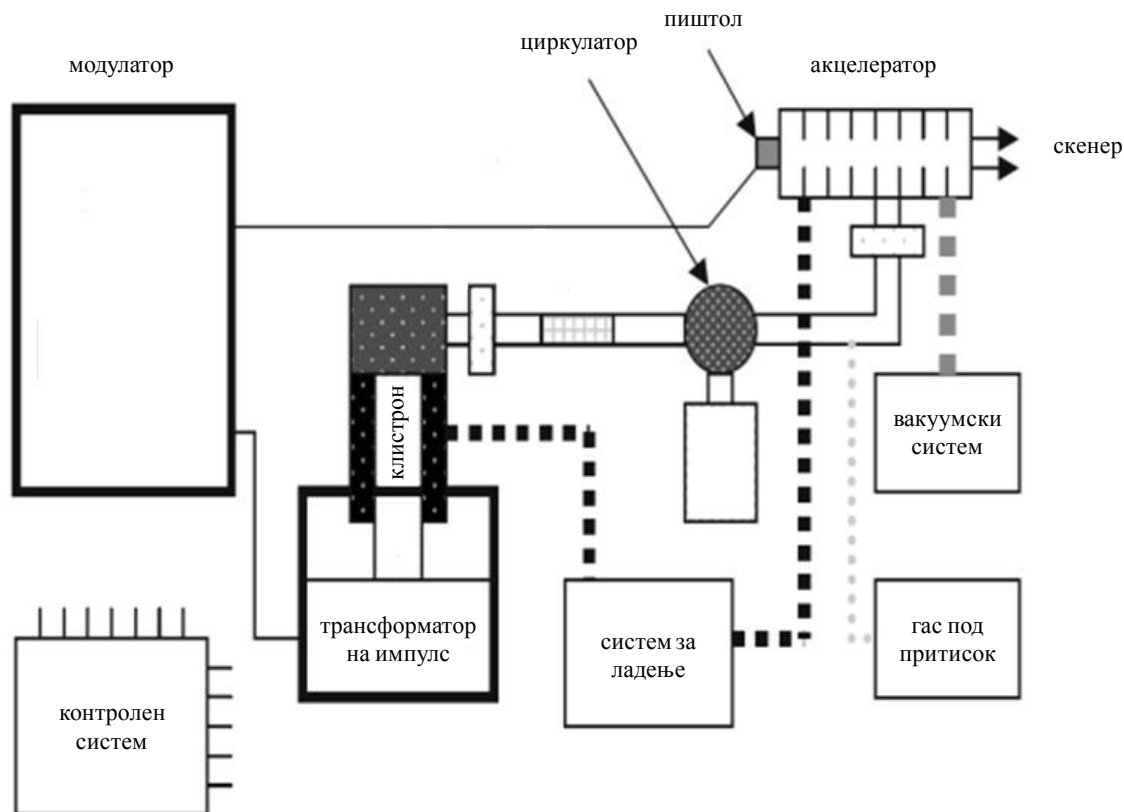
Производот што се третира се движи низ електронскиот сноп или снопот на рендгенско зрачење со помош на системот за управување на материјалот. Со временски одредено изложување на материјалот на зрачењето, со точно определена брзина на движење, се постигнува посакуваната вредност на дозата на јонизирачко зрачење.

На Слика 27 шематски е прикажана една постројка за третирање на храна со јонизирачко зрачење каде што како извор се користи акцелератор.



**Слика 27.** Шематски приказ на постројка со генератор на електронски сноп за третирање храна со јонизирачко зрачење [79]

На Слика 28 е прикажан блок-дијаграм на типичен акцелератор којшто се користи за третман на храната со јонизирачко зрачење. Електроните се добиваат во електронскиот пиштол со емисија од вжештена катода. Со помош на електрично поле помеѓу електродите се постигнува добивање на тесен електронски сноп. Со помош на клистрон или магнетрон се добива осцилирачко електрично поле. Со ова осцилирачко електрично поле се постигнува посакуваната кинетичка енергија на електронскиот сноп. Помошните делови во системот служат за постигнување на висок вакуум во акцелераторот, за ладење и за контрола на температурата.



**Слика 28.** Блок-дијаграм на типичен акцелератор којшто се користи за третирање храна со јонизирачко зрачење [1]

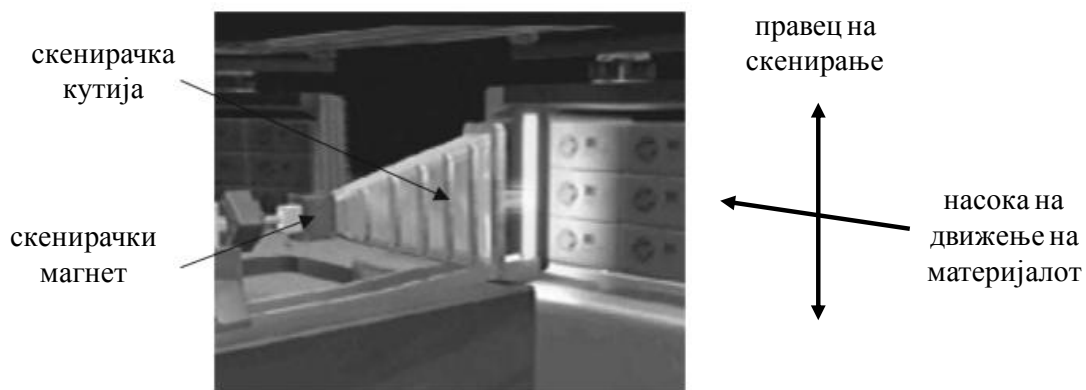
Клистронот и пиштолот се напојуваат од модулагор под висок напон, којшто наизменичната струја ја претвора во репетитивни импулси. Модулагорот најчесто користи pulse-formin-network (PFN) и тиратрон за формирање на импулсите. За акцелератори со моќност поголема од 10 kW најчесто употребувана микробранова цевка е клистронот, додека пак за послабите акцелератори почесто се користи магнетронот.

Клистронот претставува уред за добивање линеарен сноп којшто го користи принципот на модулација на брзината за добивање на микробранови импулси. Клистроните што се дел од системите за третман на храната со јонизирачко зрачење најчесто работат на напон од околу 100 kV и произведуваат импулси со моќност од 5 MW. Клистронот најчесто работи како засилувач и се користи кога се потребни фреквенции со вредност над 300 MHz. Клистронот претставува линеарна микробранова цевка што го користи принципот на модулација на брзини за засилување на слаби микробранови сигнали. Клистронот се состои од електронски пиштол, шуплина што се напојува од слаб радиофреквентен извор, серија

засилувачки шуплини, излезна шуплина и колектор на снопот. Сите делови, освен колекторот на снопот, имаат скоро еднаква резонантна фреквенција како и радиофреквентниот извор. Снопот поминува низ цевката со помош на соленоидално магнетно поле. Кога доаѓаат во првата шуплина, дел од електроните од снопот се забрзуваат, а дел се забавуваат. Забрзаните електрони ги прстигнуваат електроните со намалена брзина и овој процес продолжува и во останатите шуплини. На овој начин се постигнува засилување на снопот што доаѓа во излезната шуплина.

Магнетронот се состои од серија резонантни шуплини што ја претставуваат анодата, кружно наредени околу катодата. Електроните се емитираат од катодата со приложување на висок напон. Со помош на статичко магнетно поле, коешто е нормално на електричното поле, се постигнува електроните да кружат околу катодата. Електроните притоа ги екситираат шуплините и се собираат на анодата. На овој начин, енергијата на електричниот потенцијал на приложениот напон се претвора во енергија на микробранови. Магнетроните што се користат во системите за третман на храна со јонизирачко зрачење вообичаено работат на напон од неколку десетици киловолти.

Рамномерна доза на јонизирачко зрачење се постигнува со скенирачкиот систем, којшто се состои од скенирачка кутија и скенирачки магнет. Овој систем е прикажан на Слика 29.



Слика 29. Скенирачки систем за добивање на рамномерен сноп [1]

Основната функција на системот за управување со материјалот е обезбедување на рамномерно поминување на материјалот низ зоната на зрачење. За максимална

ефикасност на третманот потребно е да нема празнини помеѓу производите и да нема варијации во дебелината на примероците.

Јонизирачкото зрачење создава високо реактивни јони во храната што се третира. Нивната дифузија во вода, што е присутна во свежата храна, ја зголемува ефикасноста на процесот. Тие може да имаат директен ефект врз микроорганизмите во храната, со дестабилизација на ДНК, или индиректен, со создавање на јони на вода коишто ги оштетуваат клеточните компоненти.

Производите третирани со јонизирачко зрачење треба да се обележани со симболот радурa, прикажан на Слика 30.



**Слика 30.** Радурa – симбол со значење „Третирано со јонизирачко зрачење“ [80]

За постигнување на различни ефекти при третманот на храната со јонизирачко зрачење се користи зрачење со различни вредности на дозата. Апсорбирана доза е апсорбираната енергија на единица маса. Единица за апсорбирана доза е греј, каде што:

$$1\text{Gy} = 1 \frac{\text{J}}{\text{kg}} . \quad (50)$$

Мали вредности на дозата (<1 kGy) се користат за инхибирање на зреењето и појавата на никулци. Средни вредности на дозата (1 – 10 kGy) го намалуваат бројот на патогени микроорганизми. Големи вредности на дозата (>10 kGy) се користат за стерилизација на пакувано месо и болничка храна.

За храната што се третира со јонизирачко зрачење се одредува најмалата вредност на дозата што е потребна за да се постигнат саканите ефекти. Најчесто се

смета дека доволна вредност на дозата е онаа со којашто популацијата на микроорганизми се намалува за фактор  $10^5$  [1]. Молекулата на ДНК е прилично голема, па со релативно мали вредности на дозата на јонизирачкото зрачење со коешто се третира храната се постигнува ефективно уништување на микроорганизмите што се одговорни за предизвикување болести, без притоа да дојде до значителна промена на нутритивните и сензорните квалитети на јаглехидратите, протеините и липидите во храната. Загревањето, дехидрирањето и готвењето се причина за поголеми нутритивни загуби отколку јонизирачкото зрачење.

За определување на вредноста на апсорбираната доза се користат дозиметри коишто се изложени на истото зрачење како и храната што се третира, за исто време. За правилно определување на вредноста на апсорбираната доза потребно е дозиметрискиот систем да дава добро дефиниран хемиски или физички одговор на јонизирачкото зрачење којшто, преку калибрациона крива, ќе се искористи за определување на вредноста на апсорбираната доза.

## **5. Мерења со стандардни материјали и примена на протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со метод на термолуминисценција**

### **5.1 Примена на протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со метод на термолуминисценција при стандардни услови**

Со цел да се потврди протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење која содржи силикатни минерали со примена на метод на термолуминисценција, направени се мерења со примероци од повеќе стандардни материјали:

- кварц;
- песок, којшто претставува мешавина од повеќе силикатни минерали, главно кварц и фелдспат;
- црвен пипер; и
- коприва.

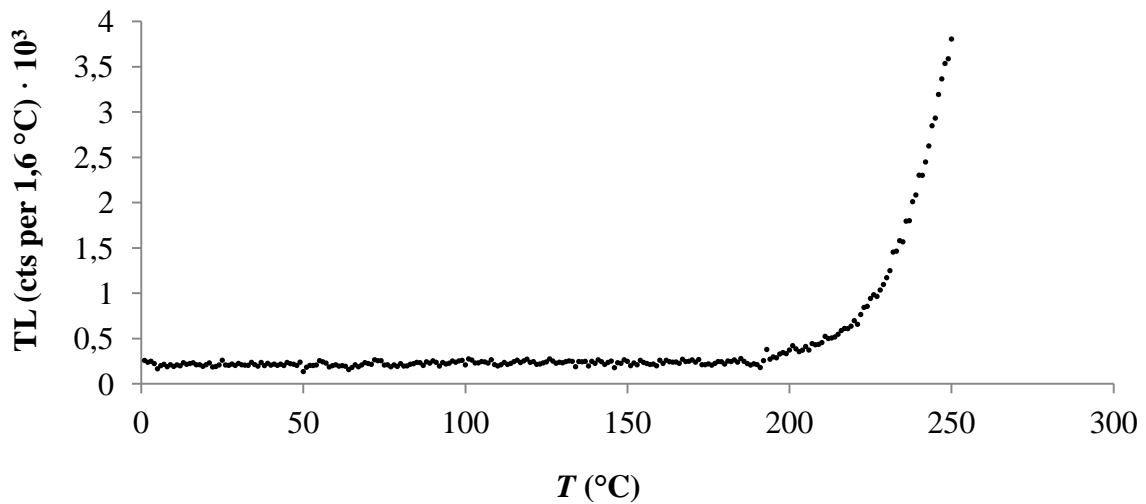
Испитано е поведението на луминисцентната крива за нетретирани примероци и за примероци третирани со одредена вредност на дозата на јонизирачко зрачење. Со оглед на тоа што многу видови храна содржат силикатни минерали, или пак тие се појавуваат како нечистотија, со утврдување на појавата на карактеристичен максимум на луминисцентната крива во температурното подрачје од 150 – 250 °C кај кварцот и фелдспатот, коишто биле третирани со јонизирачко зрачење, се потврдува постоењето на овој максимум кај примероците од храна коишто биле третирани со јонизирачко зрачење.

Со цел да се утврди дали нетретираниите примероци се чувствителни на термолуминисценција, за сите испитани примероци се добиени двете луминисцентни криви. За идентификација на примероците од црвен пипер и коприва како третирани, односно нетретирани со јонизирачко зрачење, се користени двете постапки: набљудување на положбата на максимумот на интензитетот на

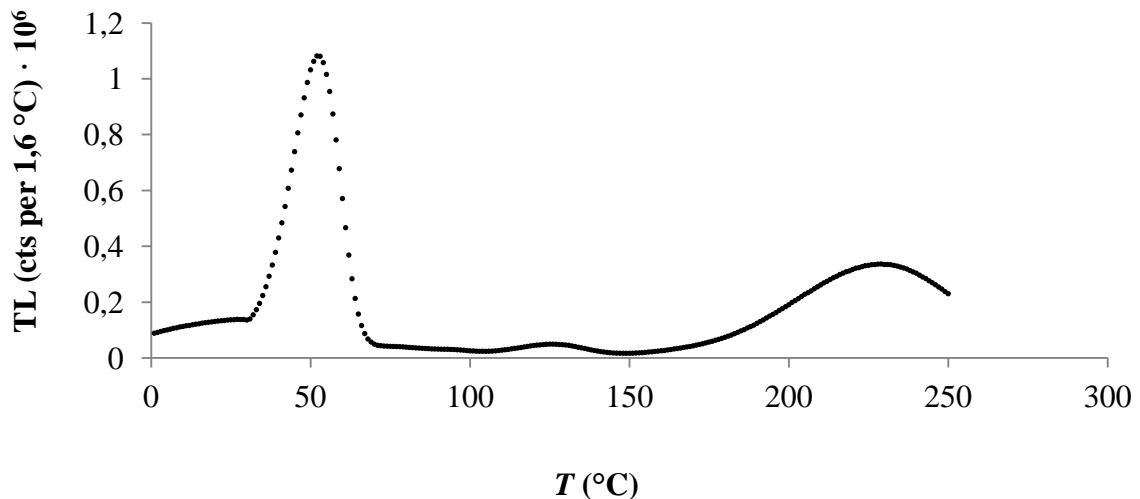


термолуминисценција на температурната скала и пресметување на термолуминисцентниот однос.

Графиците на коишто се прикажани луминисцентните криви за еден испитан примерок од кварц се дадени на Слика 31 до Слика 32.



Слика 31. Луминисцентна крива за примерок од нетретиран кварц

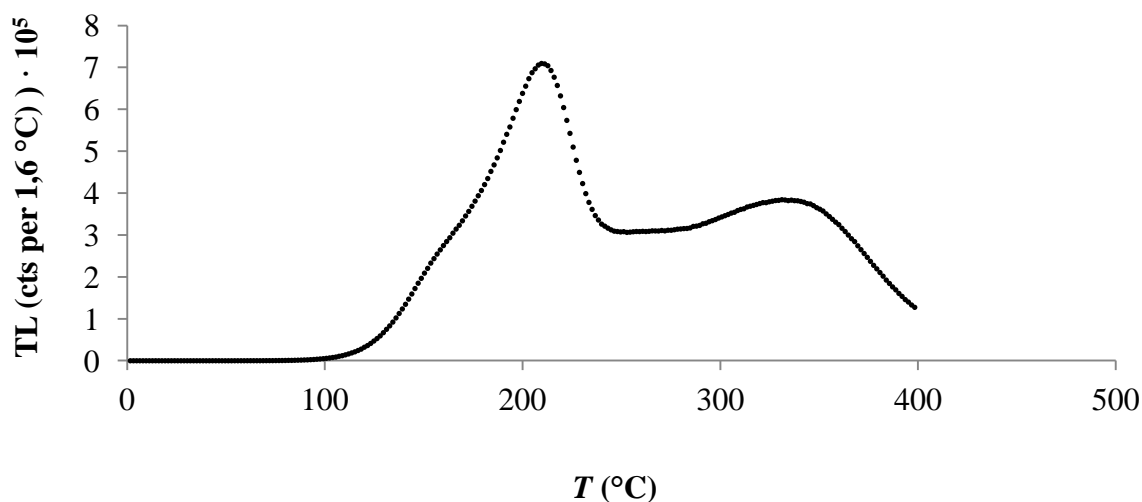


Слика 32. Луминисцентна крива за примерок од кварц третиран со извор на бета зрачење за време од 180 s

Од графикот прикажан на Слика 31 може да се види дека кај примерокот од кварц којшто не бил третиран со јонизирачко зрачење не се јавува максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C. Зголемувањето на интензитетот на термолуминисценција во подрачјето на повисоките температури е резултат на природното зрачење на коешто бил изложен кварцот пред испитувањето.

За разлика од нетретираниот кварц, кај кварцот третиран со јонизирачко зрачење се забележува карактеристичен максимум на луминисцентната крива во температурното подрачје од 150 – 250 °C. Кај кварцот третиран со јонизирачко зрачење се јавуваат и други карактеристични максимуми на луминисцентната крива, но тие не се од интерес кога се работи за испитување на примероци од храна.

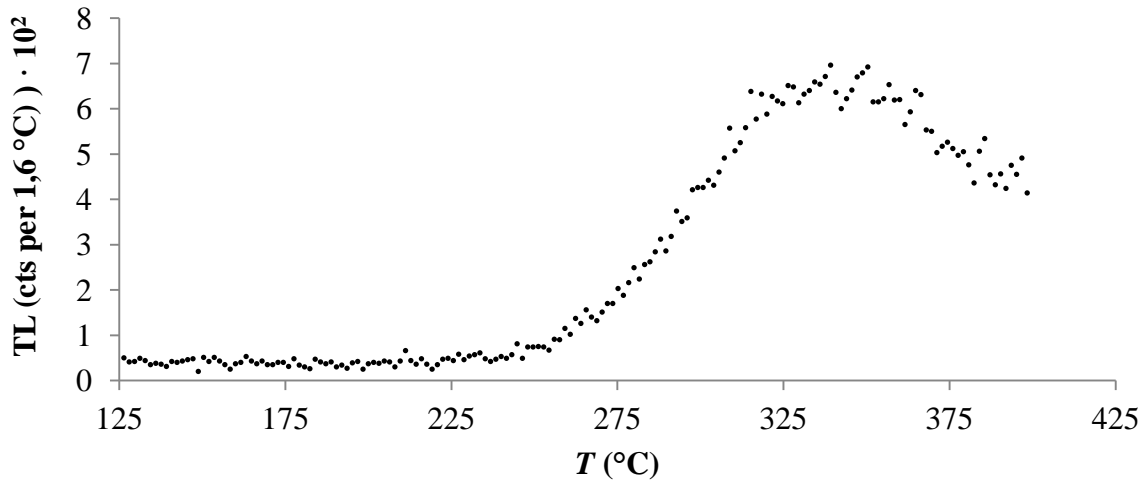
Графикот на којшто е прикажана луминисцентната крива за еден испитан примерок од песок е даден на Слика 33.



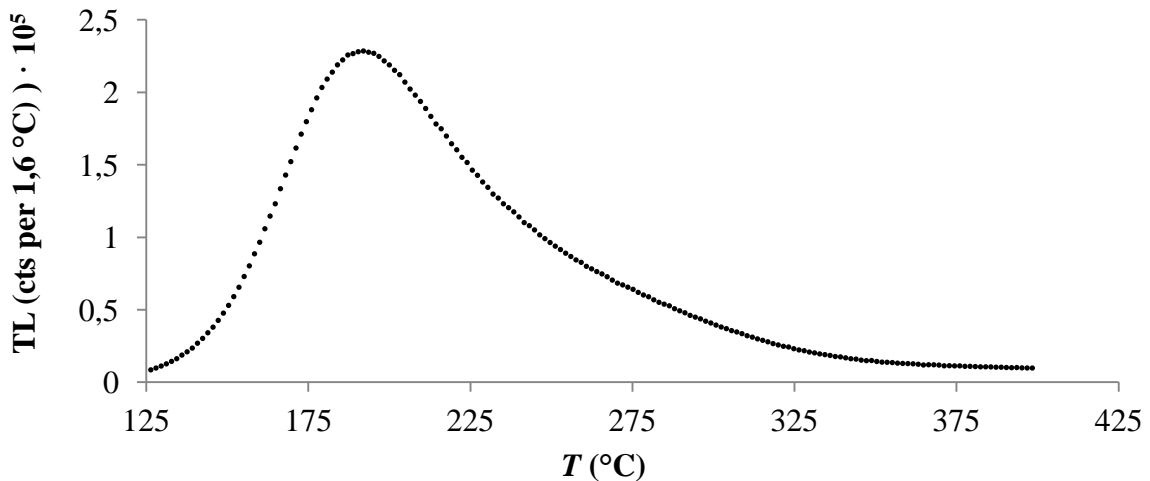
**Слика 33.** Луминисцентна крива за примерок од песок третиран со вредност на дозата од 1 kGy

Кај примерокот од песок, што претставува комбинација од силикатни минерали како кварц и фелдспат, којшто во конкретниот случај е третиран со јонизирачко зрачење, се јавува карактеристичен максимум на луминисцентната крива во температурното подрачје од 150 – 250 °C.

Графиците на коишто се прикажани луминисцентните криви за испитаните примероци од црвен пипер, како стандарден материјал, за нетретиран примерок и примерок третиран со јонизирачко зрачење со вредност на дозата од 1 kGy, се дадени на Слика 34 до Слика 37.



Слика 34. Луминисцентна крива 1 за нетретиран примерок од црвен пипер

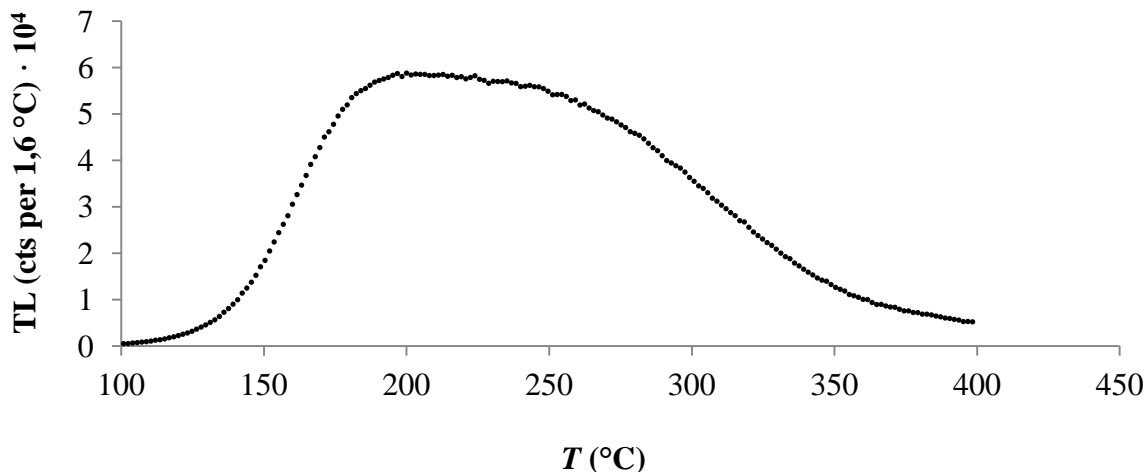


Слика 35. Луминисцентна крива 2 за нетретиран примерок од црвен пипер

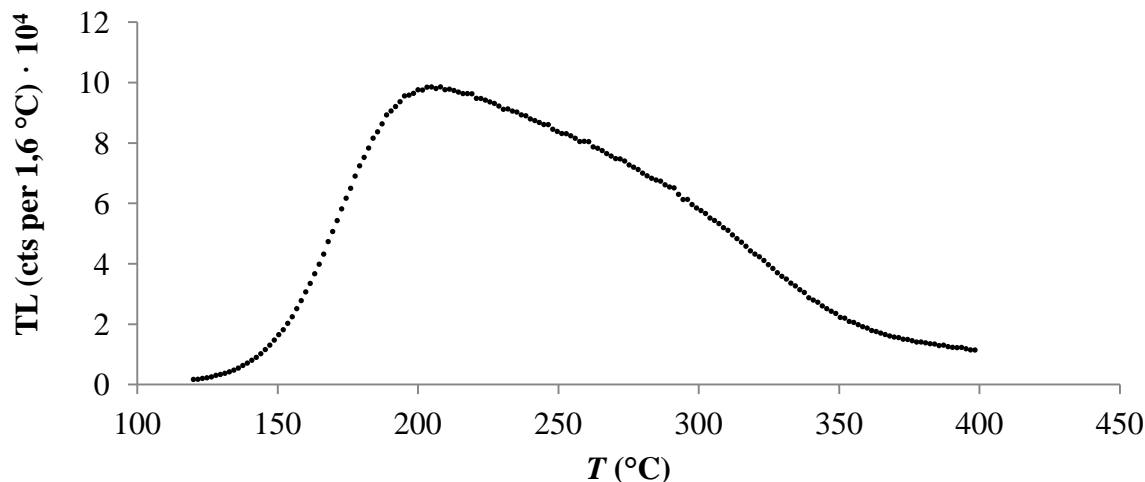
Кај нетретираниот примерок од црвен пипер со првото испитување со метод на термолуминисценција се јавува максимум во подрачјето на високите температури. По изложувањето на примерокот на јонизирачко зрачење се јавува максимум на

термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C. Ова потврдува дека примерокот е чувствителен на термолуминисценција.

Земајќи ги предвид двете луминисцентни криви за примерокот, може да се заклучи дека примерокот не бил третиран со јонизирачко зрачење.



**Слика 36.** Луминисцентна крива 1 за примерок од црвен пипер третиран со доза со вредност од 1 kGy

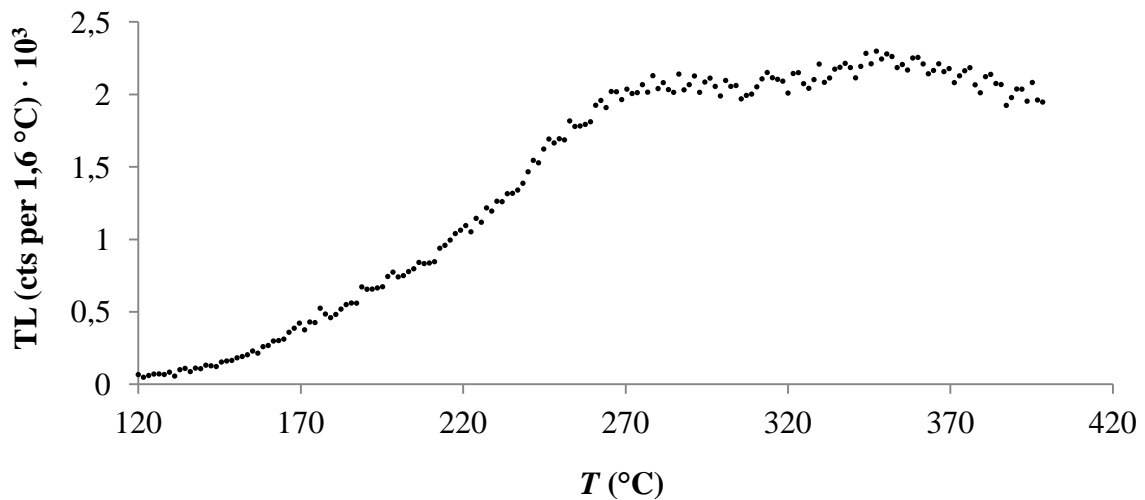


**Слика 37.** Луминисцентна крива 2 за примерок од црвен пипер третиран со доза со вредност од 1 kGy

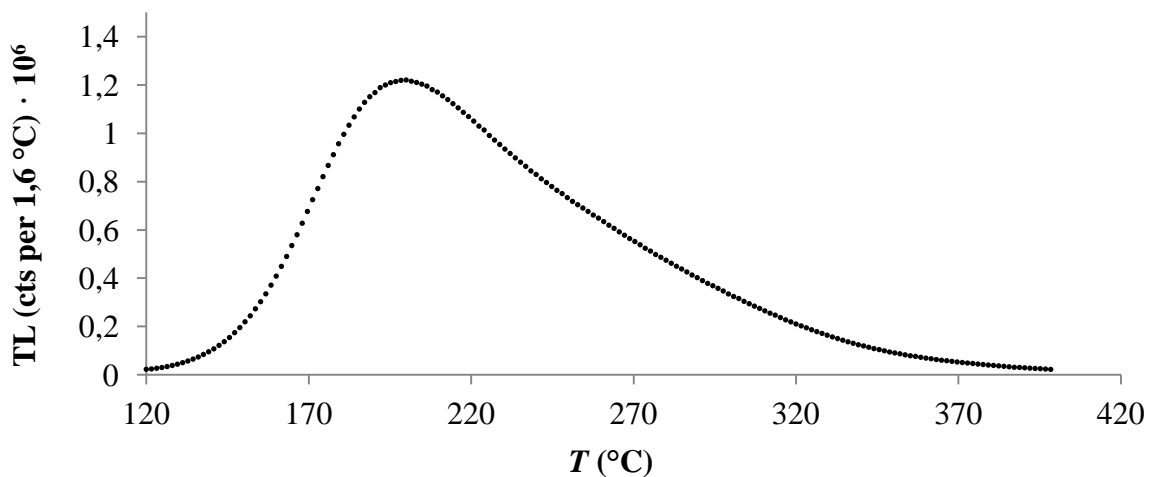
Со третирањето примерокот од црвен пипер се добива карактеристична луминисцентна крива, со максимум во температурното подрачје од 150 – 250 °C. За

термолуминисцентниот однос е добиена вредност 0,66, што претставува поголема вредност од 0,1. Со ова испитаниот примерок се идентификува како третиран со јонизирачко зрачење.

Графиците на коишто се прикажани луминисцентните криви за испитаните примероци од коприва, за нетретиран примерок и примерок третиран со јонизирачко зрачење со вредност на дозата од 1 kGy, се дадени на Слика 38 до Слика 41.



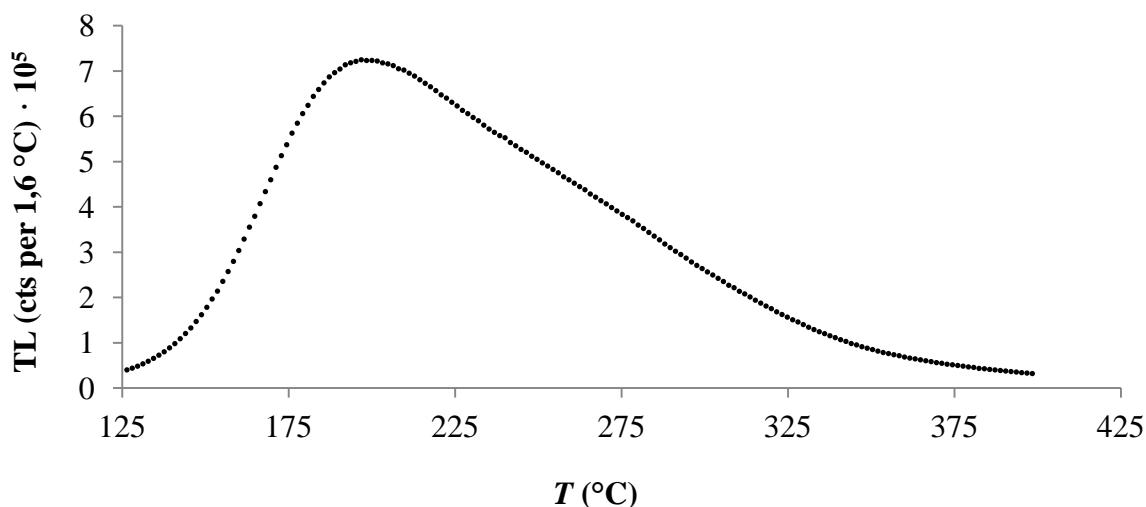
Слика 38. Луминисцентна крива 1 за нетретиран примерок од коприва



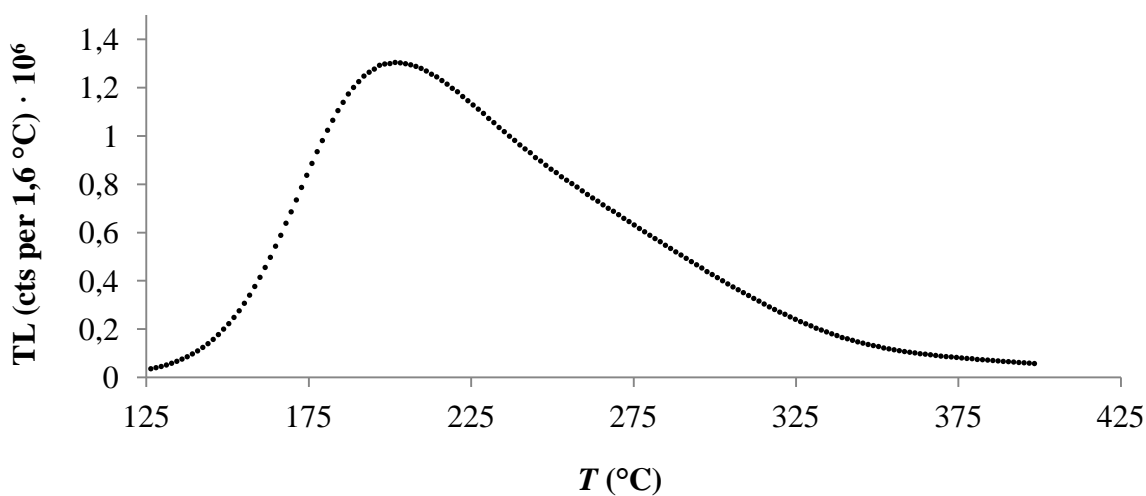
Слика 39. Луминисцентна крива 2 за нетретиран примерок од коприва

Кај нетретираниот примерок од коприва со првото испитување со метод на термолуминисценција се јавува максимум во подрачјето на високите температури. По изложувањето на примерокот на јонизирачко зрачење се јавува максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C. Ова потврдува дека примерокот е чувствителен на термолуминисценција.

Земајќи ги предвид двете луминисцентни криви за примерокот, може да се заклучи дека примерокот не бил третиран со јонизирачко зрачење.



Слика 40. Луминисцентна крива 1 за примерок од коприва третирана со доза со вредност од 1 kGy



Слика 41. Луминисцентна крива 2 за примерок од коприва третирана со доза со вредност од 1 kGy

Кај третираниот примерок од коприва се јавува карактеристична луминисцентна крива, со максимум во температурното подрачје од 150 – 250 °C. За термолуминисцентниот однос е добиена вредност 0,58, што претставува поголема вредност од вредноста 0,1. Со ова испитаниот примерок се идентификува како третиран со јонизирачко зрачење.

## 5.2 Зависност на интензитетот на луминисценција од дозата

И покрај тоа што за определување на вредноста на апсорбираната доза се користат дозиметри, сепак вистинската вредност на апсорбираната доза може да се менува во зависност од геометријата на пакувањето и количината на храна во него. Според резултатите од ова истражување, може да се каже дека постои јасна зависност на луминисцентниот сигнал од дозата, што пак покажува дека методите на фотостимулирана луминисценција и термолуминисценција може да послужат за развој на протокол за проценка на дозата апсорбирана од различни видови храна. Сепак, точно и прецизно определување на дозата, па дури и проценка, не може да се направи без да се земат предвид и други фактори, како што се условите на чување на примероците, нивниот минерален состав, условите на третирање со јонизирачко зрачење итн.

Третирањето на испитуваните примероци е направено со извор на гама зрачење кобалт-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) во Институтот за нуклеарни науки во Винча, Србија. Вредноста на апсорбираната доза е контролирана со стандард на етанол хлорин бензен, со неодреденост од 2 %. Системот за третман е калибриран во лабораторијата RISO во Роскилде, Данска.

За ова истражување се направени мерења со примероци од црвен пипер, луцерка, женшен, зелен чај, нане, куркума и чај од мајчина душичка. Од сите видови храна се испитани нетретирани примероци и примероци третирани со јонизирачко зрачење со вредности на дозата од 1 kGy, 5 kGy и 10 kGy.

Добиените резултати се прикажани во Табела 1.

**Табела 1.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, на примероци од храна третирана со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење изразена во единицата kGy

Примерок	$N$			
	0 kGy	1 kGy	5 kGy	10 kGy
Црвен пипер	1261±48	946501±973	2243722±1498	2773709±1666
Луцерка	1988±60	873252±935	2718305±1649	3131849±1770
Женшен	2051±56	1186266±1090	2330155±1527	2838005±1685
Зелен чај	739±43	26733±167	76220±278	106669±328
Нане	485±40	78981±283	154225±394	206810±456
Куркума	513±40	104990±326	353964±596	355481±597
Чај од мајчина душичка	897±44	55419±238	112956±338	163970±406

Стандардната девијација  $\sigma$  и стандардната грешка  $u$  на сигналот (природниот логаритам на бројот на регистрирани импулси  $\ln N_i$ ) од вкупно 60 вредности добиени во секоја секунда од мерењето се пресметани од равенките (51) и (52):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (\ln N_i - \overline{\ln N})^2}{59}}, \quad (51)$$

$$u = \frac{\sigma}{\sqrt{60}}. \quad (52)$$

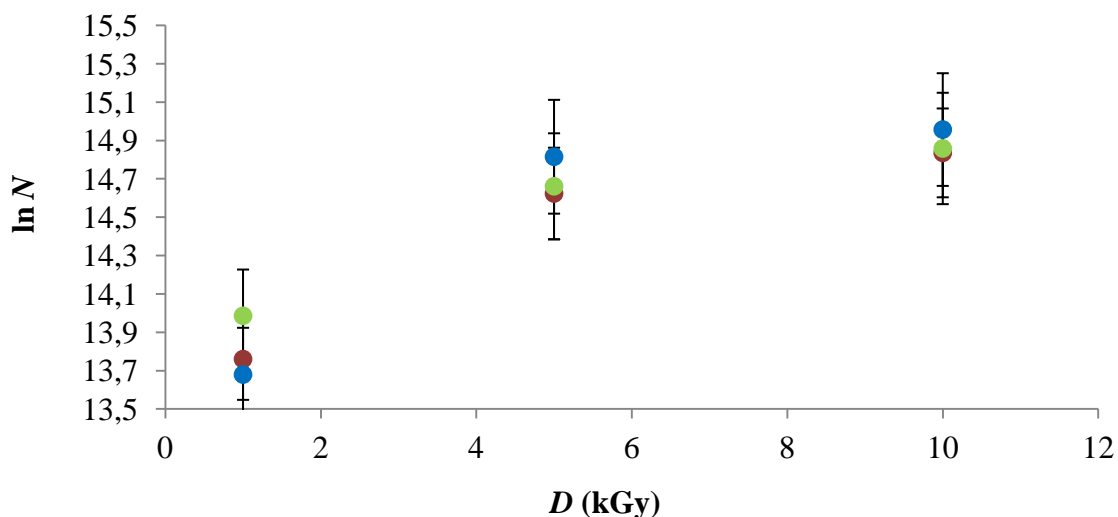
Вредностите на стандардната девијација и стандардната грешка на сигналот се прикажани во Табела 2.



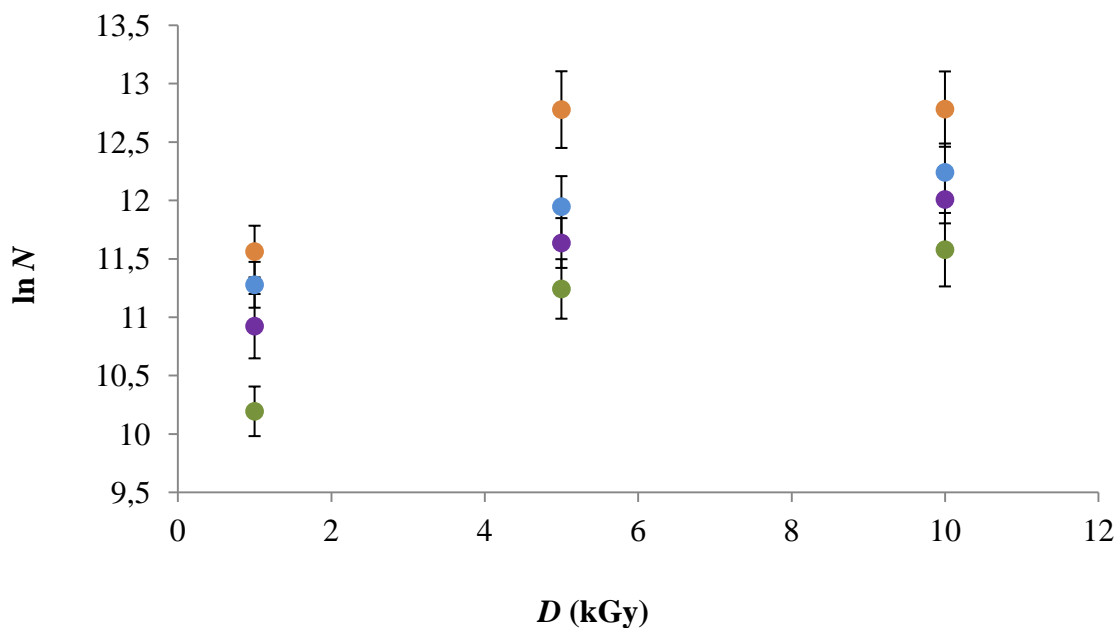
**Табела 2.** Вредности на стандардната девијација  $\sigma$  и стандардната грешка  $u$  на природниот логаритам од вкупниот број регистрирани импулси при мерењата со метод на фотостимулирана луминисценција за примероци третирани со три вредности на апсорбираната доза од 1 kGy, 5 kGy и 10 kGy.

Примерок	1 kGy		5 kGy		10 kGy	
	$\sigma$	$u$	$\sigma$	$u$	$\sigma$	$u$
Црвен пипер	0,2124	0,0274	0,2389	0,0308	0,2316	0,0299
Луцерка	0,2438	0,0315	0,2967	0,0383	0,2937	0,0379
Женшен	0,2411	0,0311	0,2762	0,0357	0,2903	0,0375
Зелен чај	0,2123	0,0274	0,2548	0,0329	0,3146	0,0406
Нане	0,1962	0,0253	0,2613	0,0337	0,2471	0,0319
Куркума	0,2211	0,0285	0,3283	0,0424	0,3225	0,0416
Чај од мајчина душичка	0,2754	0,0355	0,2132	0,0275	0,2045	0,0264

Графиците на коишто е прикажана зависноста на природниот логаритам на вкупниот број регистрирани импулси  $\ln N$  од вредноста на дозата на јонизирачко зрачење  $D$  за сите испитани примероци се дадени на Слика 42 до Слика 43.



**Слика 42.** Зависност на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, од големината на дозата  $D$  за примероците од црвен пипер (црвени точки), луцерка (сини точки) и женшен (зелени точки)



**Слика 43.** Зависност на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, од големината на дозата  $D$  за примероци од зелен чај (зелени точки), нане (сини точки), куркума (портокалови точки) и чај од мајчина душичка (виолетови точки)

Во Табела 3 се дадени резултатите од мерењата со методот на фотостимулирана луминисценција на примероци од црвен пипер и коприва третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење. Третирањето и на овие примероци е направено со извор на гама зрачење кобалт-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) во Институтот за нуклеарни науки во Винча, Србија.

**Табела 3.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примероци од црвен пипер и коприва третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење

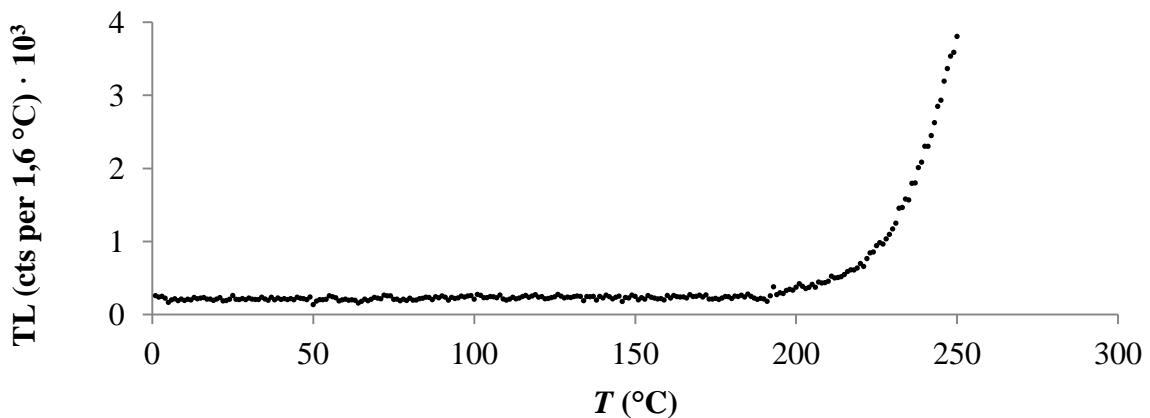
Примерок	$N$
Црвен пипер, 0 kGy	2113±62
Црвен пипер, 1 kGy	37997±199
Црвен пипер, 8 kGy	1674428±1295
Коприва, 0 kGy	298±44
Коприва, 1 kGy	64811±258
Коприва, 5 kGy	101854±322

И кај овие резултати се забележува дека интензитетот на фотостимулирана луминисценција се зголемува со зголемување на дозата на јонизирачко зрачење со којашто се третирани примероците.

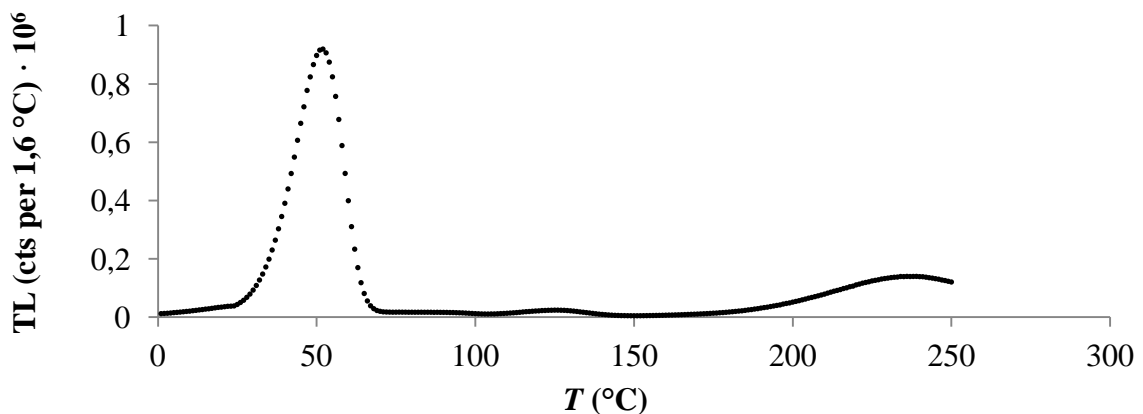
Во продолжение се дадени резултатите од мерењата направени со метод на термолуминисценција на примероци третирани со различни вредности на дозата.

Кварцот којшто е користен во испитувањето е стандарден материјал од Нордискиот центар за луминисцентно истражување во Орхус, Данска.

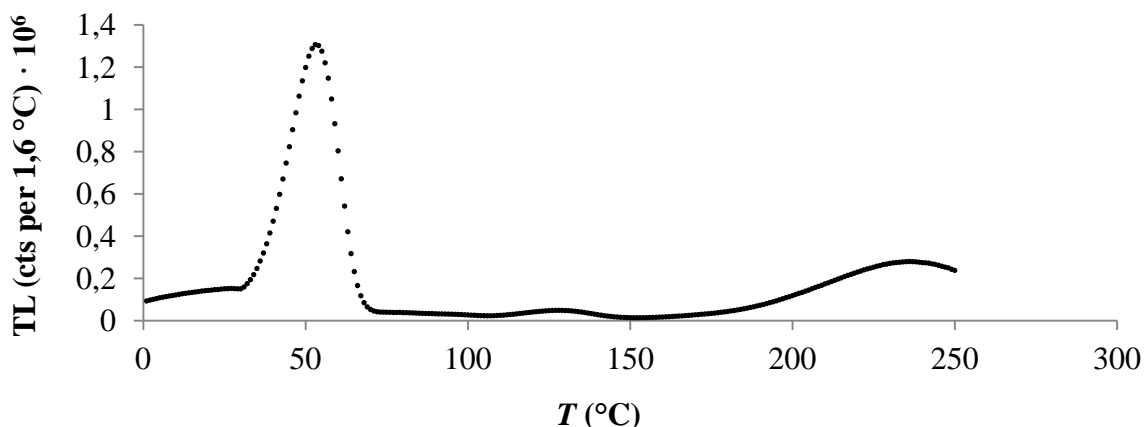
Кварцот којшто не е третиран со јонизирачко зрачење подлежи на испитување со метод на термолуминисценција при различно време на третман со јонизирачко зрачење (60 s, 120 s и 180 s), а со тоа добива и различна вредност на апсорбираната доза. Графиците на коишто се прикажани луминисцентните криви за испитаните примероци од кварц се дадени на Слика 44 до Слика 47.



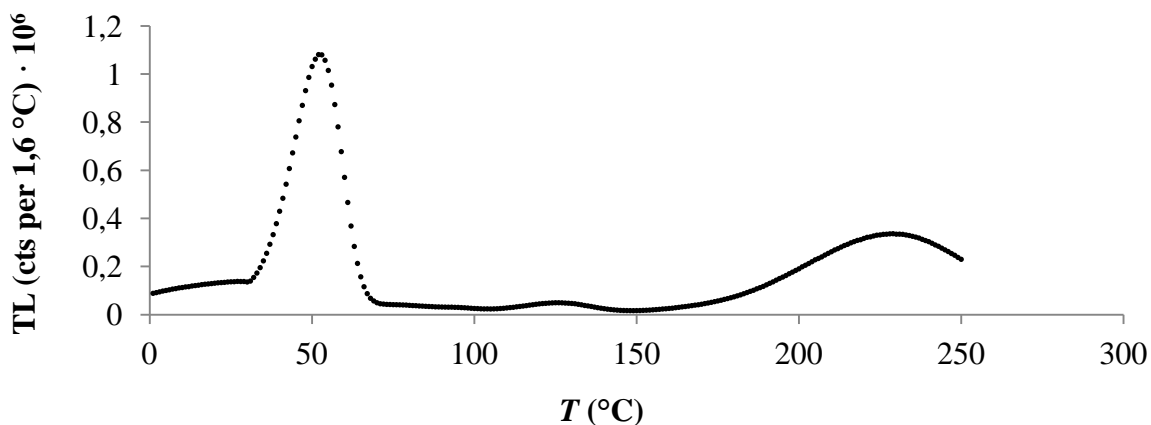
Слика 44. Луминисцентна крива за примерок од нетретиран кварц



Слика 45. Луминисцентна крива за примерок од кварц по време од 60 s третман со извор на бета зрачење



Слика 46. Луминисцентна крива за примерок од кварц по време од 120 s третман со извор на бета зрачење



Слика 47. Луминисцентна крива за примерок од кварц по време од 180 s третман со извор на бета зрачење

Во Табела 4 се сумирани резултатите од овие мерења.

**Табела 4.** Карактеристики на луминисцентните криви добиени за примероци од кварц третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење при различно време  $t$ : прв максимум на термолуминисценција  $TL_1$ , втор максимум на термолуминисценција  $TL_2$ , трет максимум на термолуминисценција  $TL_3$

$t$	$TL_1$	$TL_2$	$TL_3$
(s)	(cts per 1,6 °C)	(cts per 1,6 °C)	(cts per 1,6 °C)
60	919171	23819	139521
120	1301739	47744	279095
180	1081492	49706	336745

Овие резултати водат до заклучок дека интензитетот на термолуминисценција се зголемува со зголемување на времето на изложеност на јонизирачко зрачење, односно со зголемување на вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којашто се третирани примероците.

Освен со примероци од кварц, зависноста на интензитетот на термолуминисценција од вредноста на дозата на јонизирачко зрачење е испитана и со примероци од храна, коишто вклучуваат коријандер, печурки, црвен пипер и коприва.

Примероците од коријандер се третирани со три различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење: 1 kGy, 5 kGy и 10 kGy. Кај сите испитани примероци максимумот на термолуминисценција се јавува во температурното подрачје од 150 – 250 °C.

Во Табела 5 се дадени резултатите добиени со испитувањето на овие примероци со метод на термолуминисценција.

**Табела 5.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци на коријандер третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење

Примерок	TL1/TL2
Коријандер, 1 kGy	0,20
Коријандер, 5 kGy	1,80
Коријандер, 10 kGy	3,17

Добиените резултати покажуваат дека интензитетот на термолуминисценција се зголемува со зголемување на дозата на јонизирачко зрачење со којашто се третирани примероците.

Примероците од печурки се третирани со три различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење: 1 kGy, 5 kGy и 10 kGy. Кај сите испитани примероци максимумот на термолуминисценција се јавува во температурното подрачје од 150 – 250 °C.

Во Табела 6 се дадени резултатите добиени со испитувањето на овие примероци со метод на термолуминисценција.

**Табела 6.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци од печурки третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење

Примерок	TL1/TL2
Печурки, 1 kGy	0,76
Печурки, 5 kGy	1,01
Печурки, 10 kGy	1,77

Добиените резултати покажуваат дека интензитетот на термолуминисценција се зголемува со зголемување на дозата на јонизирачко зрачење со којашто се третирани примероците.

Примероците од црвен пипер се третирани со две различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење: 1 kGy и 8 kGy. Кај овие примероци максимумот на термолуминисценција се јавува во температурното подрачје од 150 – 250 °C. Дополнително е испитан и нетретирани примерок од истиот материјал, кај којшто максимумот на термолуминисценција за првата луминисцентна крива се јавува надвор од температурното подрачје од 150 – 250 °C. Во Табела 7 се дадени резултатите добиени со испитувањето на овие примероци со метод на термолуминисценција.

**Табела 7.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци од црвен пипер третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење

Примерок	TL1/TL2
Црвен пипер, 0 kGy	0,0003
Црвен пипер, 1 kGy	0,66
Црвен пипер, 8 kGy	1,42

Кај примероците од црвен пипер се забележува поголема вредност на термолуминисцентниот однос во случај кога тие се третирани со поголема вредност на дозата на јонизирачко зрачење.

Примероците од коприва се третирани со две различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење од 1 kGy и 5 kGy. Кај овие примероци максимумот на термолуминисценција се јавува во температурното подрачје од 150 – 250 °C. Дополнително е испитан и нетретиран примерок, кај којшто максимумот на термолуминисценција за првата луминисцентна крива се јавува надвор од температурното подрачје од 150 – 250 °C.

Во Табела 8 се дадени резултатите добиени со испитувањето на овие примероци со метод на термолуминисценција.

**Табела 8.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци од коприва третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење

Примерок	TL1/TL2
Коприва, 0 kGy	0,0009
Коприва, 1 kGy	0,58
Коприва, 5 kGy	1,33

Кај примероците од коприва се забележува поголема вредност на термолуминисцентниот однос во случај кога тие се третирани со поголема вредност на дозата на јонизирачко зрачење.

### 5.3 Интеркомпаративни испитувања

Со цел да се провери протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на термолуминисценција, освен испитувањето со стандардни материјали, направени се и интеркомпаративни испитувања со повеќе

реномирани лаборатории коишто работат во областа: Независната лабораторија за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење при Институтот за нуклеарна хемија и технологија во Варшава, Полска; лабораторијата во Eurofins Analytik GmbH, Хамбург, Германија; лабораторијата во AERIAL, Илкирх, Франција; и лабораторијата во Одделот за здравство и општествени работи при Канцеларијата за заштита на потрошувачи и контрола на храна во Арау, Швајцарија.

Резултатите од овие испитувања ја потврдуваат точноста на развиениот протокол, а подоцна се искористени во процесот на акредитација на Лабораторијата за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење при Факултетот за електротехника и информациски технологии во Скопје (Лабораторија 1).

Во продолжение се дадени резултатите од овие испитувања.

### **Интеркомпарација со Независната лабораторија за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење при Институтот за нуклеарна хемија и технологија во Варшава, Полска (Лабораторија 2)**

При оваа интеркомпарација се направени испитувања на примероци од црвен пипер, од коишто нетретиран примерок и примерок третиран со јонизирачко зрачење со вредности на дозата од 1 kGy и 8 kGy; и примероци од коприва, од коишто нетретиран примерок и примерок третиран со јонизирачко зрачење со вредности на дозата од 1 kGy и 5 kGy.

Сите примероци се поделени на два дела, од коишто еден дел и испитан во Лабораторија 1, а другиот дел – во Лабораторија 2.

Во следните табели (Табела 9 – Табела 12) се прикажани добиените резултати за интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, и термолуминисцентниот однос  $TL1/TL2$  за примероци третиран со различна вредност на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ .

Кај испитаните примероци коишто не биле третиран со јонизирачко зрачење не се јавува максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C.



**Табела 9.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 1

Примерок	$D$ (kGy)	$N$	Резултат
Црвен пипер	0	2113±62	помеѓу двата прага
Црвен пипер	1	37997±199	позитивен
Црвен пипер	8	1674428±1295	позитивен
Коприва	0	298±44	негативен
Коприва	1	64811±258	позитивен
Коприва	5	101854±322	позитивен

**Табела 10.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 1

Примерок	$D$ (kGy)	TL1/TL2	Идентификација
Црвен пипер	0	0,0003	нетретиран
Црвен пипер	1	0,66	третиран
Црвен пипер	8	1,42	третиран
Коприва	0	0,0009	нетретиран
Коприва	1	0,58	третиран
Коприва	5	1,33	третиран

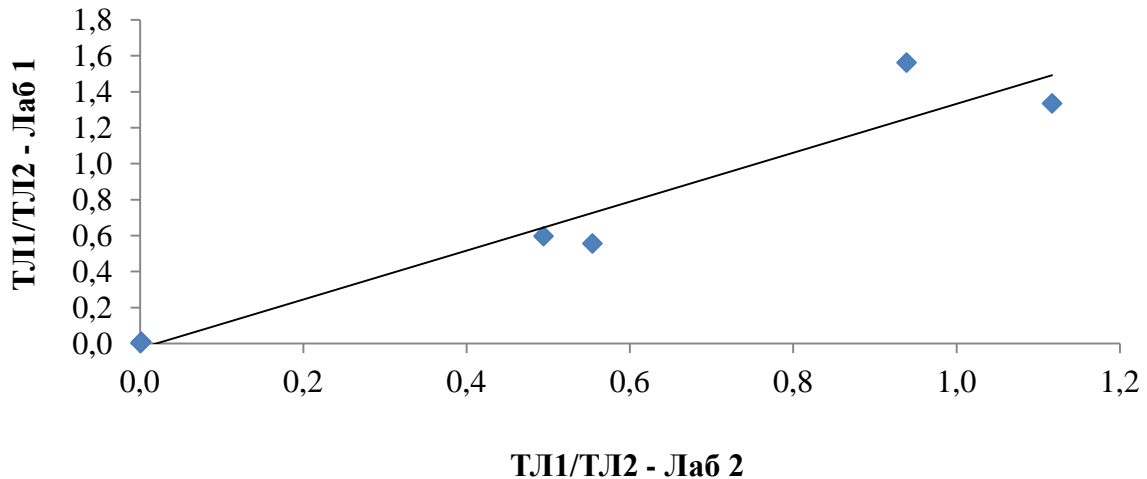
**Табела 11.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за првата група примероци третиран со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 2

Примерок	$D$ (kGy)	TL1/TL2	Идентификација
Црвен пипер	0	нема максимум	нетретиран
Црвен пипер	1	0,4734	третиран
Црвен пипер	8	0,9698	третиран
Коприва	0	нема максимум	нетретиран
Коприва	1	0,5749	третиран
Коприва	5	1,1910	третиран

**Табела 12.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за втората група примероци третиран со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 2

Примерок	$D$ (kGy)	TL1/TL2	Идентификација
Црвен пипер	0	нема максимум	нетретиран
Црвен пипер	1	0,4942	третиран
Црвен пипер	8	0,9388	третиран
Коприва	0	нема максимум	нетретиран
Коприва	1	0,5541	третиран
Коприва	5	1,1170	третиран

Со резултатите добиени во двете лаборатории при оваа интеркомпарација е направена регресииска анализа со цел да се потврди нивната меѓусебна согласност. Ова е прикажано на Слика 48.



**Слика 48.** Регресиска анализа на резултатите добиени при интеркомпаративни испитувања: термолуминисцентен однос TL1/TL2

Регресиската анализа покажува дека резултатите добиени со мерењата во двете лаборатории се во меѓусебна согласност.

### **Интеркомпарација со лабораторијата во Eurofins Analytik GmbH, Хамбург, Германија (Лабораторија 3)**

При оваа интеркомпарација се направени испитувања на примероци од црвен пипер, од коишто нетретиран примерок и примерок третиран со јонизирачко зрачење со вредности на дозата од 1 kGy и 8 kGy; и примероци од коприва, од коишто нетретиран примерок и примерок третиран со јонизирачко зрачење со вредности на дозата од 1 kGy и 5 kGy.

Сите примероци се поделени на два дела, од коишто еден дел и испитан во Лабораторија 1, а другиот дел – во Лабораторија 3.

Во следните табели (Табела 13 – Табела 16) се прикажани добиените резултати за интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $N$  и термолуминисцентниот однос TL1/TL2, за примероци третирани со различна вредност на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ .

**Табела 13.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 1

Примерок	$D$ (kGy)	$N$	Резултат
Црвен пипер	0	2113±62	помеѓу двата прага
Црвен пипер	1	37997±199	позитивен
Црвен пипер	8	1674428±1295	позитивен
Коприва	0	298±44	негативен
Коприва	1	64811±258	позитивен
Коприва	5	101854±322	позитивен

**Табела 14.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 1

Примерок	$D$ (kGy)	TL1/TL2	Идентификација
Црвен пипер	0	0,0003	нетритан
Црвен пипер	1	0,66	третиран
Црвен пипер	8	1,42	третиран
Коприва	0	0,0009	нетритан
Коприва	1	0,58	третиран
Коприва	5	1,33	третиран

**Табела 15.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 за првата група примероци третирана со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 3

Примерок	$D$ (kGy)	$N$	TL1/TL2	Идентификација
Црвен пипер	0	997	0,0029 (многу мал максимум)	нетретиран
Црвен пипер	1	78973	0,3961	третиран
Црвен пипер	8	2032916	0,9746	третиран
Коприва	0	449	нема максимум	нетретиран
Коприва	1	35898	0,4586	третиран
Коприва	5	70631	1,0293	третиран

**Табела 16.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 за втората група примероци третирана со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 3

Примерок	$D$ (kGy)	$N$	TL1/TL2	Идентификација
Црвен пипер	0	798	нема максимум	нетретиран
Црвен пипер	1	57748	0,5094	третиран
Црвен пипер	8	1570761	1,2694	третиран
Коприва	0	355	нема максимум	нетретиран
Коприва	1	34333	0,4789	третиран
Коприва	5	52933	1,1403	третиран

Кај испитаните примероци што не биле третирана со јонизирачко зрачење не се јавува максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C, или пак тој максимум е незначителен.

Во двете лаборатории за испите примероци се добиени резултати коишто се во меѓусебна согласност.

#### **Интеркомпарација со лабораторијата во AERIAL, Илкирх, Франција (Лабораторија 4)**

При оваа интеркомпарација се направени испитувања на примероци од коријандер третиран со јонизирачко зрачење со вредности на дозата од 1 kGy, 5 kGy и 10 kGy; и примероци од печурки третирани со јонизирачко зрачење со вредности на дозата од 1 kGy, 3 kGy, 5 kGy и 10 kGy.

Сите примероци се поделени на два дела, од коишто еден дел и испитан во Лабораторија 1, а другиот дел – во Лабораторија 4.

Во следните табели (Табела 17 – Табела 18) се прикажани добиените резултати за термолуминисцентниот однос TL1/TL2, за примероци третирани со различна вредност на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ .

**Табела 17.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероците испитани во Лабораторија 1

<b>Примерок</b>	<b>TL1/TL2</b>	<b>Идентификација</b>
Коријандер, 1 kGy	0,20	третиран
Коријандер, 5 kGy	1,80	третиран
Коријандер, 10 kGy	3,17	третиран
Печурки, 1 kGy	0,76	третиран
Печурки, 3 kGy	1,22	третиран
Печурки, 5 kGy	1,01	третиран
Печурки, 10 kGy	1,77	третиран

**Табела 18.** Термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероците испитани во Лабораторија 4

Примерок	TL1/TL2	Идентификација
Коријандер, 1 kGy	0,7	третиран
Коријандер, 5 kGy	1,3	третиран
Коријандер, 10 kGy	2,5	третиран
Печурки, 1 kGy	0,3	третиран
Печурки, 3 kGy	0,7	третиран
Печурки, 5 kGy	1,1	третиран
Печурки, 10 kGy	1,1	третиран

Во двете лаборатории за истите примероци се добиени резултати коишто се во меѓусебна согласност.

**Интеркомпарација со лабораторијата во Одделот за здравство и општествени работи при Канцеларијата за заштита на потрошувачи и контрола на храна во Арау, Швајцарија (Лабораторија 5)**

При оваа интеркомпарација се направени испитувања на примероци од луцерка, од коишто нетретиран примерок и примерок третиран со јонизирачко зрачење со вредност на дозата од 8 kGy; примероци од црвен пипер, од коишто нетретиран примерок и примерок третиран со јонизирачко зрачење со вредност на дозата од 8 kGy; и нетретиран примерок од црн пипер.

Сите примероци се поделени на два дела, од коишто еден дел и испитан во Лабораторија 1, а другиот дел – во Лабораторија 5.

Во Табела 19 до Табела 20 се прикажани добиените резултати за интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $N$  и термолуминисцентниот однос TL1/TL2.

**Табела 19 .** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 1

Примерок	$N$		TL1/TL2	Идентификација
Луцерка, 8 kGy	1370062±1171	1338237±1157	/	третиран
Луцерка, 0 kGy	1988±60	1670±57	/	нетретиран
Црвен пипер, 8 kGy	1435814±1199	2198902±1483	1,42	третиран
Црвен пипер, 0 kGy	1207±53	727±48	0,0003	нетретиран
Црн пипер, 0 kGy	/	/	0,006	нетретиран

**Табела 20 .** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 за примероци третирани со различни вредности на дозата на јонизирачко зрачење  $D$ , испитани во Лабораторија 5

Примерок	$N$		TL1/TL2	Идентификација
Луцерка, 8 kGy	696037±835	931316±965	/	третиран
Луцерка, 0 kGy	1836±52	1706±50	/	нетретиран
Црвен пипер, 8 kGy	1263599±1124	1079659±1039	1,527	третиран
Црвен пипер, 0 kGy	653±39	699±39	нема максимум	нетретиран
Црн пипер, 0 kGy	/	/	нема максимум	нетретиран

Кај испитаните примероци коишто не биле третирани со јонизирачко зрачење не се јавува максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од



150 – 250°C, или пак тој максимум е незначителен. Примероците од луцерка не се испитани со методот на термолуминисценција, а примерокот од црн пипер не е испитан со методот на фотостимулирана луминисценција.

Во двете лаборатории за истите примероци се добиени резултати коишто се во меѓусебна согласност.

Интеркомпаративните испитувања дадоа резултати коишто се во заемна согласност. Малите разлики во резултатите се должат на различните инструменти што се користени за испитување во Лабораторијата за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење при Факултетот за електротехника и информациски технологии во Скопје и останатите вклучени лаборатории, различните услови на околината во којашто е извршено мерењето (температура, притисок и влажност на воздухот), различните техники што се користат за подготовка на примероците за испитување итн.

## **5.4 Испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење што содржи силикатни минерали при нестандардни услови**

### **5.4.1 Стареење на примероците**

За ова истражување се направени мерења со методот на фотостимулирана луминисценција на повеќе примероци од сушени растенија и зачини, и истите се повторени по период од три години. За потврда на резултатите, мерењата се повторени и со методот на термолуминисценција. Во Табела 21 се дадени резултатите од мерењата со два стандардни примерока, нетретиран примерок од црвен пипер и примерок од црвен пипер третиран со вредност на дозата од 8 kGy. Примероците се испитани со методот на фотостимулирана луминисценција во 2014 година, а испитувањето со методот на фотостимулирана луминисценција е повторено во 2017 година. Во истиот период е направено испитување и со методот на термолуминисценција.

**Табела 21.** Интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос TL1/TL2 добиени со испитување на стареење на примероците

Примерок	$N$	$N$	TL1/TL2
	2014 година	2017 година	2017 година
Нетретиран црвен пипер	1261±48 (резултат помеѓу двата прага)	653±39 (резултат под долниот праг)	0,0003 (нетретиран)
Третиран црвен пипер	1435814±1199 (позитивен резултат)	1263599±1124 (позитивен резултат)	1,42 (третиран)

Резултатите од ова истражување покажуваат дека со текот на времето доаѓа до благо опаѓање на интензитетот на фотостимулирана луминисценција, но сепак недоволно за примерокот да не може правилно да се идентификува. Добиените резултати се потврдени со испитување со методот на термолуминисценција. Ова истражување има голем придонес во однос на точната идентификација на храната третирана со јонизирачко зрачење којашто била складирана за подолг временски период.

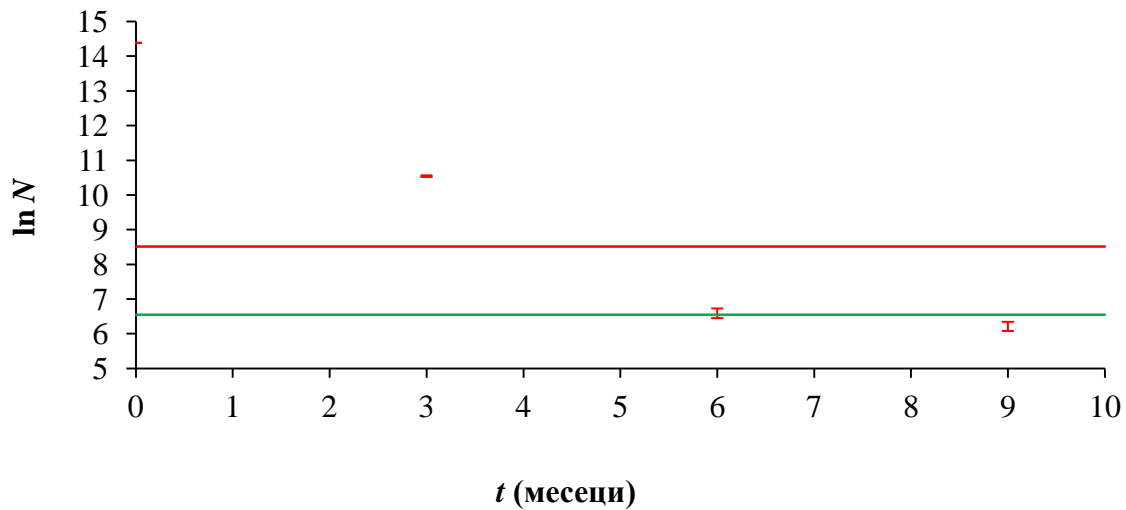
#### 5.4.2 Изложување на примероците на светлина за одреден временски период

Изложувањето на примероците на светлина може да влијае на резултатите од мерењата со методот на фотостимулирана луминисценција, со оглед на тоа што при испитување со фотостимулирана луминисценција примерокот се стимулира со светлина од видливото и инфрацрвеното подрачје на електромагнетниот спектар.

Намалувањето на сигналот може да даде погрешна слика за историјата на примерокот. За да се испита оваа зависност, направени се мерења со примероци од суви растенија и зачини, коишто вклучуваат црвен пипер и магнонос. По првите мерења со методот на фотостимулирана луминисценција, примероците се изложени на природна или вештачка светлина, а мерењата се повторени на одредени временски периоди. При осветлувањето на примероците со вештачка светлина е

користен извор на бела светлина во времетраење од 12 часа дневно, на периоди од 15 минути, со време на темно од 15 минути. Средната вредност на осветленоста на примероците изнесува 900 lx.

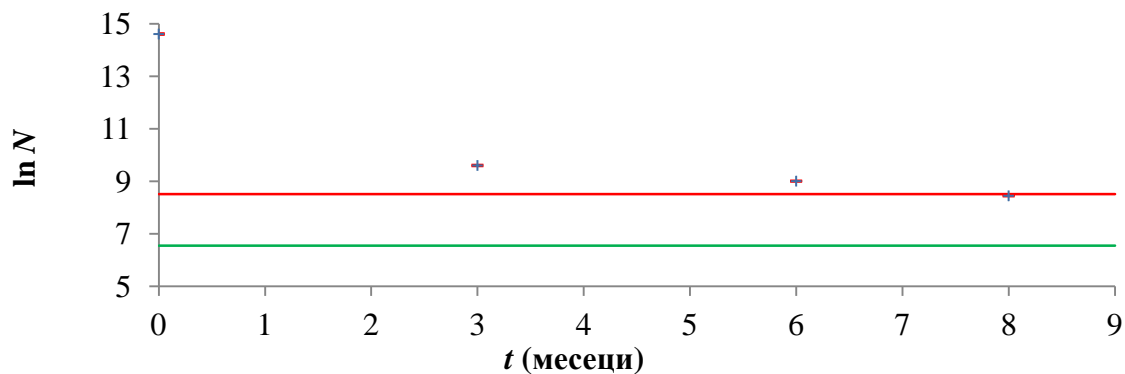
Графикот на којшто е прикажана зависноста на интензитетот на фотостимулирана луминисценција,  $N$  од времето  $t$ , по изложување на примерокот од црвен пипер на природна светлина, до најдолг временски период  $t$  од девет месеца, е даден на Слика 49. Мерењата се направени на временско растојание од три месеца. Со црвена линија е означен горниот праг, а со зелена линија – долниот праг.



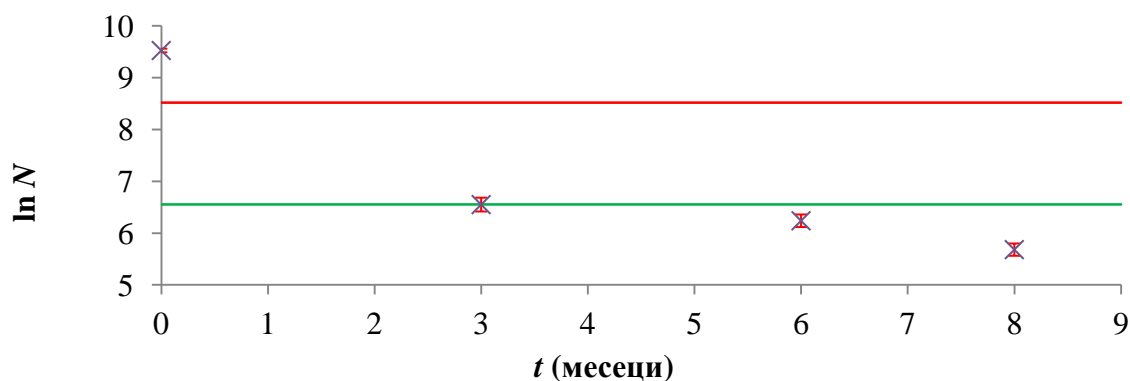
**Слика 49.** Намалување на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примерок од црвен пипер по изложување на природна светлина за време  $t$

Графиците на коишто е прикажано намалувањето на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $N$  по изложување на примероците од црвен пипер и магнонос на вештачка светлина, до најдолг временски период  $t$  од осум месеца се дадени на Слика 50 до Слика 51.

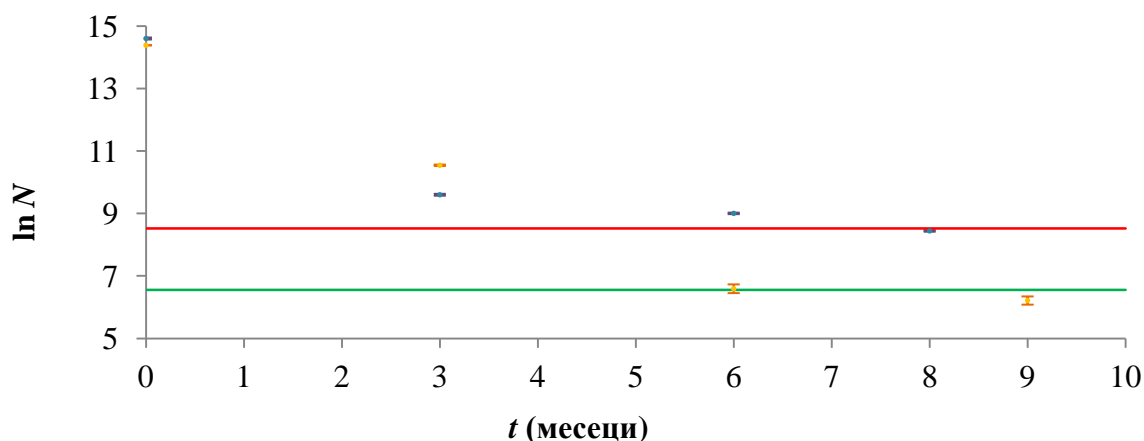
Графикот на којшто е прикажана споредбата на резултатите од испитувањата на примероците од црвен пипер изложен на природна светлина (ознаките со портокалова боја), односно на вештачка светлина (ознаките со сина боја) е даден на Слика 52.



**Слика 50.** Намалување на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примерок од црвен пипер по изложување на вештачка светлина за време  $t$



**Слика 51.** Намалување на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примерок од магнонос по изложување на вештачка светлина за време  $t$



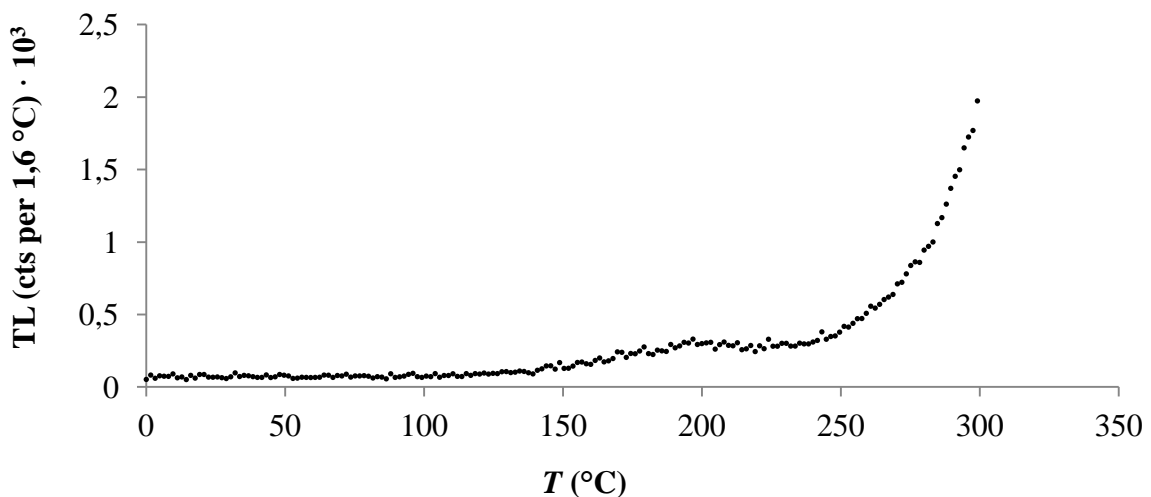
**Слика 52.** Споредба на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $\ln N$ , каде што  $N$  претставува вкупен број на регистрирани импулси, за примерок од црвен пипер при изложување на природна светлина (портокалови ознаки) и при изложување на вештачка светлина (сини ознаки), за време  $t$

Направеното истражување за влијанието на светлината врз луминисцентниот сигнал покажува дека со зголемување на временската изложеност на примерокот на светлина доаѓа до опаѓање на интензитетот на фотостимулирана луминисценција, коешто најмногу е изразено во првите неколку месеци од изложувањето на светлина, а потоа се забележува заситување.

Исто така, резултатите покажуваат дека природната светлина игра поголема улога при намалувањето на интензитетот на фотостимулирана луминисценција отколку вештачката светлина.

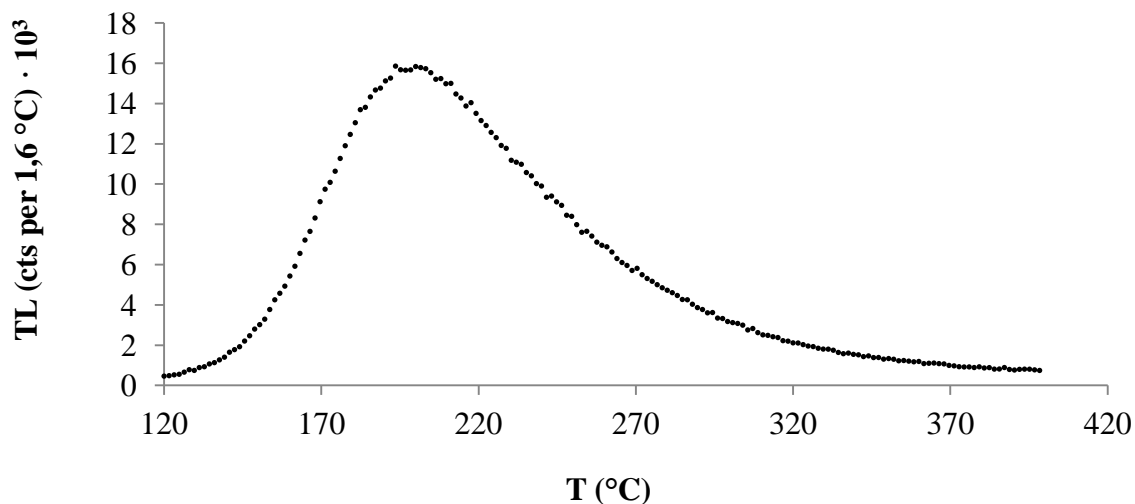
За да се испита влијанието на светлината на термолуминисцентниот сигнал, направени се мерења со примероци од кварц третиран со јонизирачко зрачење, два месеца по неговото изложување на природна светлина и црвен пипер третиран со јонизирачко зрачење со доза од 1 kGy, четири месеца по неговото изложување на природна светлина.

Графикот на којшто е прикажана луминисцентната крива за испитаниот примерок од кварц е даден на Слика 53. Графикот го прикажува карактеристичниот максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C. Тоа е показател дека методот на термолуминисценција може да се примени и на примероци коишто биле изложени на светлина пред испитувањето.



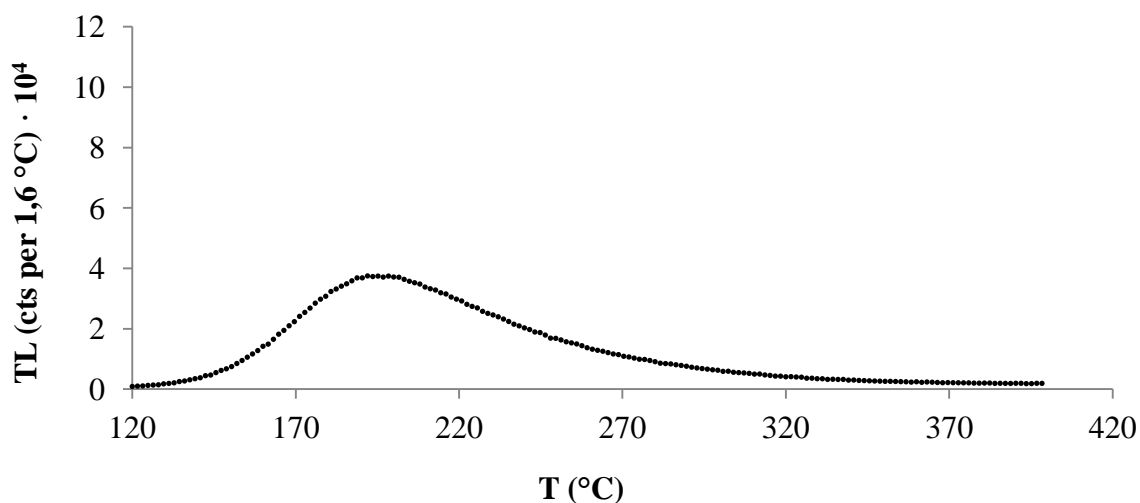
**Слика 53.** Луминисцентна крива 1 за третиран примерок од кварц изложен на природна светлина за период од два месеца

Графиците на коишто се прикажани луминисцентните криви за испитаниот примерок од црвен пипер се дадени на Слика 54 до Слика 55.



**Слика 54.** Луминисцентна крива 1 за третиран примерок од црвен пипер изложен на природна светлина за период од четири месеца

Кај првата луминисцентна крива се јавува карактеристичниот максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C.



**Слика 55.** Луминисцентна крива 2 за третиран примерок од црвен пипер изложен на природна светлина за период од четири месеца

За термолуминисцентниот однос е добиена вредност од 0,43 што е поголемо од 0,1. Добиените резултати од испитувањето на примерокот од црвен пипер третиран со јонизирачко зрачење и изложен на природна светлина за период од четири месеца покажуваат дека примерокот сè уште може точно да биде идентификуван како третиран. За истиот примерок пред изложувањето на светлина за термолуминисцентниот однос е добиена вредноста 0,66. Може да се заклучи дека постои благо намалување на интензитетот на термолуминисценција, но сепак примерокот може точно да биде идентификуван како третиран со јонизирачко зрачење.

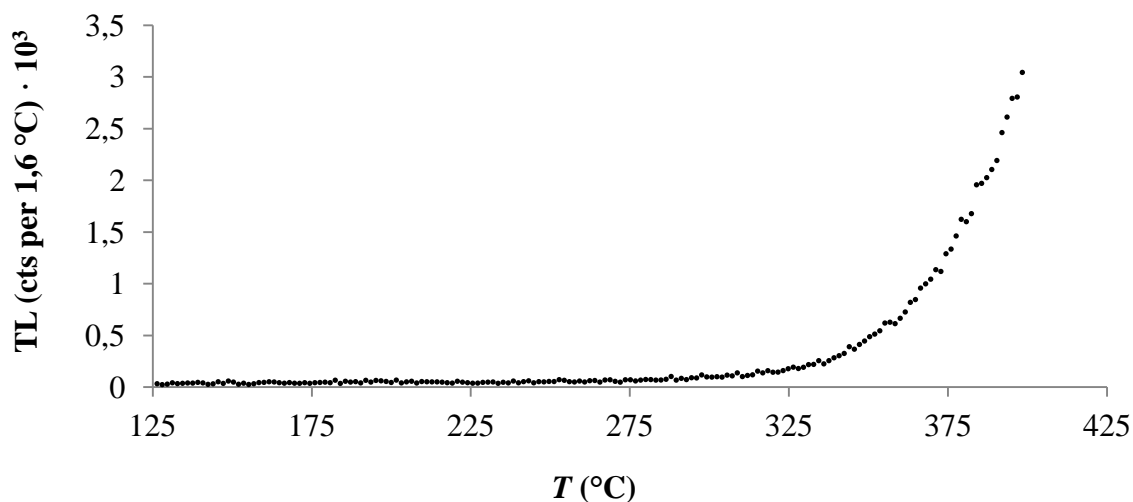
Резултатите од ова истражување имаат големо значење за испитување храна којашто во процесот на складирање била изложена на светлина. Тие покажуваат дека храната третирана со јонизирачко зрачење којашто била изложена на светлина за подолг временски период сепак може точно да се идентификува како третирана, со тоа овозможувајќи законските обврски и права секогаш да бидат исполнети.

#### **5.4.3 Испитување на мешавини од материјал третиран со јонизирачко зрачење со нетретиран материјал**

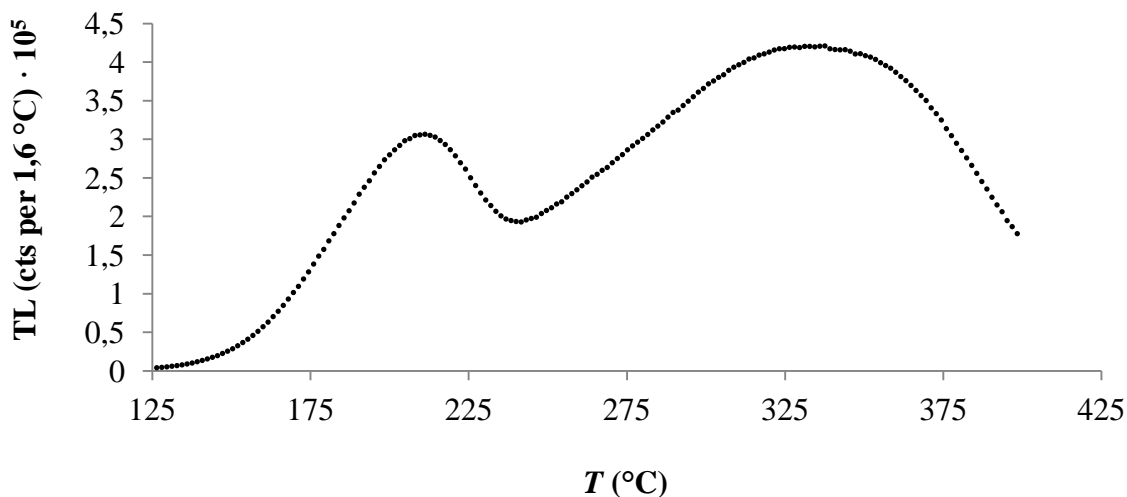
Мешавини од материјал третиран со јонизирачко зрачење со нетретиран материјал се испитани со цел да се утврди која е најмалата количина на третиран материјал во мешавина со нетретиран којашто може да се идентификува. Испитувањата се направени на примероци од кварц и примероци од црвен пипер. Мешавините најпрвин се добиени со мешање на соодветни количини од третиран и нетретиран материјал, а потоа се екстрахирани минералите од нив.

Со примероците од кварц се направени мешавини со 10 %, 13 %, 15 %, 18 %, 20 %, 50 %, 70 % и 90 % застапеност на третиран материјал во нетретиран.

Дел од графиците на коишто се прикажани луминисцентните криви за испитаните примероци од кварц се дадени на Слика 56 до Слика 59.



Слика 56. Луминисцентна крива 1 за нетретиран примерок од кварц

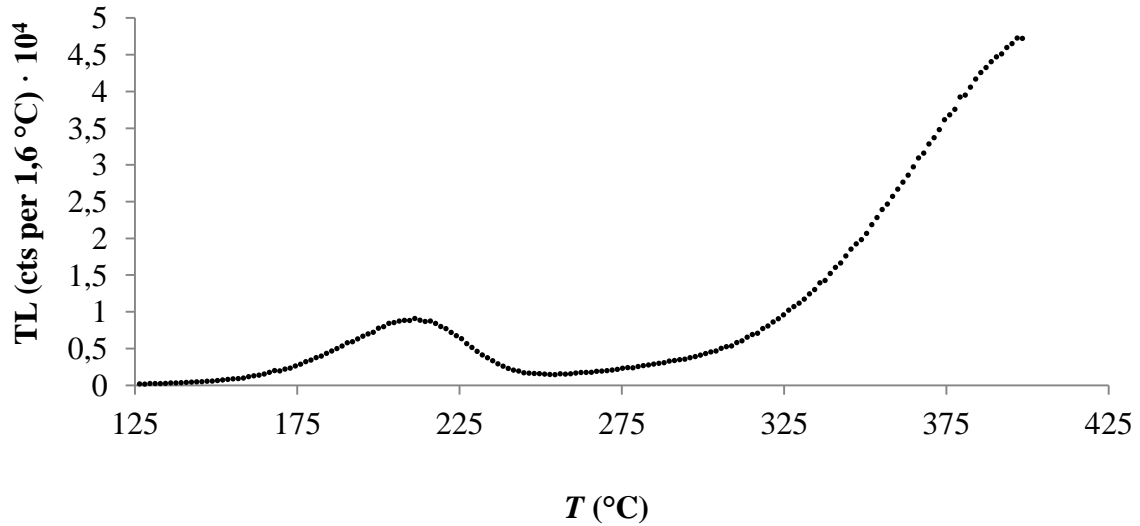


Слика 57. Луминисцентна крива 2 за нетретиран примерок од кварц

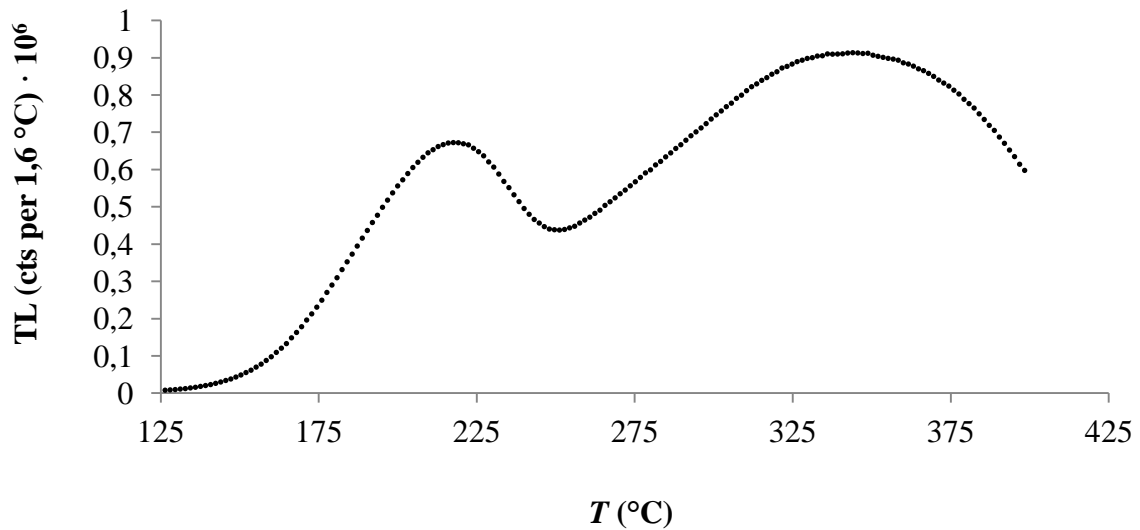
Втората луминисцентна крива за примерокот од нетретиран кварц покажува дека тој е чувствителен на термолуминисценција.

Првата луминисцентна крива за примерокот од 10 % мешавина на третиран кварц во нетретиран има карактеристичен максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C, што покажува дека и при испитување на мешавини со многу мала застапеност на третиран материја во нетретиран се добива луминисцентна крива којашто е карактеристична за третираните примероци.





Слика 58. Луминисцентна крива 1 за примерок од 10 % мешавина на третиран кварц во нетретиран



Слика 59. Луминисцентна крива 2 за примерок од 10 % мешавина на третиран кварц во нетретиран

Во Табела 22 се сумирани резултатите од мерењата со примероци од кварц.

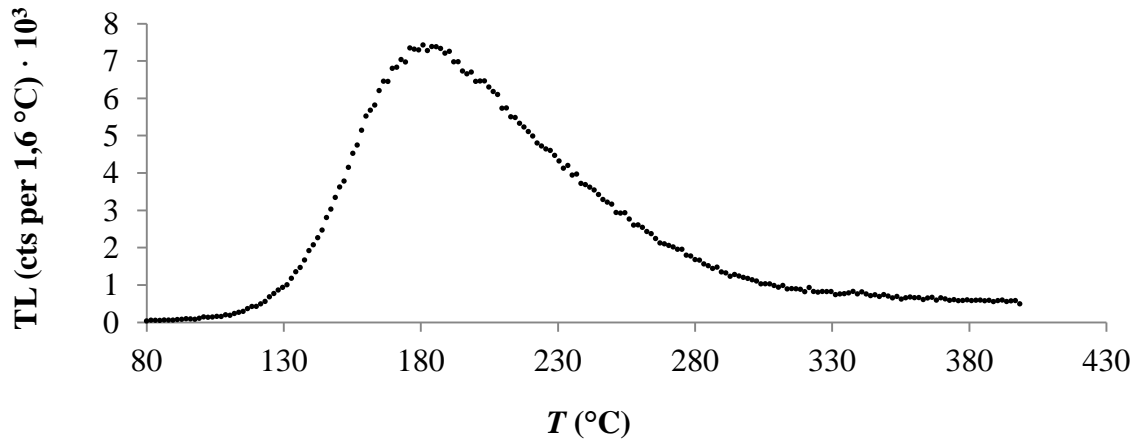
**Табела 22.** Карактеристики на луминисцентните криви на примероци од мешавини на третиран кварц со нетретиран: процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран  $u$ , интензитет на термолуминисценција при снимање на двете луминисцентни криви (TL1, односно TL2) и температура на којашто се јавува максимумот на термолуминисценција при снимање на двете луминисцентни криви (T1, односно T2)

$u$ (%)	TL1 (cts per 1,6 °C)	T1 (°C)	TL2 (cts per 1,6 °C)	T2 (°C)
10	9076	211,2	672102	217,6
13	7024	214,4	730769	220,8
15	1465	204,8	238183	209,6
18	1345	203,2	443749	211,2
20	1519	201,6	201883	208
50	496	203,2	51087	206,4
70	217	206,4	21261	214,4
90	370	204,8	6442	208
100	6827	198,4	184465	208

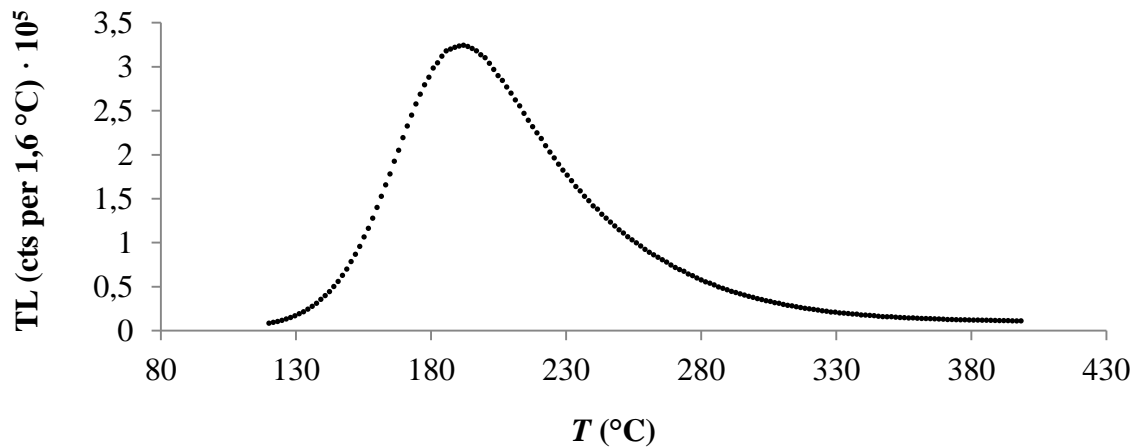
Со примероците од црвен пипер се направени мешавини со 1 %, 2 %, 5 %, 10 %, 13 %, 15 %, 18 %, 20 % и 50 % застапеност на третиран материјал во нетретиран.

Дел од графициите на коишто се прикажани луминисцентните криви за испитаните примероци од црвен пипер се дадени на Слика 60 до Слика 63.

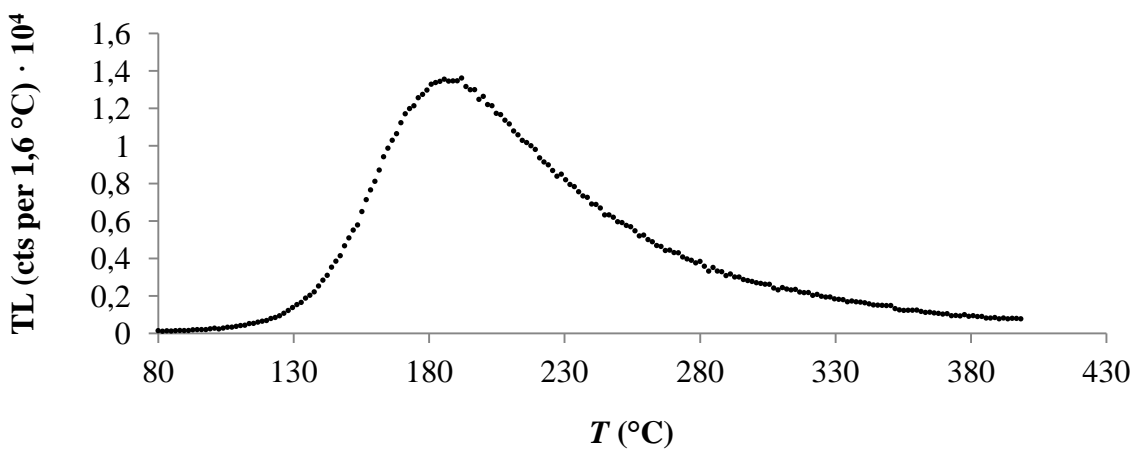
Во Табела 23 и Табела 24 е прикажана идентификацијата на примероците како третирани, односно нетретирани со јонизирачко зрачење, според двете постапки на термолуминисценција.



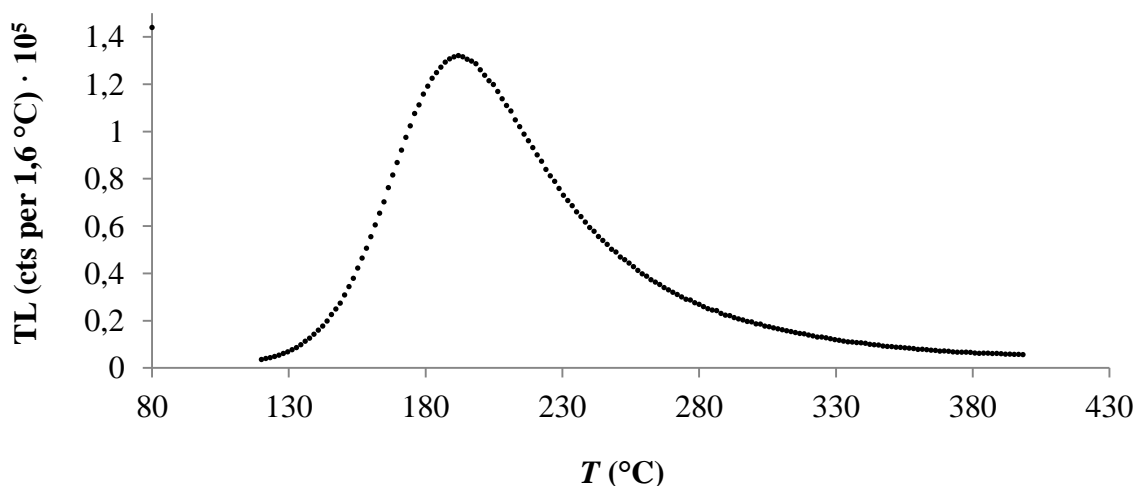
Слика 60. Луминисцентна крива 1 за примерок од 5 % мешавина на третиран црвен пипер во нетретиран



Слика 61. Луминисцентна крива 2 за примерок од 5 % мешавина на третиран црвен пипер во нетретиран



Слика 62. Луминисцентна крива 1 за примерок од 15 % мешавина на третиран црвен пипер во нетретиран



**Слика 63.** Луминисцентна крива 2 за примерок од 15 % мешавина на третиран црвен пипер во нетретиран

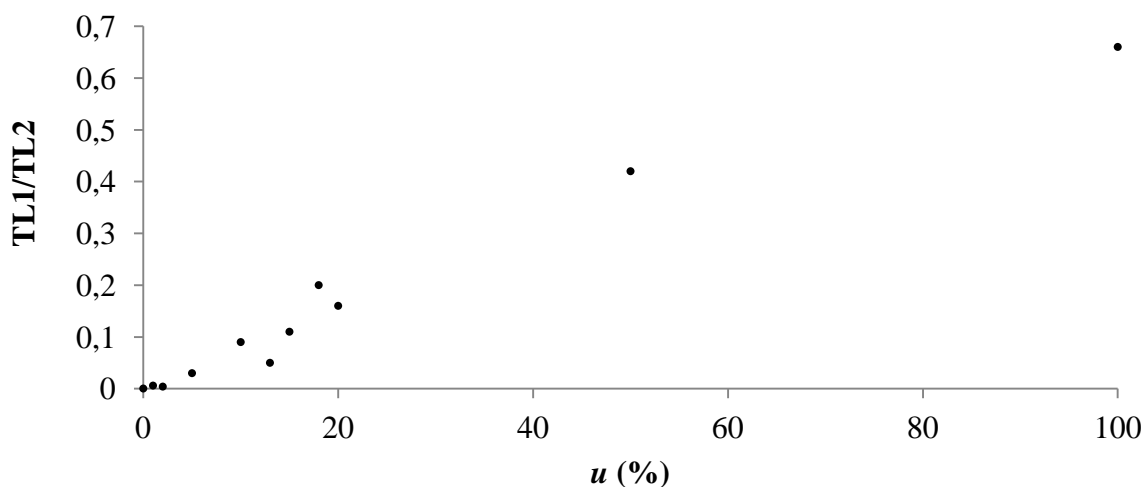
**Табела 23.** Резултати од луминисцентна крива 1 на примероци од мешавини на третиран црвен пипер со нетретиран: процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран  $u$ , интензитет на термолуминисценција TL1 и температура на којашто се јавува максимумот на термолуминисценција T1

$u$ (%)	TL1 (cts per 1,6 °C)	T1 (°C)	Идентификација
0	696	339,2	нетретиран
1	1062	256	нетретиран
2	393	260,8	нетретиран
5	7427	180,8	третиран
10	3501	200	третиран
13	8488	182,4	третиран
15	13620	192	третиран
18	23567	184	третиран
20	20785	180,8	третиран
50	33556	193,6	третиран
100	58790	200	третиран

**Табела 24.** Резултати од мерењата со метод на термолуминисценција на примероци од мешавини на третиран црвен пипер со нетретиран: процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран  $u$  и термолуминисцентен однос TL1/TL2

$u$ (%)	TL1/TL2	Идентификација
0	0,0003	нетретиран
1	0,006	нетретиран
2	0,004	нетретиран
5	0,03	нетретиран
10	0,09	нетретиран
13	0,05	нетретиран
15	0,11	третиран
18	0,20	третиран
20	0,16	третиран
50	0,42	третиран
100	0,66	третиран

Графикот на зависноста на термолуминисцентниот однос од процентот на застапеност на третиран црвен пипер во мешавини со нетретиран примерок е даден на Слика 64.



**Слика 64.** Зависност на термолуминисцентниот однос TL1/TL2 од процентуалната застапеност на третиран примерок во нетретиран  $u$

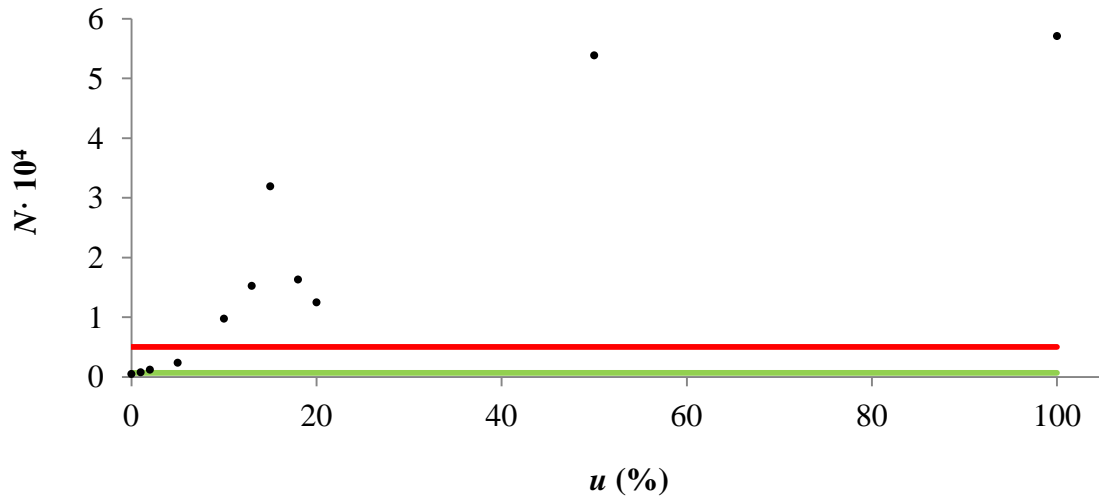
Со мешавините на третиран и нетретиран црвен пипер се направени испитувања и со методот на фотостимулирана луминисценција. Резултатите покажуваат дека интензитетот на фотостимулирана луминисценција се зголемува со зголемување на застапеноста на третиран примерок во мешавини со нетретиран, како и тоа дека и при малата застапеност на третиран материјал се добива интензитет на фотостимулирана луминисценција над горниот праг.

Во Табела 25 се дадени резултатите од овие испитувања.

Графикот на зависноста на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $N$  од застапеноста на примерок од црвен пипер третиран со јонизирачко зрачење во примерок од нетретиран  $u$  е даден на Слика 65. Црвената линија го претставува горниот праг, а зелената линија – долниот праг.

**Табела 25.** Резултати од мерењата со методот на фотостимулирана луминисценција на примероци од мешавини на третиран црвен пипер со нетретиран: процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран  $u$  и интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси

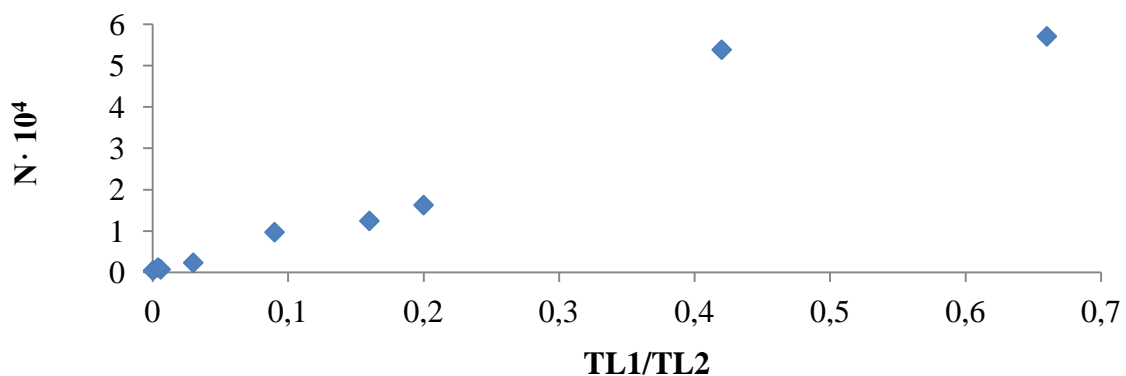
$u$ (%)	$N$
0	472
1	757
2	1194
5	2359
10	9740
13	15234
15	31905
18	16292
20	12470
50	53841
100	57075



**Слика 65.** Зависност на интензитетот на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси, од процентуалната застапеност на третиран примерок во нетретиран  $u$  за примероци од црвен пипер

Ова истражување за влијанието на застапеноста на третиран материјал во мешавини со нетретиран покажува дека мала процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран е тешко да се прикрие, односно резултатите од мерењата со методите на фотостимулирана луминисценција и термолуминисценција даваат индикации за присуството на третираниот материјал во мешавините со нетретиран.

Во продолжение е направена споредба на резултатите од мерењата со мешавини од црвен пипер со методите на термолуминисценција и фотостимулирана луминисценција.



**Слика 66.** Споредба на резултатите добиени при испитување со методи на фотостимулирана луминисценција и термолуминисценција на примероци од мешавини на третиран црвен пипер во нетретиран: интензитет на фотостимулирана луминисценција  $N$ , што претставува вкупен број на регистрирани импулси и термолуминисцентен однос  $TL1/TL2$

Од графикот прикажан на Слика 66 може да се заклучи дека зголемувањето на процентуалната застапеност на третиран материјал во нетретиран има исто влијание на зголемувањето на интензитетот на фотостимулирана луминисценција и термо-луминисцентниот однос.

Ова истражување има големо значење затоа што резултатите покажуваат дека и при многу мала застапеност на третиран материјал во нетретиран тој може да биде идентификуван, не само во случај кога се работи за чист материјал, туку и во случај кога се работи за суров материјал којшто потоа се подготвува за испитување.



## 6. Заклучок

Во оваа докторска дисертација е развиен протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со физичкиот метод термолуминисценција, согласно со европските и националните правила и стандарди. Овој протокол ќе овозможи лесно испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење и примена во акредитирана лабораторија според стандардот ISO/IEC 17025. Добиените резултати покажуваат дека протоколот може да се примени за точна идентификација на примероци од храна којашто била третирана со јонизирачко зрачење и складирана на подолг временски период, примероци од храна којашто во процесот на чување била изложена на светлина и примероци од храна којашто претставува мешавина на материјал третиран со јонизирачко зрачење во нетретиран материјал.

Со нагудување и калибрација на апаратурата за термолуминисценција и со дефинирање на параметрите на мерење, развиениот протокол е потврден со испитување на стандардни примероци, кои вклучуваат кварц, песок и примероци од повеќе видови храна. За идентификација на примероците од храна како третирани, односно нетретирани со јонизирачко зрачење се користени двете постапки на методот на термолуминисценција: набљудување на положбата на максимумот на интензитетот на термолуминисценција на температурната скала и пресметување на термолуминисцентниот однос.

Примероците коишто не биле третирани со јонизирачко зрачење не даваат максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C. Зголемувањето на интензитетот на термолуминисценција во подрачјето на повисоките температури е резултат на природното зрачење на коешто тие биле изложени.

По изложувањето на примероците на јонизирачко зрачење, тие даваат максимум на термолуминисценција во температурното подрачје од 150 – 250 °C, со што се потврдува дека примероците се чувствителни на термолуминисценција.

Кај примероците коишто биле третирани со јонизирачко зрачење се забележува карактеристичен максимум на луминисцентната крива во температурното подрачје од 150 – 250 °C.

Со истражувањата се постигнати следниве цели:

- 
- дефинирање на мерниот опсег за карактеризација на примероци од храна;
  - калибрација на апаратурата за термолуминисценција;
  - определување на зависноста на интензитетот на луминисценција од стареењето на примероците;
  - определување на зависноста на интензитетот на луминисценција од изложувањето на примероците на светлина;
  - квалитативна проценка на вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којашто биле третирани примероците;
  - определување на прагот на застапеност на материјал третиран со јонизирачко зрачење во мешавина со материјал што не бил третиран.

Развиениот протокол и сите постапки на испитување се детални, концизни и разбирливи и може да се применат во услови кога се достапни само соодветна апаратура и стандардни материјали. Оваа докторска дисертација ги опфаќа сите чекори од процесот на испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење, од дефинирање на параметри и калибрација на апаратурата, развој на протокол и негова проверка со испитување на стандардни материјали, па сè до испитување на дадени примероци и толкување и анализа на резултатите, како и експериментални истражувања за примена на протоколот во нестандартни услови.

Развиениот протокол е потврден со испитување на стандардни примероци, како и со интеркомпаративни испитувања со светски признати лаборатории:

- Независната лабораторија за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење при Институтот за нуклеарна хемија и технологија во Варшава, Полска;
- Лабораторијата во Eurofins Analytik GmbH, Хамбург, Германија;
- Лабораторијата во AERIAL, Илкирх, Франција; и
- Лабораторијата во Одделот за здравство и општествени работи при Канцеларијата за заштита на потрошувачи и контрола на храна во Арау, Швајцарија.

Резултатите од мерењата направени во Лабораторијата за контрола на храна третирана со јонизирачко зрачење при Факултетот за електротехника и

информациски технологии во Скопје во целост се совпаѓаат со резултатите добиени во останатите лаборатории што учествуваа во интеркомпаративните испитувања.

По развојот на протоколот за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со примена на методот на термолуминисценција, направена е компаративна анализа со веќе воспоставен протокол за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на фотостимулирана луминисценција.

Сите испитани стандардни примероци се точно идентификувани како третирани, односно нетретирани со јонизирачко зрачење.

Исто така, направени се и анализа за утврдување на зависноста на интензитетот на луминисценција од вредноста на дозата на јонизирачко зрачење со којашто се третирани примероците, експериментални истражувања при нестандартни услови на испитување и анализа за утврдување на зависноста на интензитетот на луминисценција од застапеноста на третиран материјал во мешавини со нетритан. Нестандардните услови на испитување вклучуваат стареење на примероците и нивно изложување на природна светлина за одреден временски период и вештачка светлина при одредена осветленост за одреден временски период.

За утврдување на влијанието на стареењето на примероците врз интензитетот на луминисценција направени се мерења со фотостимулирана луминисценција на повеќе примероци од сушени растенија и зачини и истите се повторени по период од три години. За потврда на резултатите, мерењата се повторени и со методот на термолуминисценција. Добиените резултати укажуваат на тоа дека стареењето на примероците не влијае на нивната точна идентификација, но сепак постои намалување на луминисцентниот сигнал.

За да се испита зависноста на интензитетот на луминисценција од осветлувањето на примероците направени се мерења со примероци од сушени растенија и зачини, коишто вклучуваат црвен пипер и магнонос. По првите мерења со методот на фотостимулирана луминисценција, примероците се изложени на природна, односно вештачка светлина, а мерењата се повторени на одредени временски периоди.

Изложувањето на примероците на светлина води до намалување на луминисцентниот сигнал, што е особено изразено во првите неколку месеци по изложувањето, а потоа доаѓа до заситување. И покрај тоа, на почетокот од освет-

---

лувањето, примероците можат точно да бидат идентификувани како третирани, односно нетретирани со јонизирачко зрачење. Истражувањето покажа дека природната светлина има поголемо влијание врз намалувањето на луминисцентниот сигнал од вештачката светлина. Освен тоа, испитаните примероци даваат различен одговор на изложувањето на светлина, што зависи од нивниот минерален состав, условите на третирање со јонизирачко зрачење, нивното потекло итн. Од направеното истражување за влијанието на светлината на термолуминисцентниот сигнал, може да се заклучи дека кварцот третиран со јонизирачко зрачење и по два месеца изложување на природна светлина дава карактеристична луминисцентна крива, а термолуминисцентниот однос за третираниот примерок од црвен пипер изложен на природна светлина за период од четири месеца го идентификува примерокот како третиран со јонизирачко зрачење.

Мешавини од материјал третиран со јонизирачко зрачење со нетретиран материјал се испитани со цел да се утврди која е најмалата количина на третиран материјал во мешавина со нетретиран што може да се детектира. Испитувањата се направени на примероци од кварц и примероци од црвен пипер. Ова истражување покажа дека дури и малата процентуална застапеност на третиран материјал во нетретиран е тешко да се прикрие, односно резултатите од мерењата со фотостимулирана луминисценција и термолуминисценција даваат индикации за присуството на третираниот материјал. Интензитетот на фотостимулирана луминисценција се зголемува со зголемување на застапеноста на третиран примерок во мешавини со нетретиран. Дури и малата застапеност на третиран материјал дава интензитет на фотостимулирана луминисценција над горниот праг. Термолуминисцентниот однос се зголемува кај мешавини со поголема процентална застапеност на третиран материјал.

Резултатите од истражувањата ги потврдуваат следниве заклучоци:

- Интензитетот на луминисценција е поголем кај примероците третирани со поголема вредност на дозата на јонизирачко зрачење.
- Старењето на примероците не влијае на нивната точна идентификација, но сепак постои благо намалување на интензитетот на луминисценција.
- Изложувањето на примероците на светлина води до намалување на интензитетот на луминисценција, што е особено изразено во првите неколку

месеци. Сепак, на почетокот примероците може точно да бидат идентификувани.

- Природната светлина има поголемо влијание врз намалувањето на интензитетот на луминисценција од вештачката светлина.
- Малата застапеност на третиран материјал во мешавини со нетретиран покажува индикации за присуството на третираниот материјал. Интензитетот на луминисценција се зголемува со зголемување на застапеноста на третиран материјал.

Истражувањата од оваа докторска дисертација би можеле да се прошират во насока на испитување на храна со методот електрон-спинска резонанција, со што ќе се овозможи испитување на други видови храна, како и во насока на определување на вредноста на дозата со којашто примероците биле третирани.

## Користена литература

- [1] Miller, R. B.: *Electronic irradiation of foods: an introduction to the technology*. (Springer, 2005)
- [2] Detection by thermoluminescence of an irradiation treatment of five species of dehydrated fruit and vegetables Report on a CTCPA/AIFLD International Interlaboratory Study Edited by Eric Marchioni and Henry Delincée, *Bundesforschungsanstalt für Ernährung (BFE) Feb02* (2002)
- [3] Roberts, P. B.: Food irradiation: Standards, regulations and world-wide trade. *Radiation Physics and Chemistry*, **129**, 30–34 (2016)
- [4] Pinnioja, S.: Thermoluminescence method for detection of irradiated food. *Report Series in Radiochemistry* (1998)
- [5] Hafiz, M., Shahbaz, H., Akram, K., Ahn, J-J., Kwon, J-H.: Radiation- and grinding-induced luminescence properties for the detection of irradiated wheat. *Journal of Cereal Science*, **57** (3), 261–263 (2013)
- [6] Soika, C., Delincée, H.: Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food – Luminescence characteristics of minerals for different types of radiation and radiation doses. *LWT – Food Science and Technology*, **33** (6), 431–439 (2000)
- [7] Aygun, G. S., Bozoglu, F. T., Bulur, E.: Detection of gamma irradiated spices with OSL method and its reliability. *Natural Science and Discovery*, **2** (1), 11–19 (2016)
- [8] Directive 1999/2/EC of the European Parliament and of the Council, 1999. (1999)
- [9] Directive 1999/3/EC of the European Parliament and of the Council, 1999. (1999)
- [10] Закон за безбедност на храната и на производите и материјалите што доаѓаат во контакт со храната, Службен весник на Република Македонија, бр. 54/2002 и 84/2007
- [11] Правилник за посебните барања за безбедност на храната произведена со јонизирачко зрачење, Службен весник на Република Македонија, бр. 63/2014
- [12] Delincée, H.: Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends in Food Science & Technology*, **9** (2), 73–82 (1998)

- [13] Bayram, G., Delincée, H.: Identification of irradiated Turkish foodstuffs combining various physical detection methods. *Food Control*, **15** (2), 81–91 (2004)
- [14] Malec-Czechowska, K., Strzelczak, G., Dancewicz, A. M., Stachowicz, W., Delincée, H.: Detection of irradiation treatment in dried mushrooms by photostimulated luminescence, EPR spectroscopy and thermoluminescence measurements. *European Food Research and Technology*, **216** (2), 157–165 (2003)
- [15] Guzik, G. P., Stachowicz, W.: Comparison of PPSL and TL methods for the detection of irradiated food and food components. *Radiation Chemistry and Physics, Radiation Technologies*. 56–58 (2007)
- [16] Chung, H-W., Delincée, H., Kwon, J-H.: The application of different detection methods for irradiated dried anchovy and shrimp. *Radiation Physics and Chemistry*, **63** (3–6), 411–414 (2002)
- [17] Schreiber, G. A., Ziegelmann, B., Quitzsch, G., Helle, N., Bogl, K. W.: Luminescence techniques to identify the treatment of foods by ionizing radiation. *Food Structure*, **12** (4), 385–396 (1993)
- [18] Cutrubinis, M., Delincée, H., Stahl, M., Röder, O., Schaller, H. J.: Detection methods for cereal grains treated with low and high energy electrons. *Radiation Physics and Chemistry*, **72** (5), 639–644 (2005)
- [19] Leth, T., Hansen, H. B., Boisen, F.: Comparison of three methods for detection of herbal food supplement irradiation. *European Food Research and Technology*, **223** (1), 39–43 (2006)
- [20] Сандева, И.: Примена на фотостимулирана луминисценција за испитување на храна третирана со јонизирачко зрачење – магистерски труд (2014)
- [21] Сандева, И., Спасевска, X., Гиновска, M., Стојановска-Георгиевска, Л.: Развој на постапка за испитување храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на фотостимулирана луминисценција. *Proc. 12-th Int. Conf. ETAI 2015* (2015)
- [22] Ginovska, M., Spasevska, H., Stojanovska-Georgievska, L., Sandeva, I., Kochubovski, M.: Procedure for detection and control of irradiated food. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, **17** (1), 402–412 (2016)
- [23] Furetta, C.: *Handbook of Thermoluminescence*. (World Scientific, 2010)

- 
- [24] Sunta, C. M.: *Unraveling Thermoluminescence*. (Springer, 2015)
- [25] Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*. (John Wiley & Sons, Inc, 2005)
- [26] Ibach, H. L.: *Solid-State Physics – An Introduction to Principles of Materials Science*. (Springer, 2009)
- [27] Patterson, J. D.: *Solid-State Physics – Introduction to the Theory*. (Springer, 2007)
- [28] Bauer, G., Borstel, G., Falge, H. J., Otto, A.: *Springer tracts in Modern Physics*. (Springer, 1974)
- [29] Sanderson, D.C., Slater, C., Cairns, K.J.: Detection of Irradiated Food. *Nature*, **340**, 23–24 (1989)
- [30] Sanderson, D.C.W., Slater, C., Cairns, K.J.: Thermoluminescence of foods: origins and implications for detecting irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **34**, 915–924 (1989)
- [31] Sanderson, D.C.W.: Luminescence detection of irradiated foods. In: Johnston, D.E., Stevenson, M. H. (eds.). *Food Irradiation and the Chemist*. (Royal Society of Chemistry, 25–56) (1990)
- [32] Heide, L., Guggenberger, R., Bögl, K. W.: Application of thermoluminescence measurements to detect irradiated strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **38** (12), 2160–2163 (1990)
- [33] Göksu, H.Y., Regulla, D.F., Hietel, B., Popp, G.: Thermoluminescent dust for identification of irradiated spices. *Radiation Protection Dosimetry*, **34** (1–4), 319–322 (1990)
- [34] Khan, H.M., Delincée, H.: Detection of irradiation treatment of dates using thermoluminescence of mineral contaminants. *Radiation Physics and Chemistry*, **46** (4–6), 717–720 (1995)
- [35] Khan, H.M., Delincée, H.: Detection of radiation treatment of spices and herbs of Asian origin using thermoluminescence of mineral contaminants. *Applied Radiation and Isotopes*, **46** (10), 1071–1075 (1995)
- [36] Pinnioja, S., Autio, T., Niemi, E., Pensala, O.: Import control of irradiated foods by the thermoluminescence method. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forsch*, **196**, 111–115 (1993)
-



- [37] Schreiber, G.A., Hoffmann, A., Helle, N., Bögl, K.W.: Methods for routine control of irradiated food: determination of the irradiation status of shellfish by thermoluminescence analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, **43** (6), 533–544 (1994)
- [38] Pinnioja, S.: Suitability of the thermoluminescence method for detection of irradiated foods. *Radiation Physics and Chemistry*, **42** (1–3), 397–400 (1993)
- [39] Sanderson, D.C., Carmichael, L., Ni Riani, S., Naylor, J., Spencer, J.: Luminescence Studies to Identify Irradiated Food, *Food Science and Technology Today*, **8**, 93–96 (1994)
- [40] Silliano, O., Román, A., Deza, A., Rubio, T., Espinoza, J.: Application of thermoluminescence measurements to detect low dose gamma-irradiated table grapes. *Radiation Physics and Chemistry*, **43** (6), 585–588 (1994)
- [41] Calderón, T., Rendell, H.M., Beneitez, P., Townsend, P., Millán, A., Wood, R.: Thermoluminescence spectra of inorganic dust from irradiated herbs and spices. *Journal of Food Science*, **59** (5), 1070–1071 (1994)
- [42] Raffi, J., Fakirian, A., Lesgards, G.: Comparison between electron spin resonance and thermoluminescence in view of identification of irradiated aromatic herbs. *Annales des falsifications et de l'expertise chimique et toxicologique*, **87**, 125–134 (1994)
- [43] Hammerton, K.M., Banos, C.: Detection of irradiated spices by thermoluminescence analysis, International Meeting on Analytical Detection Methods for Irradiation Treatment of Foods. In: McMurray, C. H., Stewart, E. M., Gray, R., Pearce, R. (eds.) *Detection Methods for Irradiated Food – Current Status*. (Royal Society of Chemistry, 1996)
- [44] Calderon, T., Correcher, V., Millán, A., Beneitez, P., Rendell, H.M., Larssen, M., Townsend, P.D., Wood, R.A.: New data on thermoluminescence of inorganic dust from herbs and spices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **28** (2), 415–423 (1995)
- [45] Beneitez, P., Correcher, V., Millán, A., Calderon, T.: Thermoluminescence analysis for testing irradiation of spices. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **185** (2), 401–410 (1994)

- 
- [46] Pinnioja, S., Pajo, L.: Thermoluminescence of minerals useful for identification of irradiated seafood. *Radiation Physics and Chemistry*, **46** (4–6), 753–756 (1995)
- [47] Polónia, I., Esteves, M.P., Andrade, M.E., Empis, J.: Identification of irradiated peppers by electron spin resonance, thermoluminescence and viscosity. *Radiation Physics and Chemistry*, **46** (4–6), 757–760 (1995)
- [48] Sanderson, D.C.W., Carmichael, L. A., Naylor, J.D.: Photostimulated luminescence and thermoluminescence techniques for the detection of irradiated food. *Food Science and Technology Today*, **9**, 150–154 (1995)
- [49] MKC EN 1788:2011 Прехранбени производи – Детекција на термолуминесценција на храна третирана со јонизирачко зрачење од која можат да се изолираат силикатни минерали
- [50] MKC EN 13751:2011 Прехранбени производи – Откривање на храна третирана со јонизирачко зрачење со користење на фотостимулирана луминисценција
- [51] Ahn, J-J., Kim, G-R., Akram, K., Kim, K-S., Kwon, J-H.: Effect of storage conditions on photostimulated luminescence of irradiated garlic and potatoes. *Food Research International*, **47** (2), 315–320 (2012)
- [52] Akram, K., Ahn, J-J., Kim, G-R., Kwon, J-H.: Applicability of different analytical methods for the identification of  $\gamma$ -irradiated fresh mushrooms during storage. *Food Science and Biotechnology*, **21** (2), 573–579 (2012)
- [53] Jo, Y., Sanyal, B., Chung, N., Lee, H-G., Park, Y., Park, H-J., Kwon, J-H.: Calibrated photostimulated luminescence is an effective approach to identify irradiated orange during storage. *Radiation Physics and Chemistry*, **111**, 81–86 (2015)
- [54] Ahn, J-J., Kim, G-R., Akram, K., Kim, K-S., Kwon, J-H.: Luminescence characteristics of minerals separated from irradiated onions during storage under different light conditions. *Radiation Physics and Chemistry*, **81** (8), 1215–1219 (2012)
- [55] Bortolin, E., Boniglia, C., Calicchia, A., Alberti, A. Fuochi, P. G., Onori, S.: Irradiated herbs and spices detection: light-induced fading of the photo-stimulated luminescence response. *International Journal of Food Science & Technology*, **42** (3), 330–335 (2007)
-

- [56] Ahn, J-J., Kim, G-R., Akram, K., Kim, J-S., Kwon, J-H.: Changes in thermoluminescence properties of minerals separated from irradiated potatoes and garlic during long-term storage under different light conditions. *European Food Research and Technology*, **235** (1), 75–82 (2012)
- [57] Sandeva, I., Spasevska, H., Ginovska, M., Stojanovska-Georgievska, L.: Effects of radiation doses on the photostimulated luminescence response of certain herbs and spices. *Metrology and Measurement Systems*, **24** (1), 143–151 (2017)
- [58] D'Oca, M. C., Bartolotta, A., Cammilleri, S., Giuffrida, S., Parlato, A., Di Stefano, V.: The additive dose method for dose estimation in irradiated oregano by thermoluminescence technique. *Food Control*, **20** (3), 304–306 (2009)
- [59] D'Oca, M. C., Bartolotta, A., Cammilleri, S., Giuffrida, S., Parlato, A., Di Stefano, V.: A practical and transferable methodology for dose estimation in irradiated spices, based on thermoluminescence. *Applied Radiation and Isotopes*, **68** (4–5), 639–642 (2009)
- [60] Ahn, J-J., Akram, K., Shahbaz, H. M., Kwon, J-H.: Effectiveness of luminescence analysis to identify gamma-irradiated shrimps: Effects of grinding, mixing and different methods of mineral separation. *Food Research International*, **54** (1), 416–422 (2013)
- [61] Ahn, J-J., Akram, K., Baek, J-Y., Lee, J., Jeong, I-Y., Kwon, J-H.: Identification of gamma-irradiated ingredients in liquid seasonings by thermoluminescence analysis: an interlaboratory blind trial. *European Food Research and Technology*, **236** (5), 771–776 (2013)
- [62] Akram, K., Ahn, J-J., Shahbaz, H. M., Jo, D., Kwon, J-H.: Effectiveness of thermoluminescence analysis to detect low quantity of gamma-irradiated component in non-irradiated mushroom powders. *Journal of Luminescence*, **136**, 395–400 (2013)
- [63] Kim, B-K., Akram, K., Kim, C-T., Kang, N-R., Lee, J-W., Ryang, J-H., Kwon, J-H.: Identification of low amount of irradiated spices (red pepper, garlic, ginger powder) with luminescence analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, **81** (8), 1220–1223 (2012)

- 
- [64] Kim, B-K., Kim, C-T., Park, S-H., Lee, J-E., Jeong, H-S., Kim, C-Y., Lee, J-K., Yu, M-A., Kwon, J-H.: Application of thermo-luminescence method for the identification of food mixtures containing irradiated ingredients. *Food Analytical Methods*, **8** (3), 718–727 (2015)
- [65] Malec-Czechowska, K., Stachowicz, W.: Detection of irradiated components in flavour blends composed of non-irradiated spices, herbs and vegetable seasonings by thermoluminescence method. *Nukleonika*, **48** (3), 127–132 (2003)
- [66] Marchioni, E., Horvatovich, P., Ndiaye, B., Miesch, M., Hasselmann, C.: Detection of low amount of irradiated ingredients in non-irradiated precooked meals. *Radiation Physics and Chemistry*, **63** (3–6), 447–450 (2002)
- [67] Синадиновски, Ѓ.: *Физика на тврдото тело*. (Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје, 1995)
- [68] IAEA & ИА. Industrial radiation processing with electron beams and X-rays (2011)
- [69] “<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod3.html>.”
- [70] Attix, F. H.: *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. (WILEY-VCH, 2004)
- [71] Aitken, M. J.: *Thermoluminescence dating*. (Academis Press, 1985)
- [72] “Thermoluminescence Basics Theory and Applications.”
- [73] Rendel, H. M., Khanlary, M-R., Townsend, P. D., Calderon, T., Luff, B. J.: Thermoluminescence spectra of minerals. *Mineralogical Magazine*, **57** (387), 217–222 (1993)
- [74] Jalali, M. R.: Improvement of Thermoluminescence Properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Metallic Dopants for Dosimetry Application. *International Journal of Environmental & Science Education*, **13** (3), 229–236 (2018)
- [75] “[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Instrumental\\_Analysis/Spectrometer/Detectors/Detectors](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Spectrometer/Detectors/Detectors).”
- [76] “[https://www.nutech.dtu.dk/english/products-and-services/radiation-instruments/tl\\_osl\\_reader](https://www.nutech.dtu.dk/english/products-and-services/radiation-instruments/tl_osl_reader).”
-

- [77] DTU Nutech Center for Nuclear Technologies. Guide to The Risø TL/OSL Reader (2017)
- [78] “[https://courses.lumenlearning.com/physics/chapter/32-4-food-irradiation/.](https://courses.lumenlearning.com/physics/chapter/32-4-food-irradiation/)”
- [79] “[https://www.foodsafetymagazine.com/magazine-archive1/aprilmay-2018/electron-beam-technology-a-platform-for-safe-fresh-and-chemical-free-food/.](https://www.foodsafetymagazine.com/magazine-archive1/aprilmay-2018/electron-beam-technology-a-platform-for-safe-fresh-and-chemical-free-food/)”
- [80] “[http://s704.photobucket.com/user/godworksaura/media/radura.gif.html.](http://s704.photobucket.com/user/godworksaura/media/radura.gif.html)”

## Список на објавени трудови поврзани со предметот на истражување

- Sandeva, I., Spasevska, H., Ginovska, M., Stojanovska-Georgievska, L.: Effects of radiation doses on the photostimulated luminescence response of certain herbs and spices. *Metrology and Measurement Systems*, **24** (1), 143–151 (2017)(IF=1,523)
- Ginovska, M., Spasevska, H., Stojanovska-Georgievska, L., Sandeva, I., Kochubovski, M.: Procedure for detection and control of irradiated food. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, **17** (1), 402–412 (2016)(IF=0,774)
- Сандева, И., Спасевска, Х., Гиновска, М., Стојановска-Георгиевска, Л.: Развој на постапка за испитување храна третирана со јонизирачко зрачење со методот на фотостимулирана луминисценција. *Proc. 12-th Int. Conf. ETAI 2015* (2015)