

Mevcut sayıya ait içindekiler listesine [DergiPark](#) üzerinden ulaşılabilir

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi

Dergi web sayfası: dergipark.org.tr/tr/pub/sufefd

Araştırma Makalesi

Elektrokimyasal putresin sensörü için nanomalzemelere dayalı elektrot materyallerinin geliştirilmesi

Ayşe Betül Altun ^{a,1,*}, Zehra Özden Erdoğan ^{b,2}, İlker Akın ^{c,3}, Semahat Küçükbaş ^{a,4}^a Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya, Türkiye^b Yüksek İhtisas Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Eczacılık Bölümü, Ankara, Türkiye^c Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

Geliş 14 Mart 2022

Revizyon 21 Nisan 2022

Kabul 21 Nisan 2022

Anahtar Kelimeler

CoS
Elektrokimya
Metal oksit
Nanoteknoloji
Poliamin
Putresin
Sensör
TiO₂
Voltametri

ÖZ

Poliaminerler insan ve hayvanlarda fizyolojik işlevlerin yerine getirilmesinde önemli rol alırlar. Hücre gelişim, hücre farklılaşması, enzim faaliyetlerinin ve iyon kanallarının düzenlenmesi, DNA ve protein sentezi kontrolünde görevlidirler. Putresin vücutta ornitin dekarboksilasyonu ile oluşan bir poliamindir. Mantarlar tarafından da sentezlendiği bilinen bu madde, diğer poliaminlerin (spermidin, spermin) ön maddesidir. Gıdalarda ise putresin iki nedenle önem arz etmektedir. Birincisi, biyojen amin miktarının kalite indikatörü olarak kabul edilir olması diğeri ise sağlığa etkili toksik etkilerinin bulunmasıdır. Bu çalışmada; TiO₂, CoS, TiO₂-CoS nanopartikülleri ile modifiye edilmiş elektrotlar hazırlandı ve elektrokimyasal olarak putresin tayininde kullanılabilirliği araştırıldı. Hazırlanan modifiye elektrotların yüzey morfolojileri ve elektrokimyasal davranışları taramalı elektron mikroskopu (SEM), dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelendi. Modifiye elektrotların performans faktörleri diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle belirlendi ve modifiye edilmemiş elektrotun performansı ile karşılaştırıldı. Hazırlanan TiO₂-CoS modifiye camı karbon elektrodun (GCE) doğrusal çalışma aralığı 0,32 µM - 16,66 µM, gözlenebilirlik sınırı (LOD) 0,09 µM, alt tayin sınırı (LOQ) 0,27 µM, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlikleri sırasıyla %4,7 ve %3,3 olarak tespit edildi. Tasarlanan elektrodun gıda numunelerinde putresin analizi için kullanılabilirliği araştırıldı.

Research Article

Development of electrode materials based on nanomaterials for electrochemical putresin sensor

ARTICLE INFO

Article History

Received 14 March 2022

Revised 21 April 2022

Accepted 21 April 2022

Keywords

CoS
Electrochemistry
Metal oxide
Nanotechnology
Polyamine
Putrescine
Sensor
TiO₂
Voltammetry

ABSTRACT

Polyamines play an important role in the fulfillment of physiological functions in humans and animals. They are responsible for cellular development, cell differentiation, regulation of enzyme activities and ion channels, and DNA and protein synthesis control. Putresin is a polyamine formed by the decarboxylation of ornithine in the body. This substance, which is also known to be synthesized by fungi, is the precursor of other polyamines (spermidine, spermine). In foods, putrescine is important for two reasons. The first is that the amount of biogenic amine is accepted as a quality indicator and the other is that it has toxic health effects. In this study; Electrodes modified with TiO₂, CoS, TiO₂-CoS nanoparticles were prepared and their usability in the determination of putrescine was investigated. Surface morphology and electrochemical behavior of the modified electrodes were investigated by scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The performance factors of the modified electrodes were determined by differential pulse voltammetry (DPV) method and compared with the performance of the unmodified electrode. The linear operating range of the TiO₂-CoS / GCE (glassy carbon electrode) prepared is 0,32 µM - 16,66 µM, the detection limit (LOD) is 0,09 µM and the limit of quantitation (LOQ) is 0,27 µM. Reusability and reproducibility were found to be 4.7% and 3.3%, respectively. The usability of the designed electrode for putresin analysis in food samples was investigated.

* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: abetul88@hotmail.com (A. B. Altun), duruzera@gmail.com (Z. Ö. Erdoğan), iakin@erbakan.edu.tr (İ. Akın), ksemahat@gmail.com (S. Küçükbaş)¹ ORCID: 0000-0002-0496-3213, ² ORCID: 0000-0002-1687-973X, ³ ORCID: 0000-0002-8683-0210, ⁴ ORCID: 0000-0002-5129-5385Doi: [10.35238/sufefd.1087907](https://doi.org/10.35238/sufefd.1087907)

E-ISSN: 2458-9411

Kısaltmalar ve Semboller

GCE: Camsı karbon elektrot
EIS: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
CV: Dönüşümlü voltamogram
DPAdSV: Diferansiyel puls adsorbtif sıyırma voltametri
PBS: Fosfat tamponu
LOD: Gözlenebilme sınırı
LOQ: Alt tayin sınırı
SEM: Taramalı elektron mikroskobu

1. Giriş

Biyojen aminler (BA), insanlar, hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalardaki normal metabolik faaliyetlerin bir sonucu olarak genellikle alfa-karboksil grubunun proteinojenik bir amino asitten çıkarılmasıyla oluşan organik, bazik azotlu bileşiklerdir (Hena-Escobar ve ark., 2016). Biyojen aminlere, mikrobiyal ve biyokimyasal aktivite için uygun koşulların olduğu durumlarda, serbest amino asit varlığında veya protein içeren hemen hemen tüm gıdalarda rastlanabilir.

Poliaminler (putresin, spermidin ve spermin), arginin / ornitin ve metionin metabolizmasından türetilen biyojenik aminlerdir (Malgarejo ve ark., 2010). DNA, RNA ve protein sentezinin neredeyse tüm basamaklarında rol aldıkları için her tür hücre büyümesi, çoğalması ve hayatın devamlılığı için gereklidirler. Bu nedenle yeni doğanların büyümesi ve ameliyat sonrası hastaların yaralarının iyileşmesi gibi hızlı hücre büyümesi gereken durumlarda poliamin tüketimi önemlidir. Bununla birlikte fazla miktarda poliamin tüketimi gıda zehirlenmelerine ve solunumda güçlük, kalp çarpıntısı, hipotansiyon gibi bazı rahatsızlıklara sebep oldukları için dikkat edilmelidir. Besin yoluyla alınan en önemli poliamin kaynakları, sebze, meyve, tahıl, kuruyemiş, et ve süt ürünleridir. Bitkilerde bulunan önemli poliaminler putresin, spermin ve spermidindir (Büyüksulu, 2014).

Geçtiğimiz yıllarda biyolojik numunelerdeki poliaminleri ölçmek için ince tabaka kromatografisi, kılcal elektroforez, gaz kromatografisi, spektroskopik, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, elektrokimyasal yöntemler gibi analitik yöntemler geliştirilmiştir (Leonardo ve Campàs, 2016). Bu yöntemler arasında elektrokimyasal yöntemler doğrudan sinyal üretimi, yüksek hassasiyet, hızlı algılama ve ekonomik analiz gibi özellikleri bakımından diğer analitik sistemlere göre üstündür.

Elektrokimyasal sensörler, elektrotların modifiye edilerek seçiciliğin ve duyarlılığın artırılması hedeflenen elektroanalitik yöntemdir. Metal kompozit nanopartiküller, mükemmel iletkenliğe ve katalitik özelliklere sahiptir. Bu da onları proteinler ve elektrot yüzeylerindeki redoks merkezleri arasındaki elektron transferini ve elektrokimyasal reaksiyonları arttırmak için elektrotların modifiyesinde öncelikli kılar (Luo ve ark., 2006; Wang ve ark., 2011).

Literatür incelendiğinde (Apetrei ve Apetrei, 2016) bisfaloşyanin ve polipirol ile modifiye edilmiş perde baskılı elektrotlar ile amonyak ve putresin dahil olmak üzere aminik bileşiklere elektrokimyasal tepkileri analiz edilmiştir. (Tiwari ve ark., 2018) Çinko oksit (ZnO) nanopartiküllerinin bir elektroaktif bağlayıcı madde olarak kullanıldığı karbon pasta (CPs) elektrot geliştirilerek okaliptüs, kabak, liçi, hardal ve susam olmak üzere 5 farklı bitkiden alınan örnekler kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile balın çiçek kaynağının belirlenmesi hedeflenmiştir. (Shanmugam ve ark., 2011) Ornitin dekarboksilasyonu ile üretilen putresin

miktarını ölçmek için demir oksit nanoparçacıkları üzerinde diamin oksidaz bağlayarak sensör geliştirmişlerdir.

Bu makede putresinin nicel analizinin yapılabilmesi için elektrokimyasal sensör olarak metal nanokompozitler ile modifiye edilmiş elektrot tasarlanması amaçlanmaktadır. Çalışmamızın ilk bölümünde GC elektrot, TiO₂, CoS, ve TiO₂-CoS nanopartikülleri ile modifiye edilerek elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal davranışları incelenecek ve en uygun modifikasyon malzemesi seçilecektir. Çalışmamızın ikinci bölümünde ise seçilen modifiye elektrodun performansı putresin tayini için diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle incelenecek ve modifiye edilmemiş elektrodun performansı ile karşılaştırılacaktır. Geliştirilecek elektrokimyasal sensörün çalışma potansiyeli düşürülerek seçiciliği artırmak ve gözlenebilme sınırını düşürülerek literatürde bulunan elektrokimyasal sensörlere alternatifin sunulması amaçlanmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan cihazlar ve kimyasallar

Elektrokimyasal ölçümlerde bilgisayar kontrollü CHI 6032 D marka elektrokimyasal analizör ve C4 hücre standı kullanıldı. Deneylerde çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (MF-2012), referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot (CHI111) ve karşıt elektrot olarak da platin tel elektrot (CHI115) kullanıldı.

CoS, TiO₂ ve CoS/TiO₂ nanokompozit malzemelerinin X-ray difraksiyon (XRD) ölçümleri için Cu K α radyasyonu ile ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) Bruker D8 Advance difraktometre cihazı kullanıldı.

Nanokompozitlerin yüzey karakterizasyonu için EVO-LS 10 (Carl Zeiss, Germany) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel içeriği EDX analizörü ile belirlenmiştir. Renishaw-inVia spektrometre (514 nm lazer) ile oda sıcaklığında RAMAN ölçümleri yapıldı.

Çözeltiler ELGA marka saf su cihazından elde edilen ultra saf su ile hazırlandı. Çözeltileri karıştırılmasında Isolab marka manyetik karıştırıcıdan yararlanıldı. Gıda örneklerinden putresin özütlenmesi işleminde ISOLAB santrifüj kullanıldı. GCE yüzeylerini temizlemek için BASI marka temizleme kitleri (MF-2060 PK-4) kullanıldı.

Deney çalışmalarında kullanılan putresin ve diğer kimyasal maddeler Sigma-Aldrich, Merck ve Panreac firmalarından sağlandı.

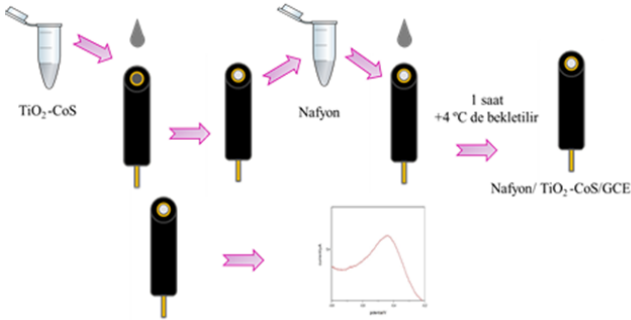
2.2. TiO₂-CoS nanokompozitin sentezi

CoS-TiO₂ nanokompozit malzemelerin hazırlanması: 0,1 g TiO₂, 15 dakika boyunca ultrasonik banyo ile 15 mL deiyonize su içinde dağıtıldı. Sonra, 0,59 g CoCl₂.6H₂O ve 0,37 g tiyoasetamid (TAA) belirli oranda karıştırılmış distile su ve dietilen glikole eklenerek homojen çözelti oluşturmak için dağıtıldı. Elde edilen çözelti, 100 mL'lik üç boyunlu, yuvarlak dipli bir balona aktarıldı ve N₂ atmosferi altında 140 °C' de 24 saat ısıtıldı. Siyah katı ürün, oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı, reaksiyona girmemiş maddeleri çıkarmak için birkaç kez etanol ve deiyonize su ile yıkandı. Bu ürünler 70 °C'de 24 saat kurutuldu (Aslan ve ark., 2016).

2.3. Modifiye elektrotların hazırlanması

Her biri 1 mg mL⁻¹ olmak üzere, TiO₂, CoS, TiO₂-CoS nanomalzemeler 10 mg mL⁻¹ olacak şekilde hazırlanan 1 mL

jelatin içerisinde vorteks karıştırıcıda dağıtıldı ve sonikatörde homojenize edildi. Her bir karışımdan 6 µL alınarak temizlenmiş GCE yüzeylerine ayrı ayrı damlatıldı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kurutulmuş modifiye elektrot üzerine %0,25'lik nafyon çözeltisinden (uygun miktarda alınan % 5' lik alkollü Nafyon çözeltisinin hacimce %50 alkol-su karışımı ile seyreltilmesi ile hazırlandı) 6 µL ilave edilip kuruması için beklendi ve +4 °C de 1 saat süre ile yüzeye sabitlenmesi sağlandı (Şekil 1).



Şekil 1. TiO₂-CoS/GCE' un hazırlanması.

2.4. Elektrokimyasal prosedür

Hazırlanan TiO₂/GCE, CoS/GCE, TiO₂-CoS/GCE, modifiye elektrotlar ile modifiye olmamış GCE' nin elektron aktarım özelliklerini incelemek için 0,1 M KCl içeren Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks probunda 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alındı ve 0,18 V açık devre potansiyeli ve 1×10⁵-5×10⁻² Hz frekans aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanıldı.

TiO₂-CoS/GCE'nin pik akımının diğer elektrotlardan yüksek olması ve elektron aktarım direncinde düşük olması nedeniyle putresinin tayininde diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPAdSV) yöntemi ile analizinde kullanıldı.

2.5. Numune analizi

TiO₂-CoS/GCE modifiye elektrotun numune analizlerinde kullanılabilirliği alabalık, limon ve greyfurt numunelerinde putresin tayini yapılarak incelendi. Numunelerin analize hazırlanması için alabalık blender ile homojenize edilerek 6,0 g tartıldı ve üzerine 0,10 M 8,0 mL fosfat tampon çözeltisinden ilave edildi. Numune içerisindeki putresinin tampon çözeltisine geçmesini sağlamak için yaklaşık 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından 5 dakika da vorteks karıştırıcıda karıştırılarak işlem tamamlandı. Limon ve greyfurtun suyu sıkılarak kaba süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü. Alabalık, limon ve greyfurt numuneleri 4000 rpm de 20 dakika boyunca santrifüj edildi. Santrifüj kısmı balon jöjeye alınarak deiyonize suyla istenilen hacme tamamlandı. Hazırlanan bu numune çözeltileri kullanılarak standart katma yöntemi ile putresin miktarı tayin edildi.

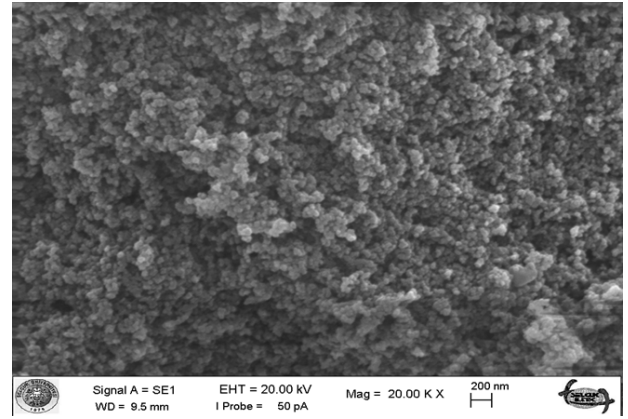
3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. TiO₂-CoS nanokompozit karakterizasyonu ve morfolojisi

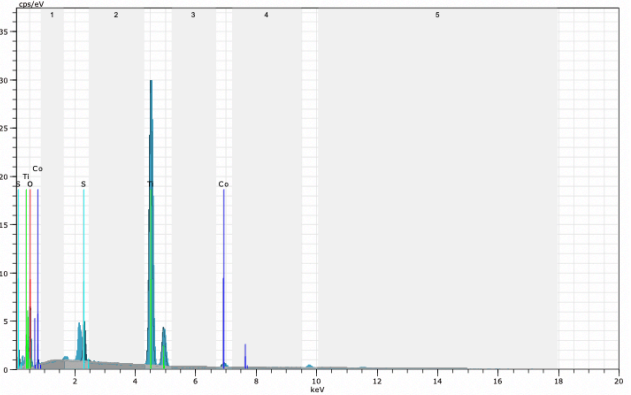
3.1.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Sentezlenen TiO₂-CoS nanokompozitin SEM görüntüsü (Şekil 2) incelendiğinde parçacıkların küresel şekli olduğu ve düzgün bir şekilde dağıldığı ve litaratürlerle de uyumlu olduğu görülmektedir (Zhuang ve ark., 2018).

Sentezlenen nanokompozitin elementel bileşimini gösteren enerji dağılımlı X ışınları spektrometre yöntemi (EDX) ile elde edilen spektrum ve element bileşimi çizelgesi verildi (Şekil 3). Bu şekil ve çizelge incelendiğinde nanokompozitte Ti, O, Co, S pikleri ve kompozit içindeki % miktarlarının uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 2. TiO₂-CoS nanokompozitin SEM görüntüsü



Spectrum: Objects

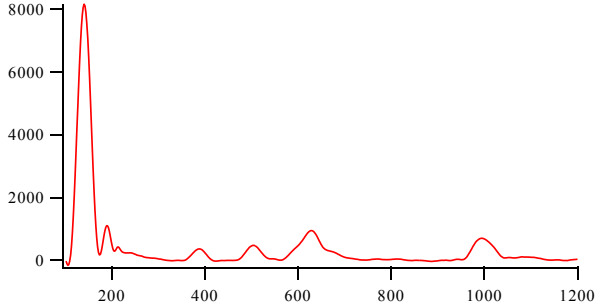
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Oxygen	K-series	35.94	40.61	66.79	43.4
Titanium	K-series	48.32	54.61	30.01	1.4
Cobalt	K-series	1.70	1.92	0.86	0.1
Sulfur	K-series	2.53	2.86	2.35	0.1

Total: 88.48 100.00 100.00

Şekil 3. TiO₂/CoS nanokompozit için EDX spektrumu ve elementel bileşim çizelgesi

3.1.2. Raman spektrometresi

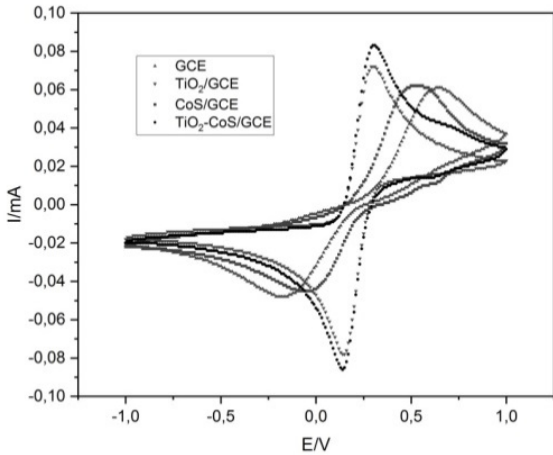
TiO₂-CoS nanokompoziti için 145, 198, 399, 516 ve 664 cm⁻¹ de 5 RAMAN piki gösterilmiştir (Şekil 4). Elde edilen RAMAN spektrumu literatürde daha önce rapor edilmiş spektrum ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Park ve ark., 2021).



Şekil 4. TiO₂-CoS nanokompozitin Raman spektrometresi

3.2. Elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu

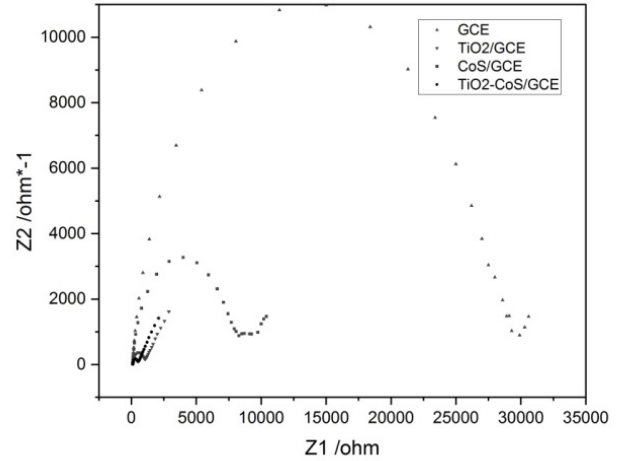
Nanokompozitlerin akım yanıtlarını karşılaştırmak için TiO₂/GCE, CoS/GCE, TiO₂-CoS/GCE, modifiye elektrotlar ile modifiye edilmemiş GCE nin 0,1 M KCl içeren redoks prob çözeltisinde (Fe(CN)₆^{3-/4-}) dönüşümlü voltamogramları (CV) alındı (Şekil 5). Ölçümler karşılaştırıldığında TiO₂-CoS/GCE' nin pik akımının daha yüksek olduğu görülmektedir. Buda metal nanokompozitlerin elektrokimyasal reaksiyonları arttırmak için katalizör olarak görev yaptığını göstermektedir.



Şekil 5. Modifikasyonda kullanılan nanokompozitlerin dönüşümlü voltamogramları (0,1 M KCl içeren Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks probunda)

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi ile nanokompozitler ile elektrot çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen elektron aktarım hızları ölçüldü. Bunun için modifiye elektrotların (TiO₂/GCE, CoS/GCE, TiO₂-CoS/GCE) 0,1 M KCl içeren redoks probunda (Fe(CN)₆^{3-/4-}) impedans ölçümleri yapılarak Nyquist eğrileri çizildi (Şekil 6). Nyquist eğrileri incelendiğinde modifiye edilmemiş GCE elektrodun en yüksek direnci yani en düşük iletkenliği gösterdiği, TiO₂-CoS/GCE ise en yüksek iletkenliğe sahip olduğu gözlenmektedir. İletkenlikteki artış, TiO₂-CoS nanokompozitin katalitik performansı iyileştirerek analit ile elektrot yüzeylerindeki redoks merkezleri arasında elektron

transferini ve elektrokimyasal reaksiyonlarını hızlandırıcı etki göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6. Modifikasyonda kullanılan nanokompozitlerin Nyquist eğrileri (0,1 M KCl içeren Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks probunda).

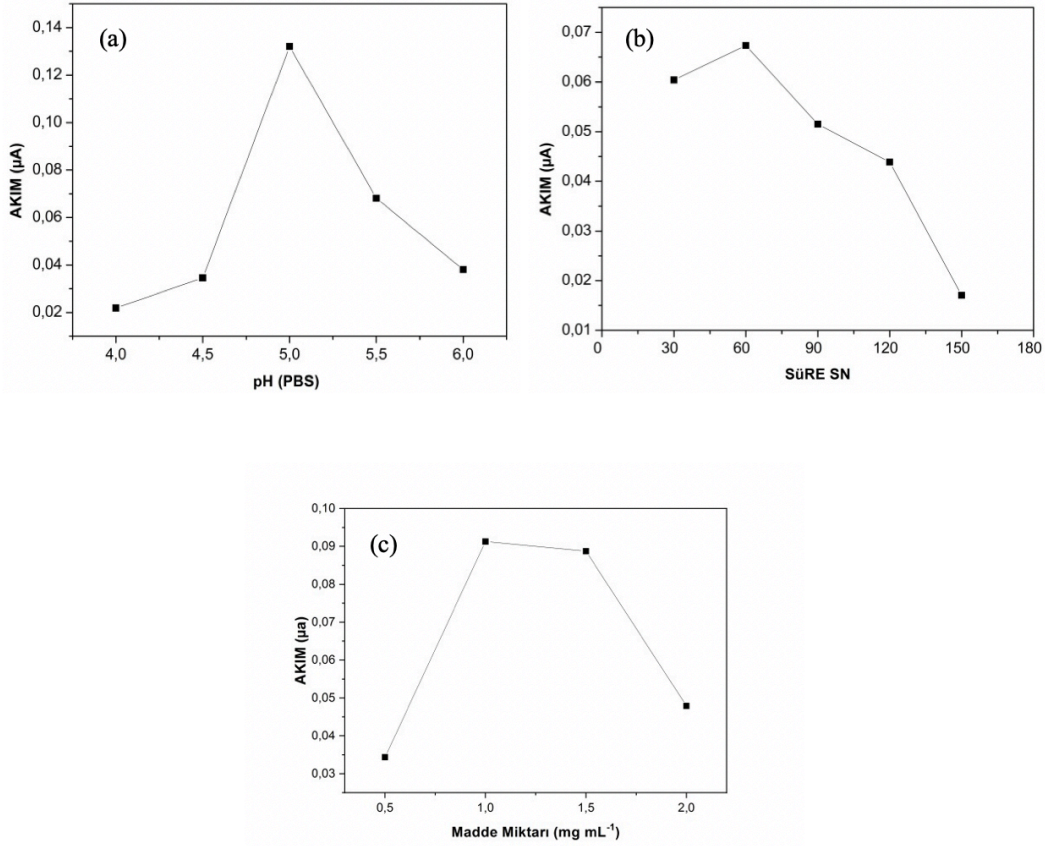
3.3. Optimizasyon çalışmaları

Optimum çalışma şartlarını belirlemek için TiO₂-CoS miktarı, pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinin elektrot cevabına etkisi araştırıldı.

Elektrot yüzey modifikasyonunda kullanılan malzemenin miktarının optimize edilmesi, elektrot cevabının iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir (ERDOĞAN ve ark., 2021). Bu amaçla TiO₂-CoS miktarının akım cevabına etkisini belirlemek için; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mg TiO₂-CoS bulunacak şekilde, 1 mL jelatin içinde dağıtıldı ve elektrot yüzeyine modifiye edilerek 4 farklı elektrot hazırlandı. Her bir elektrodun sabit putresin derişiminde akım cevabı DPAdSV yöntemiyle kaydedildi. En yüksek pik akımı, TiO₂-CoS miktarı 1 mg mL⁻¹ olarak hazırlanmış yüzeyden elde edildi (Şekil 7 c).

Dekarboksilaz aktivitesini dolayısıyla da biyojen âmin oluşumunu etkileyen faktörlerden biri olmasından dolayı pH değerinin sensör cevabına etkisinin incelenmesi oldukça önemlidir. pH değerinin akım cevabına etkisi 0,1M fosfat tamponu kullanılarak 4,0-8,0 pH aralığında incelendi. Akım değerlerinin pH 5,0'e kadar arttığı ve pH 5,0 ten sonra azaldığı gözlemlendi (Şekil 7 a). Sonuç olarak, optimum çalışma pH'sı olarak en yüksek akım cevabının elde edildiği pH 5,0 değerine karar verildi. Amin oluşumunun asidik ortamlarda, pH 4,0-5,5 arasında olduğu koşullarda optimum düzeyde olduğu, 4,0'den daha asidik koşullarda ise amin üretiminin olamayacağı literatürde rapor edilmiştir (Santos, 1996; Yeğin ve ark., 2008). Bu durum göz önüne alındığında, bulduğumuz optimum pH değerinin (5,0) biyojen âmin oluşumu ve belirlenmesi için uygun değer olduğu düşünülmüştür. Biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi, sıyırma voltametrilerinde elektrot cevabını etkileyen önemli parametrelerdir (ERDOĞAN ve ark., 2021). Pik akımına biriktirme potansiyelinin ve bitirme süresinin etkisi incelendiğinde en uygun değerler sırasıyla 0.0 V ve 60 s olarak belirlendi.

Optimizasyon çalışmaları ile ilgili deneysel veriler şekil 7'de toplu olarak gösterilmiştir.

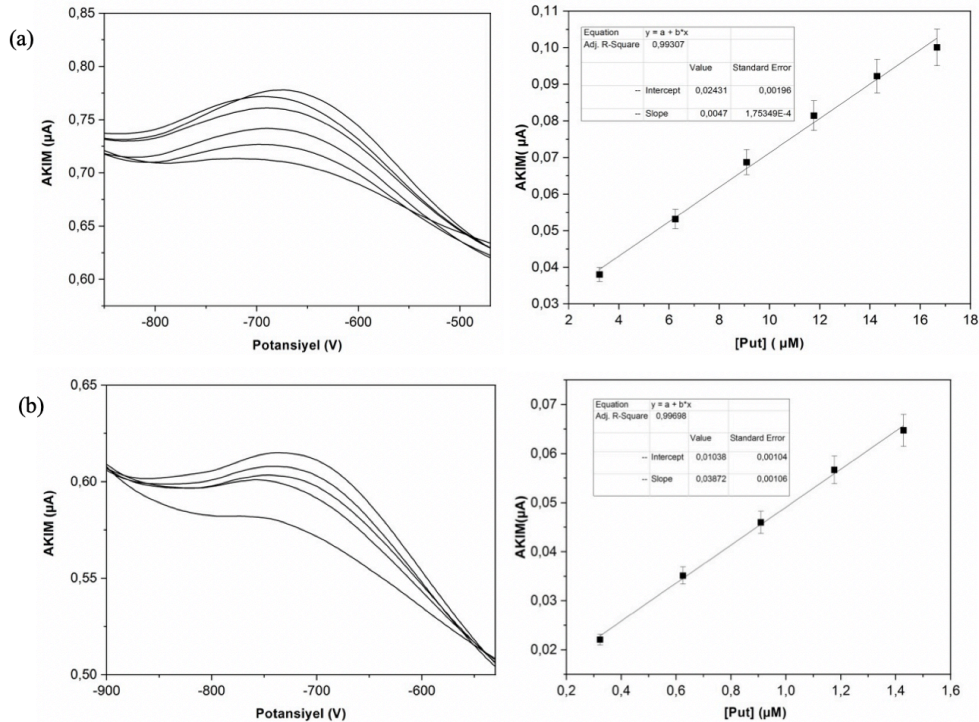


Şekil 7. TiO₂-CoS/GCE optimizasyon parametreleri (0,1 M PBS; 0,0104 mM putresin; 25°C)

3.4. Performans faktörlerinin belirlenmesi

TiO₂-CoS/GCE'nin putresine cevabı optimum çalışma koşullarında farklı derişimlerdeki stok putresin çözeltisinden standart eklemeler yapıldı. Ölçülen akım değerleri putresin derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturuldu (Şekil 8). Grafik

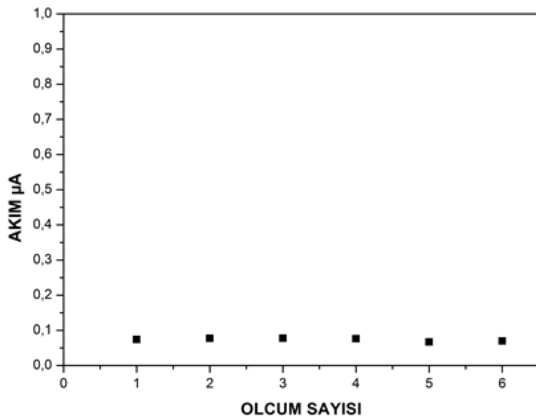
incelendiğinde pik akımlarının 0,32 -16,66 µM aralığında putresin konsantrasyonu ile doğrusal olarak orantılı olduğu ve 0.09 µM gözlenebilirlik sınırı (LOD) ile geliştirilen elektrodun literatürde verilen pek çok poliamin elektrodundan daha düşük olduğu görüldü (Telsnig ve ark., 2012; Apetrei ve Apetrei, 2016; Henao-Escobar ve ark., 2016).



Şekil 8. TiO₂-CoS/GCE'nin putresin cevabı için çizilen adsorptif sıyırma voltamogram grafikleri ve kalibrasyon eğrileri (0,1 M PBS pH 5,0, biriktirme süresi 60s). a) [Put]:3,2-16,66 µM, b) [Put]: 0,32-1,42 µM.

Geliştirilen bir sensörün art arda yapılan analizlerde elde edilen sonuçların birbirine yakın olması yani tekrarlanabilirliğinin ve tekrar üretilebilirliğinin iyi olması çok sayıda analizin yapılabilmesi için oldukça önemlidir (ERDOĞAN ve ark., 2021). Putresin tayininde kullanımı için hazırlanan sensörün tekrar kullanılabilirliği için TiO_2-CoS ile modifiye edilmiş GCE aynı gün içinde art arda 6 kez ölçüm alınarak akım cevapları belirlendi (Şekil 9). Akım cevaplarının bağlı standart sapması %4,7 olarak hesaplandı. Tekrar üretilebilirliği belirlemek için ise aynı gün ve optimum koşullarda hazırlanan üç farklı TiO_2-CoS/GCE ile putresin akım cevabı ölçüldü. Akım değerlerinin bağlı standart sapması %3,3 olarak hesaplandı. Literatürlerde geliştirilen sensörlerin kullanılabilir olduğunun söylenebilmesi için bağlı standart sapma değerinin %5'ten küçük olması gerektiği vurgulanmaktadır (Akyüz, 2011). Bağlı standart sapmanın %5'ten küçük olması TiO_2-CoS/GCE 'nin tekrar üretilebilir ve tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

TiO_2-CoS modifiyeli camı karbon elektrodun performans faktörleri verileri tablo 1'de gösterilmiştir.



Şekil 9. TiO_2-CoS/GCE 'nin kararlılığı

Tablo 1

TiO_2-CoS/GCE elektrodun performans faktörleri.

Performans Faktörleri	TiO_2-CoS/GCE
Doğrusal Çalışma Aralığı, μM	0,32-16,66
Duyarlılık, $\mu A\mu M^{-1}$	0,038 \pm 0,00104
Kesim noktası, μA	0,01038
LOD, μM	0,09
Tekrar üretilebilirlik, % B.S.S (N=3)	3,3

Tablo 2

Numune çözeltisinde bulunan putresin miktarları ve geri kazanım değerleri.

Numune	Alınan Putresin (μM)	Eklene Putresin (μM)	Bulunan Putresin (μM)	Geri Kazanım (%)
Alabalık	2,45	0,49	2,99	102
Greylfurt	3,8	1,56	5,31	99

3.5. Sensörün analitik uygulanabilirliği

Standart katma yöntemi ile, numune çözeltilerine standart putresin çözeltisinden belirli miktarlarda eklemeler yapılarak kalibrasyon eğrileri çizildi ve bu eğriler kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Numunelerde çözeltisinde bulunan putresin miktarları ve geri kazanım değerleri tablo 2'de verildi. Bu değerlerin % 100'e yakın

olması bu numunelerde, geliştirilen elektrot ile putresin tayini yapılabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada, poliaminlerin öncüsü olan putresin tayini için TiO_2-CoS nanokompoziti ile modifiye edilmiş yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Çalışmada hazırlanan TiO_2-CoS ile modifiye elektrodun yüzey morfolojisi, elektrokimyasal davranışları, optimum yüzey bileşimi ve performans faktörleri incelenmiş ve söz konusu elektrodun gıda numunelerinde putresin analizi için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmada amaç, yöntem ve sonuçlar uygun bir şekilde sunulmuştur. TiO_2-CoS nanokompozitin elektrodun geniş bir yüzey alanı sağlayarak aynı zamanda elektron aktarımını kolaylaştırarak elektron iletkenliği ve katalitik özelliklerinde iyileşme sağladığı görüldü. Biyojen amin tayini için geliştirilen çeşitli elektrotlar ile kıyaslandığında hazırladığımız TiO_2-CoS ile modifiye elektrodun gözlenebilme sınırının oldukça düşük olması, yöntemin seçici ve duyarlılığının iyi olması ile rutin analizlerde alternatif metot olabileceğini göstermektedir. İleriki çalışmalarda vücut sıvılarının poliamin analizinde kullanılmak üzere fizyopatolojinin belirmesi için ve diğer gıda numunelerinde poliamin analizi için enzimli modifiye elektrotlar geliştirilebilir.

Kaynaklar

- Akyüz, E., 2011, Ürik asit tayini için yeni bir biyosensör geliştirilmesi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Apetrei, I. ve Apetrei, C., 2016, Application of voltammetric e-tongue for the detection of ammonia and putrescine in beef products, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234, 371-379.
- Aslan, E., Akin, I. ve Patir, I. H., 2016, Highly active cobalt sulfide/carbon nanotube catalyst for hydrogen evolution at soft interfaces, *Chemistry-A European Journal*, 22 (15), 5342-5349.
- Büyüksulu, N., 2014, Besinlerin poliamin içerikleri, *Clinical and Experimental Health Sciences*, 4 (2), 105-110.
- ERDOĞAN, Z. Ö., KOÇER, M. B., SAYIN, S. ve KÜÇÜKKOLBAŞI, S., 2021, Farmasötik Preparatlarda Ondansetron Tayini İçin Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11 (4), 2860-2869.
- Henao-Escobar, W., Del Torno-de Roman, L., Dominguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M. ve Arcos-Martínez, M., 2016, Dual enzymatic biosensor for simultaneous amperometric determination of histamine and putrescine, *Food chemistry*, 190, 818-823.
- Leonardo, S. ve Campàs, M., 2016, Electrochemical enzyme sensor arrays for the detection of the biogenic amines histamine, putrescine and cadaverine using magnetic beads as immobilisation supports, *Microchimica Acta*, 183 (6), 1881-1890.
- Luo, X., Morrin, A., Killard, A. J. ve Smyth, M. R., 2006, Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 18 (4), 319-326.
- Melgarejo, E., Urdiales, J. L., Sánchez-Jiménez, F. ve Medina, M. Á., 2010, Targeting polyamines and biogenic amines by green tea epigallocatechin-3-gallate, *Amino acids*, 38 (2), 519-523.
- Park, H., Kim, S., Kim, T., Kim, Y., Joo, S. W. ve Kang, M., 2021, CoS@ TiO_2 S-scheme heterojunction photocatalyst for hydrogen production from photoinduced water splitting, *Journal of Cleaner Production*, 319, 128819.

- Santos, M. S., 1996, Biogenic amines: their importance in foods, *International journal of food microbiology*, 29 (2-3), 213-231.
- Shanmugam, S., Thandavan, K., Gandhi, S., Sethuraman, S., Rayappan, J. B. B. ve Krishnan, U. M., 2011, Development and evaluation of a highly sensitive rapid response enzymatic nanointerfaced biosensor for detection of putrescine, *Analyst*, 136 (24), 5234-5240.
- Telsnig, D., Terzic, A., Krenn, T., Kassarnig, V., Kalcher, K. ve Ortner, A., 2012, Development of a voltammetric amine oxidase-modified biosensor for the determination of biogenic amines in food, *Int J Electrochem Sci*, 7 (8), 6893-6903.
- Tiwari, K., Tudu, B., Bandyopadhyay, R., Chatterjee, A. ve Pramanik, P., 2018, Voltammetric sensor for electrochemical determination of the floral origin of honey based on a zinc oxide nanoparticle modified carbon paste electrode, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 7 (1), 319-329.
- Wang, H.-E., Cheng, H., Liu, C., Chen, X., Jiang, Q., Lu, Z., Li, Y. Y., Chung, C., Zhang, W. ve Zapien, J. A., 2011, Facile synthesis and electrochemical characterization of porous and dense TiO₂ nanospheres for lithium-ion battery applications, *Journal of Power Sources*, 196 (15), 6394-6399.
- Yeğın, S., Üren, A. ve Bornova, İ., 2008, Gıdalarda biyojen amin oluşumunu etkileyen faktörler, *Türkiye*, 10, 21-23.