



**SUDAN I'İN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE
VOLTAMETRİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

Rashad MAMEDOV

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2019

Rashad MAMEDOV tarafından hazırlanan "SUDAN I'IN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE VOLTAMETRIK YÖNTEMLERLE TAYINI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

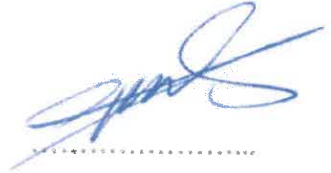
Danışman: Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR
Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. Orhan ATAOL
Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Doç. Dr. Halit ARSLAN
Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 17/09/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,

Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Rashad MAMEDOV

17/09/2019

SUDAN I'İN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE VOLTAMETRİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Rashad MAMEDOV

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2019

ÖZET

Bu çalışmada; Sudan I'in gıda örneklerindeki analizi için basit ve kullanışlı bir elektrokimyasal yöntem geliştirildi. Sudan I (1-Fenilazo-2-naftol) sentetik bir azo boyadır. Yaygın olarak biber tozu, çili biberi, köri ürünleri ve soslarda bulunmaktadır. Çalışmada öncelikle Sudan I'in elektrokimyasal davranışı araştırıldı. Destek elektrolit, pH gibi deneysel çalışma koşulları belirlendi. Geliştirilen yöntemin doğrusal çalışma aralığı ($0,196-253,0 \times 10^{-6}$ M), gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 3,87nM ve 11,40nM olarak belirlendi. Geliştirilen metot ile şalgam suyundaki Sudan I miktarı tayin edildi. Yöntemimiz standart HPLC yöntemi ile mukayese edildi ve doğruluğumuz kanıtlandı.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Sudan I, Elektrokimyasal Davranış, Voltametrik Tayin
Sayfa Adedi : 49
Danışman : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND VOLTAMMETRIC
DETERMINATION OF SUDAN I

(Mc. S. Thesis)

Rashad MAMEDOV

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2019

ABSTRACT

A simple and useful method was developed for the analysis of Sudan I in food. Sudan I (1-Phenylazo-2-naphthol) is a synthetic azorenchox. It is widely used in pepper powder, chili pepper, curry products and sauces. In this study, the electrochemical behavior of Sudan I was investigated primarily. Experimental conditions such as electrolyte and pH were determined. A simple, stable and sensitive electrochemical method has been developed for the determination of Sudan I. This method was successfully applied to turnip juice and Sudan I was determined by standard addition method. The linear working range, the limit of detection (LOD), the limit of determination (LOQ) were determined. 3,87nM and 11,40nM. The proposal method was compared with hplc method and the result were in agreement.

Science Code : 20102

Key Words : Sudan I, Electrochemical Behaviour, Voltammetric Determination

Page Number : 49

Supervisor : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, her zaman bana yol gösteren, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle yardımcı olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR'e, çalışmanın hem teorik, hem de deneysel kısmında sürekli yanımda olan, kıymetli tecrübeleri hiç esirgemeyen hem abim, hem de hocam olan Dr. Kuddusi KARABODUK'a, çok kıymetli Dr. Demet UZUN'a, hayatımın her evresinde bana destek olan, bütün zorlukları benimle göğüsleyen, bu hayattaki en büyük şansım olan anneme, teyzeme ve değerli eşim Gülnara MAMMADOVA'ya tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Azo Boyalar.....	3
2.2. Gıda Boyaları	3
2.3. Gıda Boyalarının Tarihi Süreci	5
2.4. Uluslararası Numaralandırma Sistemine Göre Gıda Boyalarının Kodları.....	6
2.5. Gıda Boyalarının İnsan Sağlığına Etkileri.....	6
2.6. Gıda Boyalarının Kullanım Alanları	6
2.7. Sudan Boyaları	7
2.7.1 Sudan I.....	7
3. ELEKTROANALİTİK KİMYA	9
3.1. Voltametri.....	9
3.2. Dönüşümlü Voltametri	10
3.3. Polarografi	11
3.4. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)	12
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	15
4.1. Sudan I'in Spektroskopik Olarak Analizi	15

	Sayfa
4.2. Sudan I'in Kromatografik Olarak Analizi.....	16
4.3. Sudan I'in Elektrokimyasal Olarak Analizi	17
5. MATERYAL VE YÖNTEM	23
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
5.2. Stok Çözeltilerin Hazırlanması	23
5.3. Cihazlar ve Kullanılan Yöntemler.....	23
5.4. Numunelerin hazırlanması	24
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
6.1. Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Sudan I'in farklı destek elektrolitlerdeki Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	25
6.2. pH 5 Fosfat Tamponundaki Farklı Metanol Yüzdelerinin Sudan I'in Yükseltgenme Pik Akım Değerlerine Etkisinin İncelenmesi.	33
6.3. Tarama Hızı ile Sudan I Yükseltgenme Pik Akım Değeri Arasındaki İlişki	35
6.4. Sentetik Numune Analizi	36
6.5. Gerçek Numune Analizi.....	38
6.6. Girişim Çalışması.....	39
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	49

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve saflık dereceleri.	23
Çizelge 6.1. $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I'in farklı pH değerlerindeki (%75 metanol) pik yükseltgenme potansiyeli ve akım değerleri.....	33
Çizelge 6.2. pH 5 fosfat tamponunda farklı metanol yüzdelerindeki Sudan I'in yükseltgenme akım değerlerinde zamanla meydana gelen değişimler (Sudan I: $1,96 \times 10^{-5}$ M).....	34
Çizelge 6.3. Farklı derişimlerdeki Sudan I'in tayininin istatıksel değeriendirilmesi. ...	38
Çizelge 6.4. GCE elektrot kullanılarak DPV yöntemi ile Şalgam sularındaki Sudan I miktarlarının istatıksel değeriendirilmesi.	38

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Sudan boyalarının yapısı.....	7
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi.....	10
Şekil 3.2. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi (voltamogram).....	11
Şekil 3.3. Diferansiyel puls voltametri için potansiyel-zaman değişimi.	13
Şekil 6.1. Sudan I'in farklı konsantrasyonlarda pH 12 NaOH içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 mL destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	25
Şekil 6.2. Sudan I'in GCE yüzeyindeki elektrokimyasal davranışına metanolün etkisini gösteren CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (4) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)	26
Şekil 6.3. Sudan I'in pH 2 HCl (%25 metanol) destek elektrolit ortamındaki yükseltgenme pik akım değerinin zamanla değişimini gösteren CV voltammogramı, (1) 10 ml destek elektrolit (2) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (3) 20 dakika bekletme ile $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	27
Şekil 6.4. Sudan I'in farklı konsantrasyonlarda pH 2 HCl (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltammogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	27
Şekil 6.5. Sudan I'in pH 5 fosfat tampon (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	28
Şekil 6.6. Sudan I'in pH 7 fosfat tamponu (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	28
Şekil 6.7. Sudan I'in pH 10 fosfat tampon (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı. (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	29
Şekil 6.8. Sudan I'in pH 12 fosfat tampon (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	29

Şekil	Sayfa
Şekil 6.9. Sudan I'in pH 2 HCl (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı. (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)	30
Şekil 6.10. Sudan I'in pH 5 fosfat tampon (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı. (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (6) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	30
Şekil 6.11. Sudan I'in pH 7 fosfat tampon (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı. (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	31
Şekil 6.12. Sudan I'in pH 10 fosfat tampon (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (6) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	31
Şekil 6.13. Sudan I'in pH 12 fosfat tampon (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (6) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s).....	32
Şekil 6.14. %75 metanol içeren farklı pH değerlerindeki destek elektrolitlerde $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I'in elektrokimyasal davranışlarına ait CV voltamogramları.....	32
Şekil 6.15. $2,91 \times 10^{-5}$ M Sudan I'in farklı tarama hızlarındaki akım değerlerinde oluşan değişimi gösteren grafik.	35
Şekil 6.16. $2,91 \times 10^{-5}$ M Sudan I'in pH 5 Fosfat tamponun (%75 metanol) içerisindeki GCE elektrot ile farklı tarama hızlarındaki log (i_p)-log(v) grafiği (tarama hızı 2,5 mV/s $\square$ 150mV/s).....	36
Şekil 6.17. GCE elektrot ile Sudan I yükseltgenmesine ait DPV voltamogramı (2 $\square$ 7 derişim aralığı 0,99-5,66 $\times 10^{-5}$ M	37
Şekil 6.18. GCE ile Sudan I oksidasyonuna ait kalibrasyon grafiği.....	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
E⁰	Standart elektrot potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
GCE	Camsı Karbon Elektrod
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pk}	Katodik pik akımı

Kısaltmalar	Açıklamalar
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı

1. GİRİŞ

Azo boyalar, $-N=N-$ grubunu içerirler. Azo bağlar koptuğunda bulundukları ortamı renklendirirler. Kompleks yapılarından dolayı, çevresel etkilerden, kimyasallardan ve mikrobiyalardan etkilenmezler bu da onlara renklerini uzun süre koruma imkânı verir. Biyolojik sistemlerde yükseltgenme ve/veya indirgenme eğiliminde bulunabilirler. Azo boyalarla kirlenmiş sular, organizmalar için toksik hatta kanserojen özellik gösterirler [1]. Sudan I (1-fenilazo-2-naftol), bir azo boyadır. Sudan I ucuzdur ve bulunduğu ortama verdiği kırmızı rengini birçok etmene karşı korumasından dolayı sıklıkla kullanılır. Sudan I 1975 yılında Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından 3. sınıf bir kanserojen madde olarak tanınmıştır. Avrupa Birliği ve birçok ülkede Sudan I'in kullanımı insan sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı gıdalarda kullanımını yasaklanmıştır. Buna rağmen Avrupa Birliği Gıda Güvenliği raporlarında birçok ülkede kullanıldığı belirtilmiştir [2]. Dolayısıyla Sudan I'in tespiti ve analizi insan sağlığı ve gıda güvenliği açısından oldukça önemlidir [3].

Bu çalışmada destek elektrolit olarak pH 5 (fosfat tamponu) kullanılmıştır. Üçlü elektrot sistemi (çalışma elektrodu: Camı karbon elektrotu, referans elektrod: Ag/AgCl, karşıt elektrot:Pt tel) ve elektrolitten oluşan elektrokimyasal hücreye Sudan I ilavesi yapılmış ve -1 V'dan +1 V'a kadar geniş bir potansiyel aralığında Sudan I'in elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri (CV) ile incelenmiştir. Daha sonra Sudan I'in elektrokimyasal davranışına metanolün etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda metanol oranlarının Sudan I'in yükseltgenme pik akım değerlerine olan etkisi değerlendirilmiş ve %75 metanolde zamanla pik akım değerinde herhangi bir kayıp olmadığı gözlemlenmiş ve çalışmalara pH 5 fosfat tamponunda (%75 metanol) devam edilmiştir. Tarama hızının Sudan I'in yükseltgenme pikine olan etkisi incelenmiş ve 125 mV da maksimum pik akım değeri elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmayla elektrot yüzeyinde adsorpsiyon kontrollü bir sistemin olduğu belirlenmiştir. Daha sonra farklı marketlerden satın alınan farklı markalı şalgam sularında Sudan I tayini standart ekleme yöntemi ile belirlenmiş ve istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada herhangi bir modifikasyon ya da ön deriştirme işlemi uygulanmadan sadece destek elektrolitte yapılan alkol (metanol) ilavesi ile, oldukça düşük LOD ve LOQ değerleri elde edilmiştir. Zamanla Sudan I yükseltgenme pik akım değerindeki azalmanın önüne geçilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Azo Boyalar

Azo boyalar, sentetik renklendiricilerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Bu boyalar, gıda ve tekstil katkı maddeleri, plastik, oyuncak, ilaç ve kozmetik ürünlerinde yaygın olarak kullanılırlar. Azo boyalar; $-N=N-$ kromofor grubu ya da azo bağı ile karakterize edilmektedirler. Adlandırmaları yapılırken azo bağlarının sayısına bakılır ve monoazo, diazo ve poliazo diye adlandırılırlar. Azo boyalar diazolaştırılan aromatik aminin başka bir naftol veya amin fenolle birleşmesinden elde edilir. Bunlardan bazik amin veya dialkil amin grubu ihtiva edenlere bazik azo boyar maddeleri, en az bir sülfü grubu içerenlere ise asidik azo boyar maddeleri denilir. İlk keşfedilen asidik azo boyar maddesi β -naftoloranjdir. Bazik azo boyar madde olarak ilk keşfedilen ise aminoazo-benzendir [4]. Endüstriyel olarak kullanılan sentetik renklendiricilerin yaklaşık %50'lik bölümünü ve dispers boyamada kullanılan renklendiricilerin de yaklaşık %80'lik kısmını azo boyar maddeleri oluşturmaktadır [5]. İlk zamanlarda azo grupları; benzen ve naftalin halkalarına bağlı olmalarına rağmen son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren sentetik boyar maddeler de sentezlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu azo boyaların gıdalarda kullanımına yasalar doğrultusunda belirli sınırlar getirilmiştir. Bu boyaların gıdalarda kullanımına getirilen sınır değerler boyar maddenin türüne ve yapısına göre farklılıklar göstermektedir. Sunset Yellow, Allura Red ve Ponceau 4 gibi sentetik gıda boyalarının yasal sınırlar kapsamında kullanımına izin verilirken, Sudan I-IV gibi azo boyaların kullanımına hiçbir şekilde izin verilmemektedir [6].

2.2. Gıda Boyaları

Çağımızda besinlerin üretim ve tüketimi arasındaki ilişki gıda katkı maddelerinin kullanımını bir zorunluluk olarak ortaya koymaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte gıda endüstrisindeki üretim faaliyetleri artmış, bu durum da gıda katkı maddelerinin kullanımını yaygınlaştırmıştır. Çalışan nüfusun giderek artması, beslenme alışkanlıklarının değişmesi ve besin hazırlarken fazla vakit harcamama isteği de bu katkı maddelerinin kullanılmasını kaçınılmaz kılmıştır. Mevsimlik gıdaların her daim tüketilmek istenmesi, ürünlerin piyasada daha uzun kalmasını sağlamak amacıyla raf ömürlerinin uzatılması ve

tüketicilerin bilinçlenmesi gıda sanayisinde kullanılan tekniklerin yanında gıda katkı maddelerinin de kullanımını zorunlu hale getirmiştir [7]. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre gıda katkı maddeleri şöyle tanımlanmaktadır (28693- 30 Haziran 2013): Tek başına gıda olarak tüketilmeyen veya gıda ham maddesi olarak kullanılmayan, tek başına besleyici değeri olan veya olmayan, seçilen teknoloji gereği kullanılan maddelerdir. Ayrıca işlem veya imalat sırasında kalıntı ve türevleri mamul maddede bulunabilen, gıdanın üretilmesi, tasnifi, işlenmesi, hazırlanması, ambalajlanması, taşınması, depolanması sırasında gıda maddesinin tat, koku, görünüş, yapı ve diğer niteliklerini korumak, düzeltmek veya istenmeyen değişikliklere engel olmak ve düzeltmek amacıyla tercih edilen maddelerdir [8]. Besinlerde kullanılan gıda katkı maddelerinin beslenme kalitesini sağlaması, işlenmeye yardımcı olması ve üründe dayanıklılığı artırması aranan özelliklerdir. Bir katkı maddesi gıdalarda yapılan üretim hatalarını gizlememeli, tüketicileri kandırmamalı ve besin değerini düşürmemelidir. Ayrıca kullanılan katkıların analiz edilebilir olması ve analiz sonuçlarının ölçülebilir olması gerekmektedir. Bazı gıda katkı maddelerine duyarlı olan insanlar çeşitli reaksiyonlar verebilirler [9]. Avrupa'da yapılan araştırmalara göre nüfusun %0,03-0,10'unun katkı maddelerine karşı duyarlı olduğu saptanmıştır. Öyle ki, bu gıda katkı maddeleri deri dökülmesi, astım, migren ve hiperaktiviteye yol açabilirler. Gıda katkı maddeleri üzerine yapılan ilk sistematik çalışma 1956 yılında WHO (Dünya Sağlık Örgütü) ve FAO (Gıda ve Tarım Örgütü) tarafından 43 ülke üzerinde yapılmıştır [10]. Çalışmada 200 adet kimyasal maddenin gıdalarda katkı maddesi olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. 1962 yılında FAO ve WHO kuruluşlarının uzman araştırmacıları tarafından JECFA (Gıda Katkı Maddeleri için Ortak Uzmanlar Komitesi) oluşturulmuştur. JECFA; günümüzde de katkı maddesi olarak kullanılan her türlü kimyasal madde için toksikolojik çalışmaların düzenlenmesini ve sonuçlarının değerlendirilmesini üstlenmiştir. Yaygın olarak kullanılan gıda katkı maddelerinden biri renklendirici katkı maddeleridir. Bu katkı maddeleri başlangıçta doğal yollarla elde edilirken, ilerleyen süreçlerde sentezlenerek yapay olarak elde edilmeye başlanmıştır. Renklendirici katkı maddeleri gıda sanayisinde birçok amaç için kullanılırlar. Bu katkıları besinlerde istenilen rengi sağlamaya, ürüne özgü rengi korumaya veya yoğunlaştırmaya, lezzet değerini artırmaya, renk değişimini engelleyerek görünüşü standart hale getirmeye, süsleyici özellikler kazandırarak daha cazip ürünler meydana getirmeye ve çeşitli renkte ürünler oluşturmaya yardımcı olurlar [11]. Kullanımına izin verilen gıda boyalarının sayısı ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir. Örneğin; İskandinav ülkelerinden Norveç ve İsveç sırasıyla 1978 ve 1980 yıllarında her türlü sentetik boyanın gıda maddelerine katılmasını

tamamen yasaklarken, Avusturya’da, 8’i sentetik olmak üzere toplam 27 boyaya müsaade etmektedir [12]. Ülkemizde de gıda boyalarının kullanılmasına ilişkin kurallar Sağlık Bakanlığı’nca belirlenmektedir. Bu doğrultuda “Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği” hazırlanmıştır. Türkiye’de Sağlık Bakanlığı tarafından oluşturulmuş Gıda Katkıları Teknik Komisyonu, Kodeks Alimentarius Komisyonu raporları, AB mevzuatı ve çeşitli ulusal gıda yasalarını değerlendirmiştir. Ülkeler tarafından birçok önlemler alınmasına ve cezai yaptırımlar uygulanmasına rağmen besinlere zararlı boyar maddelerin katılması kötü niyetli üreticilerin vazgeçemediği bir durumdur [13]. Çünkü gıdaların albenisini artıran özelliği rengidir. Her gıdanın alışılmış bir rengi vardır ve tüketiciler tarafından ilk aşamada dikkati çeken aynı rengin mevcudiyetidir. Ancak gıda maddeleri fabrikalar gibi üretim merkezlerinde birçok işleme maruz bırakılmakta ve dolayısıyla renk kaybı yaşanmaktadır. Yine ürünlerin taşınması ve depolanması esnasında geçen sürede renk değişimleri oluşabilmektedir. Tüm bu sebeplerle rengi değişen ürünler tüketiciler tarafından tercih edilmemektedir [14].

2.3. Gıda Boyalarının Tarihi Süreci

Gıdalarda kimyasal madde kullanımının tarihsel süreci incelendiğinde, M.Ö. 3000 yıllarında et ürünlerini saklamak için tuzun kullanıldığına, M.Ö. 900 yıllarında ise odun tütsüsünün kullanıldığı bilgisine ulaşılmaktadır. İlerleyen zamanlarda ise etin rengini olumlu yönde değiştirmek amacıyla nitratin da kullanıldığı bilinmektedir. Yine 3500 yıl önce gıda katkı maddesi olarak boyar maddeleri kullanan Mısırlılar, Khand adını verdikleri renkli şekerler üretmişlerdir. Daha sonra Hindistan ve Çin’de deriler, sebze ve baharat özleriyle boyanarak ticarete sunulmuştur. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte yeni katkı maddeleri hayatımızda büyük bir yer edinmeye başlamıştır. Tatlandırıcılar, renklendiriciler ve lezzet verici katkı maddeleri cazip görünmelerine karşın insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. [15] Her zaman daha iyisini ve daha güzelini arzu eden insanoğlu zamanla gıdaların genetik yapısını bile değiştirip bozmaya başlamıştır. Gıdaların tohumuna, çekirdeğine ve hatta hücrelerine kadar inen ve onları değiştirmeyi amaçlayan bu gıda endüstrisi birçok hastalığa zemin oluşturmaktadır [16]. Gıda katkı maddelerinden en çok kullanılanı ise şüphesiz boyar maddelerdir. Sokaktaki bakkaldan, büyük marketlere kadar gıda satışı yapan tüm yerlerde renklendirilmiş gıdalara rastlanmaktadır. Gıda boyalarının geçmişine bakıldığında ilk olarak hayvan ve bitkilerden doğal yollarla elde edilen boyalar zamanla sentetik olarak elde edilmeye başlanmıştır. Üretilen ilk sentetik boya siyah

anilinden elde edilmiştir. Sir William Henry Perkins tarafından 1856 yılında üretilen bu boya, endüstri haline gelen gıda boyar madde üretiminin temelini oluşturmaktadır [17].

2.4. Uluslararası Numaralandırma Sistemine Göre Gıda Boyalarının Kodları

Avrupa Birliği'nde kullanımına izin verilen maddeler “European” kelimesinin baş harfi olan E kodu alırlar. Bütün gıda katkı maddelerinin uluslararası alanda kabul görmüş bir numarası vardır [18]. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nde çeşitli amaçlarla kullanılan yaklaşık üç yüz civarında gıda katkı maddesi yer almaktadır. Gıda katkı maddelerinin E kodu sınıflandırmasına göre; renklendiriciler; E100 - E180; koruyucular; E200 - E285, E330; antioksidanlar; E300 – E321; kalınlaştırıcı, jelleştiriciler; E400 – E495; tatlandırıcılar; E950 – E959 şeklinde adlandırma yapılmıştır. Gıda renkleri sadece verilen E numarası ile değerlendirilir ve bu numaralar Avrupa güvenlik onayını gösterir. İzinli gıda boyar maddeleri için kullanışlı bir etiketleme modelidir. Gıda renklerinin spesifik isimleri veya E numaralarıyla gıda bileşenleri etiketinde bulunması, tüketicilerin bilinçli seçim yapmalarını sağlar [19].

2.5. Gıda Boyalarının İnsan Sağlığına Etkileri

Yasaklanan gıda renklendiricileri kesinlikle toksik ve kansere sebep olan maddelerdir. Diğer renklendiriciler ise hassas kişilerde genellikle deri dökülmeleri, astım ve alerji gibi rahatsızlıklara sebebiyet verebilir. Shaywitz, 1997 yılında çocuk yiyeceklerinde kullanılan gıda boyalarından mavi, kırmızı, yeşil, turuncu ve sarı renklerin zararlarını tespit etmek için bir dizi çalışma yapmıştır [20]. Çalışma neticesinde bu gıda boyalarının çocuklarda hiperaktivite oluşturduğu ve sıçanlarda yapılan deneyde hiperaktiviteyi tetiklediği görülmüştür. Yine aynı araştırmacı tarafından yapılan bir çalışmada hiperaktivite ve dikkat eksikliği gibi davranışları gösteren çocukların diyetlerinden sentetik boyalar kaldırıldığında çok belirgin gelişmeler olduğunu ileri sürmüştür. Ayrıca bu gıda boyalarının bazı test hayvanlarında üremeyi dönüşümlü olarak inhibe ettiği görülmüştür [21].

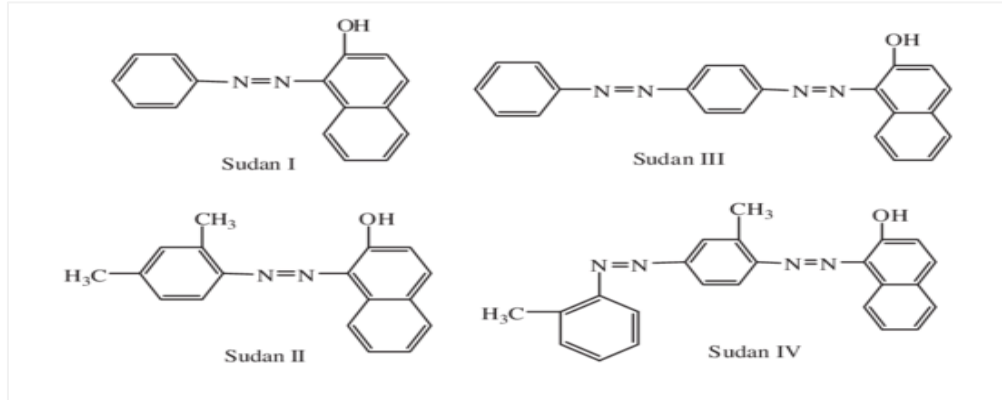
2.6. Gıda Boyalarının Kullanım Alanları

Son yıllarda gıda boyaları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. 1990-1995 yılları arasında alınmış patent sayısı 1969-1976 yılları arasında elde edilenden daha fazladır. Doğal

boyalara ait patent sayısı da sentetik boyalara ait olandan 5 kat daha fazladır. Tek başına klorofile ait patent sayısı bile 16'dan çoktur. Her ne kadar sentetik renk maddeleri doğal renklendiricilerin yerini almış olsa da çok bilinen bazı doğal boyalar ilaç, kozmetik ve gıda sektöründe hala kullanılmaktadır [22].

2.7. Sudan Boyaları

Sudan boyaları (Sudan I, Sudan II, Sudan III ve Sudan IV) endüstride renklendirici sentetik azo boyar maddeleri olarak kullanılırlar (Şekil 2.1.), molekül yapıları Şekil 2.1.'deki gibidir. Ancak sudan boyalarının, gıdalarda kullanımında kanserojen oldukları etkin olarak toksik karaciğer hastalığına neden olabilen aromatik aminlere indirgenebildikleri ve aynı zamanda hücrede mutasyona sebebiyet verebilecekleri riskleri vardır [23]. Bu olumsuz etkilerinden dolayı AB ülkeleri ve ABD'de yasaklanan sudan boyaları yine bu bölgelerde sıkı bir denetim altındadır. 2003/460/AB sayılı Komisyon Kararına göre tüm biber ve biber ürünlerinde ve palm yağlarında Sudan I, II, III ve IV boyalarının olmadığına dair sertifika alma zorunluluğu vardır. Bütün bu kontrol ve denetlemelere rağmen Avrupa Birliği Gıda ve Yem için hızlı alarm sistemi tarafından pek çok gıdada bu boyaların varlığı tespit edilmiştir [24].



Şekil 2.1. Sudan boyalarının yapısı

2.7.1 Sudan I

CI Solvent Yellow14 ve Solvent R olarak da bilinen Sudan I (1-fenilazo-2-naftol) gıdalarda doğal olarak bulunmayan, sentetik olarak üretilen azo boyadır. Kimyasal formülü $C_{16}H_{12}N_2O$ şeklindedir [25]. Sudan I, 1975 yılında Uluslararası Kansere Araştırmaları

Ajansı (IARC) tarafından kategori 3 kanserojen olarak sınıflandırmıştır [26]. Kanserojenliği nedeniyle Sudan I'in gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılması kesinlikle yasaklanmıştır. Buna rağmen düşük fiyat, parlak ve değişmeyen rengine göre gıda maddelerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [27].

3. ELEKTROANALİTİK KİMYA

Elektroanalitik kimya, maddelerin elektriksel özelliklerinin ölçülerek nitel ve nicel analizlerinin yapılması için kullanılan teknikleri içeren bilim dalıdır. Elektroanalitik kimyanın temellerini ve modern tekniklerinin (voltametri, potansiyometri, kulometri ve kondüktometri) iyi bilinmesi, anlaşılması ve uygulanmasıyla istenilen analizleri doğru, güvenilir, hassas ve kolay bir şekilde gerçekleştirmek mümkündür [28].

3.1. Voltametri

XX. yy'ın ilk yarısında, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından voltametrimin özel bir tipi olan polarografi tekniği temel alınarak Voltametri tekniği geliştirilmiştir. Bu buluşla 1959 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazanmıştır. Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi sonucu elektrolitik hücreden geçen akımın değişimine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Bu nedenle, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanan, analit hakkında bilgi edinilmesine yardımcı olmaktadır [29].

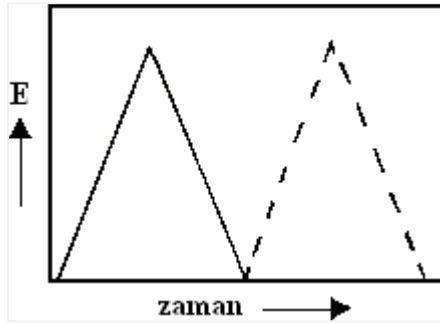
Voltametrde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Bu sistemdeki elektrotlardan birincisi zamanla potansiyeli değiştirilen indikatör elektrot veya çalışma elektrodudur. Voltametrde indikatör elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camsi karbon) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır [30].

Amaca uygun elektrotlar içeren bir elektrokimyasal hücrenin kullanıldığı voltametri tekniğinde, çalışma elektrodunun potansiyeli, sistematik olarak değiştirilirken akım ölçülmekte, zamanla değişen potansiyel sonucu elde edilen potansiyel-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali adı verilmektedir. Doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen şeklindeki uyarma sinyalleri voltametrde en çok kullanılan uyarma sinyalleri olup tekniğin temelini teşkil eden karakteristik akım cevaplarını oluşturmaktadır. Uyarma sinyallerinin en basiti çalışma elektrodunun potansiyelinin zamanla doğrusal

olarak değiştiği doğrusal taramadır [31]. Doğrusal taramaya örnek olarak polarografi ve hidrodinamik voltametri teknikleri verilebilir. Kare dalga voltametrisi ve diferansiyel puls voltametri tekniklerinde uyarma sinyali puls tipidir. Voltametri çalışmalarında sıklıkla kullanılan ve uygulanan potansiyele karşı akımın değişiminin incelendiği dönüşümlü voltametri tekniğine ait uyarma sinyali ise üçgen şeklinde olup dalga iki potansiyel değeri arasında devretmektedir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe kronoamperometri tekniği adı verilmektedir. Kronokulometri tekniğinde ise, elektrot yüzeyindeki yük miktarı ile zaman ilişkisi incelenmektedir. Elde edilen akım zamana karşı grafiğe geçirildiğinde oluşan eğrinin altında kalan alanın integrali alınırsa, elektrot yüzeyindeki toplam yük miktarı hesaplanabilmektedir [32].

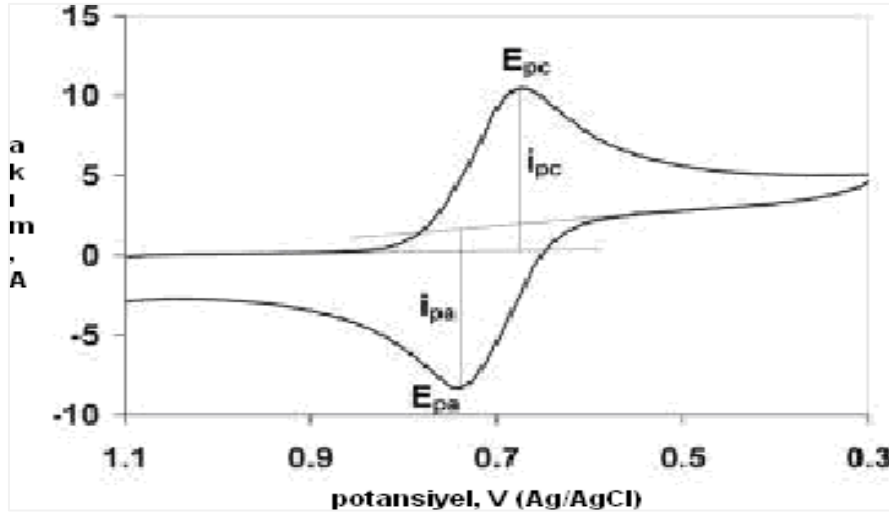
3.2. Dönüşümlü Voltametri

Tarama hızı 100–200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılırsa bu voltametrik yöntem dönüşümlü voltametri (CV) adını alır. CV’ de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği aşağıda verilmiştir (şekil 3.1) [33]



şekil 3.1. Dönüşümlü voltametrizde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi

CV’ de akımın çalışma elektrodunun potansiyeline karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğriye dönüşümlü voltamogram adı verilir (şekil 3.2).



Şekil 3.2. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi (voltamogram)

Tarama hızı pratikte 100mV/s'den birkaç yüz V/s'ye kadar değiştirilebilir. Bu şekilde tarama hızları değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarımı tepkimesine eşlik eden kimyasal tepkimelerin varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden tepkimenin mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir [34].

3.3. Polarografi

Polarografi tekniği, indirgenebilen ya da yükseltgenebilen maddelerin incelenmesinde kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Voltametrinin önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tekniklerinden farkı çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodunun kullanılmasıdır. Damlayan cıva elektrodu içeren bir hücredeki akım damlama hızının frekansına karşılık gelen periyodik iniş ve çıkışlar göstermektedir [35].

Maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda çalışma elektrodu üzerinde akım meydana gelmektedir. Yükseltgenmeden dolayı *anodik akım*, indirgenmeden dolayı *katodik akım* oluşur, belli bir potansiyelden sonra akım sabit kalarak bir plato bölgesine ulaşılması sonucu ölçülen akıma *sınır akımı* ve reaksiyon gerçekleşmeden önce elektrot üzerinde küçük de olsa gözlenen akıma ise *artık akım* adı verilmektedir. Polarografide artık akımlar elektroaktif bir türün bulunmadığı zaman gözlenen küçük yükleme akımıdır. Bu akımın iki sebebi vardır. Bunlardan ilki, hemen hemen bütün tanık çözeltilerde bulunan eser miktardaki safsızlıkların indirgenmesidir. Az miktarda çözünmüş oksijen, damıtık sudan

gelen ağır metal iyonları ve destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar bu safsızlıklar arasında sayılabilmektedir. İkinci sebebi ise, civa damlacıklarının çözeltiye göre yüklü olmasına sebep olan elektronların akışından kaynaklanan *yükleme akımı*dır. Bu akım negatif veya pozitif olabilir [36].

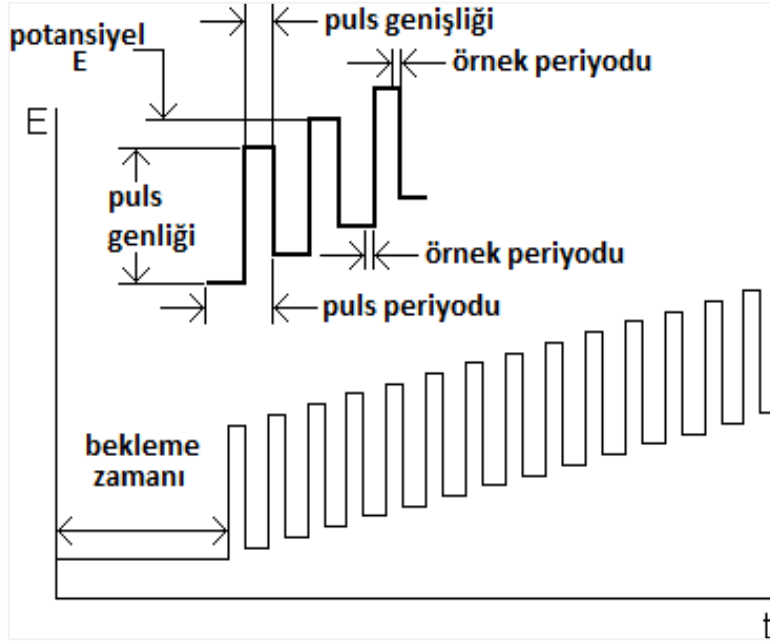
Artık akım ile sınır akımı arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. İletken maddenin derişimi ile dalga yüksekliği doğrusal olarak artmaktadır. Buna bağlı olarak polarografi tekniği kantitatif analizlerde kullanılabilir. Bunun yanı sıra, standart hücre potansiyeliyle ilişkili ancak madde derişimden bağımsız bir potansiyel değeri olan ve akımın sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu potansiyel değerine tekabül eden yarı dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$) her madde için karakteristik olmasına bağlı olarak polarografi tekniği aynı zamanda nitel analizlerde de kullanılabilir. Polarografi tekniğinde difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlar da mevcuttur. Kinetik akım, elektroaktif maddenin bir kimyasal reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Elektroaktif maddenin derişimi, kimyasal reaksiyonun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma *kinetik akım* denmektedir. Elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu gibi faktörlerle de bazen akım kontrol edilebilmektedir. Bu akıma da *adsorpsiyon akımı* adı verilmektedir [37].

3.4. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

Diferansiyel puls teknikleri birçok elektroaktif türün eser miktarlarının tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. En çok tercih edilen puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametri olup, bu teknikte yavaşça yükselen bir doğrusal akım sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının üst üste bindirilmesiyle oluşan uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı sinyal olarak kaydedilmektedir (Şekil 3.3) [38].

Puls genişliğinin artması ile pik akımı artarken, aynı zamanda pik genişliği de artar. Bu nedenle pratikte genişliği 25 – 30 mV düzeyinde olan puls akımı ve tarama hızı 5 mV/s olan doğru akım kullanılır. Bu teknik normal puls tekniğinden daha duyarlı olup, duyarlılığı 10^{-7} – 10^{-8} M düzeyindedir. Ayrıca seçiciliği de yüksektir.

Doğrusal akım ve normal puls polarografilerinde yan yana analizler için, genelde yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın 120 – 240 mV olması gerekirken, diferansiyel puls polarografisinde bu farkın, alternatif akım polarografisinde olduğu gibi, 30 – 60 mV kadar olması yeterlidir [39].



Şekil 3.3. Diferansiyel puls voltametri için potansiyel-zaman değişimi

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

4.1 Sudan I'in Spektroskopik Olarak Analizi

Isabel Lopez ve arkadaşları; Elektrokimyasal olarak parlatılmış Alüminyum substratı önermişler ve çalışmaları SERS'de yapmışlardır. Sudan I'in Raman sinyalleri, hem 633 hem de 785 nm önemli ölçüde büyümüştür ve 10^{-7} M tayin sınırı elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada SERS 'in Sudan I' i hızlı ve etkin bir şekilde tayininde potansiyel bir araç olduğunu göstermişlerdir [40].

Carolina ve arkadaşları; Raman spektroskopisi tekniğini kullanarak Sudan I boyasını tayin etmişlerdir. Üç Raman yöntemi çalışmışlar: normal Raman, FT-Raman ve SERS. Sonuçta, SERS'in uygun bir Raman sinyali sağlayabilen en uygun yöntem olduğunu göstermişlerdir [41].

Cao ve arkadaşları; Sentezledikleri $[Ag(Cl,Br)-Au]$ mikro-kolyeleri gıda kirletici olan Sudan I moleküllerinin hızlı fotokatalitik bozunmasında stabil bir substrat malzemeleri olarak kullanmışlardır. Sudan I moleküllerinin tespiti için önemli SERS aktivitesine sahip bu mikro-kolyeler ile tayin sınırı 10^{-10} M olarak bulunmuştur [42].

Gao ve arkadaşları; moleküler baskılı polimerler (MIP), ince tabaka kromatografisi (TLC), yüzeyde geliştirilmiş raman spektroskopisini (SERS) birleştiren yeni bir biyosensörle (MIPs-TLC-SERS), kırmızı biber tozu içindeki Sudan I seviyelerini 1ppm olarak belirlemişlerdir [43].

Chen ve arkadaşları; indirgeyici ve dengeleyici madde olarak kuaternize kitosan (QCS) kullanarak mikrodalga ışınlama altında 15–25 nm aralığında stabil ve dar boyut dağılımına sahip gümüş nanoparçacıkların (AgNPs) optimum sentezini gerçekleştirmişlerdir. QCS/Ag NPs bileşimini, trisiklazol ve Sudan I'i belirlemek için SERS aktif substratı olarak kullanmışlardır. Ag NPs'lerin yüzeyini kaplayan QCS, birbirine bağlı Ag NPs'lerin arasında SERS sinyallerini teşvik eden sıcak noktalar yaratmıştır. SERS substratı, trisiklazol ve Sudan I olarak bileşik QCS / Ag NP'lerin kullanılması sırasıyla 50 ppb ve 10 ppm kadar düşük tayin sınırı (LOQ) ile tayin edilebilirliğini göstermiştir [44].

Marana ve arkadaşları; 785 nm lazerli bir uyarma ile Raman spektroskopisinin, ASTA değerlerinin ve Sudan I içeriğinin aynı anda belirlenmesi için doğrudan kırmızı biber tozuna uygulanabileceğini göstermişlerdir. Sudan I için $R^2=0,982$ hesaplanmıştır. Yöntemin hızlı, tahribatsız ve kullanımının kolay olduğu gösterilmiştir. Yöntemde ön işleme gerek olmadığı ve bu yöntemin endüstriyel katkıda bulunabileceği gösterilmiştir [45]

4.2 Sudan I'in Kromatografik Olarak Analizi

Avila ve arkadaşları; süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) ve kapiler sıvı kromatografisi (CLC) kullanımına dayanan bir yöntem ile çalışmışlardır. SFE için CO₂ akış hızının, ekstraksiyon basıncının, ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon süresi ve metanol miktarının etkisi inceleyerek çalışma aralığını 50,0-1000 ng/mL ve tayin sınırı 28,8 ng/mL olarak belirlemişlerdir [46].

Benmassaoud ve arkadaşları; Sudan (I-IV) boylarını tayin etmek için katı faz ekstraksiyonunu ve sıvı kromatografisi yöntemini kullanmışlardır. Her iki yöntemde de tarımsal atıklardan geri dönüştürülen nanoadsorbe maddesi olarak ağartılmış nanoselüloz kullanmışlardır. Önerilen iki yöntemle barbekü sosu ve ketçap örneklerinde sudan boylarının %93,4 ile %109,6 arasında geri kazanımı sağlanmış ve tayin sınırı 0,1µg/L belirlenmiştir [47].

Qi ve arkadaşları; katı faz ekstraksiyon temizleme metodu ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi - diyot dizisi detektörü (HPLC – DAD) kullanarak Sudan boylarının biber ürünlerinde tayin yöntemini geliştirmişlerdir. LOD ve LOQ değerleri Sudan I-IV için sırasıyla 4,1–5,8 ve 13,2–19,1 µg/kg olarak belirlenmiştir. Geliştirdikleri yöntem, fabrika laboratuvarlarında rutin analizleri için uygun olduğunu göstermişlerdir [48].

Kong ve arkadaşları; plasmonik geliştirilmiş diatomlu ince film kullanarak kolay hazırlanabilen lab-on-a-chip cihazı geliştirmişlerdir. Bu cihaz çip üzerinde eş zamanlı olarak ince tabaka kromatografisi ve yüzeyde geliştirilmiş raman spektroskopisi kullanarak spesifik ayırma gerçekleştirebilir. Yeni yöntemle, biber sosundaki Sudan I seviyesini, numune ön işleme olmadan 1 ppm seviyesine kadar tespit etmişlerdir [49].

Deng ve arkadaşları; yüzeyde geliştirilmiş raman spektroskopisine (SERS) dayanan bir immüno-kromatografik analiz (ICA) sunmuşlardır. Altın-gümüş çekirdek kabuklu bimetalik nanorotlar (Au@Ag NRs) sentezlenerek ICA'nın hazırlanmasında substrat olarak tanımlanmış ve kullanılmıştır. Optimal koşullar altında, Sudan I için LOD değeri 0,2 pg mL⁻¹ olarak belirlenmiştir [50].

Yan ve arkadaşları; sulu süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen yeni tür bir anilin-naftol moleküler olarak basılmış mikrosfer (MIM), Sudan I-IV'ün yumurta sarısı örneklerinde tayini için dağıtıcı sıvı-sıvı mikro-ekstraksiyonu (MSPD-DLLME) ile birleştirilerek seçici bir minyatürleştirilmiş matris katı fazlı dispersiyon sorbenti olarak uygulamışlar. Sudan I için LOD 2,4 ng/g ($R^2=0,9994$) ve RSD %3,7 elde edilmiştir. Sunulan MIM-MSPD-DLLME yöntemi, MIM, MSPD ve DLLME'nin avantajlarını birleştirmiş ve karmaşık gıda örneklerinde Sudan tayini için uygulanabilirliğini göstermiştir [51].

Zhao ve arkadaşları; matris olarak kullanılan toprak kili ile yeni moleküler olarak baskılı polimer sentezlemişlerdir. Baskılı polimer, kızılötesi spektroskopi ve transmisyon elektron mikroskobu ile karakterize etmişler. Sudan I için tayin sınırı Domates sosu için 1,0 ng/g, sosis için 0,8 ng/g bulunmuştur [52].

Li ve arkadaşları; gıda numunelerinden aynı anda dört yasadışı renklendirici olan Sudan boyalarının (Sudan I, II, III ve IV) seçici olarak ekstraksiyonu için bir immünoafinite kromatografisini (IAC) yöntemini önermişlerdir. IAC kolonunun Sudan I'i maksimum 295 ng kapasitede tuttuğunu belirlemişlerdir. 50 kez tekrarlanan kullanımdan sonra, maksimum değerde % 64'lük bir kapasitede kayıp belirlemişlerdir. Hazırlanan IAC, Sudan boyalarının gerçek gıda örneklerinde (domates sosu, biber tozu ve biber sosu) ekstraksiyonu için kullanılmış ve Sudan I için geri kazanım %94,5-107,0 arasında elde edilmiştir [53].

4.3. Sudan I'in Elektrokimyasal Olarak Analizi

Palanisamy ve arkadaşları; çalışma elektrodu olarak Grafen/ β -SD ile kaplanmış platin nanoparçacıkları kullanmışlardır. Analizlerde dönüşümlü voltametri (CV) ve diferensiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemleri kullanılmıştır. Çalışmada tayin sınırı 1,6 nM, hassaslık

2,82 $\mu\text{A}/\mu\text{M cm}^{-2}$ olarak elde edilmiştir. Çalışmalarda destek elektrolit olarak fosfat tamponu (pH 7) kullanmışlardır. Grafen/ β -CD/PtNP'lerin kompozit modifiye edilmiş elektrodunun, Sudan I'i biber tozu, kırmızı biber sosu, domates sosu ve ketçap numunelerinde incelemişler ve sırasıyla ortalama % 98,5, 98,2, 97,2 ve % 97,7 geri kazanması ile tayin etmişlerdir [54].

Yang ve arkadaşları; camısı karbon elektrodunu (GCE) çok duyarlı karbon nanotüplerle (MWCNT) modifiye etmişlerdir. Bu elektrotla Sudan I'in elektrokimyasal tepkime mekanizmasını ve tayinini çalışmışlardır. Çalışmanın tespit sınırı $3,46 \times 10^{-8}$ M ve çalışma aralığı $1,01 \times 10^{-6}$ - $1,22 \times 10^{-4}$ M olarak belirlemişlerdir. Son olarak yöntem, ketçap numunelerine uygulanmıştır [55].

Yin ve arkadaşları; Fe_3O_4 nanoparçacıkları ile camısı karbon elektrodu (GCE) modifiye etmişler ve Sudan I tayini yapmışlardır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemleri ve destek elektrolit olarak fosfat tamponu (pH 6) kullanılmıştır. Tespit sınırı 0,001 μM olarak elde edilmiştir [56].

Ma ve arkadaşları; sodyum dodesil sülfonatın arttırıcı etkisine dayanarak grafen ile modifiye camısı karbon elektrodun elektrokimyasal katalitik aktivitesine dayanan bir yöntem geliştirmişler. Yöntemin tespit sınırı $4,0 \times 10^{-8}$ M olarak elde edilmiştir. Geliştirdikleri voltammetrik yöntemi, Sudan I'in ketçap ve acı sos gibi gıda ürünlerinde belirlenmesi için kullanılmışlardır [57].

Li ve arkadaşları; çalışmalarında Altın nanoparçacıklarını (AuNPs) indirgenmiş grafen okside (RGO) modifiye etmişlerdir. Sentezlenmiş nanokompozit ayrıntılı olarak elektrokimyasal yöntemler taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Bu elektrotla Sudan I'in analiz çalışması yapılmıştır. Çalışmada CV yöntemi kullanılmıştır. Uygun şartlar altında 1,0 nM (S/N = 3) tespit sınırı ve 0,01-70 $\mu\text{M/L}$ çalışma aralığı elde edilmiştir [58].

Prabakaran ve K. Pandian; gümüş nanoparçacıkları (AgNPs) ile kaplanmış grafen oksitin (GO), GCE üzerine kaplanmasıyla modifiye etmişlerdir. Bu elektrotla Sudan I analizi çalışmalarında amperometrik yöntem kullanılmışlardır. Amperometri yöntemi 6,83 μA

mM⁻¹ duyarlılıktadır. Tayin sınırı $11,4 \times 10^{-7}$ mol/L elde edilmiştir. $3,90 \times 10^{-6}$ – $3,19 \times 10^{-5}$ M aralığında doğrusal bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Sudan I tayini için yöntem kırmızı biber tozu örneklerinde uygulanmıştır [59].

Elyasi ve arkadaşları; Pt/CNTs nanokompozit iyonik sıvı modifiye karbon pasta elektrotu (Pt/CNTs/ILCPE) kullanarak dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemlerini kullanarak Sudan I'in tayini yapmışlardır. Bu çalışma için doğrusal çalışma aralığı 0,008–600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ve tespit sınırını 0,003 $\mu\text{mol L}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Son olarak gıda örneklerinde Sudan I tayinini yapmışlardır. Önerilen yöntem de bir HPLC yöntemiyle karşılaştırılmış ve modifiye edilmiş elektrotun Sudan I'in gerçek örneklerin tespiti için etkinliğini koruduğu gösterilmiştir [60].

Wang ve arkadaşları; çalışmalarında altın nanoparçacıklarının (AuNPs) 1-alil-3-metilimidazolium klorür (AMIM-Cl) yüzeyine toplanması indirgenmiş grafen oksidinin (RGO) camsı karbon elektroduyla kaplanmasıyla elde ettikleri ILRGO@AuNPs/GCE elektrodunu kullanmışlardır. Destek elektrolit olarak 0.1 M BR tamponu (7,0), dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) kullanarak açık devrede 5 dakikalık bir birikimden sonra 0,3 ila 1,0 V arasında kaydedilmiş ve 0,595 V'deki yükseltgenme pik akımı analitik sinyal olarak ölçülmüştür. Tayin sınırı $5,0 \times 10^{-11}$ M (S/N=3) kadar bulunmuştur. ARG@AuNPs/GCE sensörlerinin kırmızı biber, domates sosu, elma suyu ve üzüm suyu numunelerde kullanımını incelemişlerdir [61].

Li ve arkadaşları; tarafından iyonik sıvı-indirgenmiş grafen oksit modifiye elektrodunda (IL-rGO/GCE) Sudan I'in elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Deneyler 0.2 M fosfat tamponunda (pH 4) IL-rGO/GCE elektrodu ile Sudan I'in elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve -0,2 V ve 1 V potansiyel aralığında tarama yapılmış ve 0,687 V'da anodik pik elde edilmiştir [62].

Karaboduk ve E. Hasdemir; destek elektrolit olarak 5.0 fosfat tamponu (%75 metanol) kullanmışlardır. Diferansiyel puls voltametrisi yöntemiyle analiz yapılmıştır. Sudan I'in 6 kat konsantrasyonda Cu (II) ilavesi yapılarak Sudan I-Cu (II) elde edilmiştir. Sudan I-Cu koordinasyon bileşiğinin camsı karbon elektrottaki elektrokimyasal oksidasyon sinyali Cu (II) eklenmemiş olana kıyasla arttığını göstermişlerdir. Tayin sınırı 0,71 nM (S/N=3)

olarak belirlenmiş ve çalışma aralığı iki farklı bölgede bulunmuştur (0,04-0,09 ve 0,09-5,3 μM). Geliştirdikleri yöntem domates, biber sosları, ketçap ve biber tozuna uygulamış ve analiz sonuçları HPLC tarafından tespit edilen referans değerleri ile karşılaştırarak yöntemin doğruluğu değerlendirilmiştir [63].

Zhang ve arkadaşları; çalışma elektrodu olarak genişletilmiş grafit pasta elektrot (EGPE) kullanmışlardır. Sudan I'in tayini sınırı EGPE ile 0,9 nM olarak belirlenmiş ($S/N=3$) ve $5,0 \times 10^{-9}$ - $7,0 \times 10^{-6}$ M arasında doğrusal çalışma aralığı elde etmişlerdir. Sudan I'in ketçap ve acı biber sosu örneklerindeki deney sonuçları, referans değerleriyle karşılaştırılmıştır [64].

Li ve arkadaşları; GCE yüzeyi iletken poli (p-aminobenzen sülfonik asit) (poli (p-ABSA)) film ile modifiye edilmiştir. Üretilen elektrot ile Sudan I'in tespit sınırı 0,3 $\mu\text{g/L}$ çalışma aralığı ise 1-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen sensör acı biber ve ketçap örneklerinde Sudan I'in tespiti için kullanılmıştır [65].

Wang ve arkadaşları; GCE yüzeyi, setil-trimetil-amonyum bromit ile fonksiyonelleştirilmiş ZnSe-grafen ile modifiye edilmiştir (PVP/ZnSe-CTAB-graphene/GCE). Diferansiyel puls voltametrisi (DPV) kullanılmış ve tespit sınırı 0,5 nM ve çalışma aralığı 0,004-15 μM olarak belirlenmiştir [66].

Zhang ve arkadaşları; Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ER-GO), camsı karbon elektrot (GCE) üzerine modifiye edilmiştir. Kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (CR-GO) modifiye elektrot (CR-GO/GCE) ile karşılaştırıldığında, ER-GO/GCE Sudan I'e daha yüksek voltammetrik tepkiler göstermiştir. Elektrot ile çalışma aralığı 0,04–8,0 $\mu\text{mol/L}$ ve tespit sınırı 0,01 $\mu\text{mol/L}$ olarak belirlenmiştir [67].

Liu ve arkadaşları; Setiltrimetil amonyum bromürün (CTAB) arttırıcı etkisiyle bir karbon nanotüp-iyonik sıvı kompozit ile modifiye elektrot (MWCNT-IL/GCE) kullanılarak Sudan I'in belirlenmesi için elektrokimyasal bir yöntem geliştirmişlerdir. Tayin sınırı $8,0 \times 10^{-9}$ M elde edilmiştir. Son olarak yöntem ketçap ve kırmızı biber sosuna uygulamışlardır [68].

Yunhua Wu; Demir porfirin (5,10,15,20-tetrafenil-21H, 23H-porfin demir (III) klorür), camsı karbon elektrodunu (GCE) modifiye etmek için tek duvarlı karbon nanotüplerle

(SWNT) kombinasyon halinde kullanmıştır. Sudan I'in demir-porfirin-SWNT-DMF (N,N-dimetilformamid) ile modifiye edilmiş GCE üzerindeki elektrokimyasal davranışı, CV ve SWV ile incelenmiştir. Destek elektroliti olarak 7,0 Tris HCl tamponu kullanılmıştır. Tayin sınırı SWV ile 1×10^{-8} M olarak bulunmuştur [69].

Gan ve arkadaşları; Elektrokimyasal sensörü çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) ince film modifiyeli elektrot temel alarak geliştirmişlerdir. Bu çalışma için destek elektrolit olarak 7 PBS, yöntem olarak da SWV kullanmışlar ve 3 dakikalık birikim yaptıktan sonra tayin sınırını $5,0 \mu\text{g/L}$ olarak bulmuşlardır [70].

Thomas ve arkadaşları (2015); camı karbon elektrot üzerine biriktirilmiş altın nanopartiküllerinin (AuNP/GCE) katalitik aktivitesine dayanan bir elektrokimyasal sensörü geliştirmişlerdir. Çalışmalarda CV ve SWV kullanılmıştır. Sudan I'in AuNP/GCE yüzeyindeki ortalama yüzey konsantrasyonu $1,2 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Ve tayin sınırı 1×10^{-8} M olarak elde edilmiştir. Geliştirilen sensör, ketçaptaki Sudan I'i belirlemek için kullanılmıştır [71].

Mo ve arkadaşları; Hidrofobik iyonik sıvıdan (yani, triheksiltetradesilfosfonyum bis (triflorometilsülfonil) imid, [P6,6,6,14] [NTf₂]), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) ve katyonik yüzey aktif madde ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3) 2\text{-C}_4\text{H}_8\text{-N}(\text{CH}_3) 2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}_2$, $\text{C}_{12}\text{-C}_4\text{-2-C}_{12}$) kullanarak yeni modifiye edilmiş bir elektrot $\text{C}_{12}\text{-C}_4\text{-C}_{12}\text{-[P6,6,6,14][NTf}_2\text{]-MWNT/GCE}$ üretmişlerdir ve $0,05$ ile $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ aralığında doğrusal çalışma aralığı ve tayin sınırı asetonitril ile pH 4,5 potasyum biftalat tamponunda $0,03 \mu\text{mol/L}$ olarak bulunmuştur. Yöntem biber tozu ve ketçap örneklerindeki Sudan I için kullanılmıştır [72].

Lin ve arkadaşları; montmorillonite kalsiyum (MMT-Ca) CPE yüzeyine modifiye etmişlerdir. Destek elektrolit olarak 7 PBS ve SWV yöntemi kullanılmıştır. Yaptıkları çalışmada 2 dakikalık birikim ile $0,02 \text{ mg/L}$ tayin sınırı elde etmişlerdir. Yöntem acı biber tozuna, ketçapa ve biber sosuna uygulanmıştır [73]

5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tüm deneysel çalışmalar boyunca kullanılan kimyasal ve sarf malzemeler, Merck ve Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve analitik saflıkta olup hiçbirini için saflaştırma yoluna gidilmemiştir (Çizelge 5.1). Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su, Millipore Milli Q A-10 cihazından temin edilmiştir. Ultra saf suyun direnci, 18,2 MΩ' dur.

Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve saflık dereceleri

Kimyasal Madde	Kimyasal Formülü	Saflık derecesi
Hidroklorik Asit	HCl	Analitik
Sodyum Hidroksit	NaOH	Analitik
Monosodyum Fosfat	NaH ₂ PO ₄	Analitik
Disodyum Fosfat	Na ₂ HPO ₄	Analitik
Sudan I	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	HPLC
Metanol	CH ₃ OH	Analitik

5.2. Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan tampon çözelti olarak Çizelge 5.1'de verilen monosodyum ve disodyum fosfatdan uygun olarak 3,683 g ve 2,754 g alınarak 0,1 M hazırlanmak üzere bir behere alındı. Beher kalibre edilmiş bir pH metre yanında karıştırıcı üzerine alındı. Çözeltinin pH'sı istenilen değere gelinceye kadar Çizelge 5.1'de verilen sodyum hidroksitten veya hidroklorik asitten hazırlanan 1M'lik çözeltiler ile uygun miktarda ilave edildi. İstenilen pH'ya gelen çözelti 500 mL'lik balon jojeye alındı ve hacim saf su ile 500 mL'ye tamamlandı. 1 mM Sudan I hazırlamak için, 0,0248 g Sudan I tartıldı ve 100 mL metanolde çözüldü.

5.3. Cihazlar ve Kullanılan Yöntemler

Deneylerde, CH instrument firmasının CHI 660B mode Electrochemical Workstation ve PalmSens 3 elektroanalitik ölçüm cihazları kullanılmıştır. Sudan I'in Elektrokimyasal

davranışlarının incelenmesi için CV, nicel analizi için DPV kullanılmıştır. Çalışmalar oda koşullarında yapılmıştır. Çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Referans elektrot olarak sulu ortamda Ag/AgCl kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak da Pt elektrot kullanılmıştır. Elektroanalitik yöntemlerin uygulanmasında kullanılan parametreler, bilgisayar üzerinden firmaya ait yazılımla yapılmaktadır. Çalışmalar sırasında Thermo firmasının Orion 5 Star modeli olan dijital pH metre kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan reaktifler analitik saflıktadır. Deneylerde iyi sonuç alabilmek için temizleme işlemi her ölçümden önce tekrar edildi. 0,05 µm boyutundaki küçük alümina tozları ile hazırlanmış çözeltiden birkaç damla temizleme pedine damlatıldı ve GCE yüzeyini temizlemek için dairesel hareketlerle elektrot temizlendi. Temizleme işlemi bittikten sonra elektrot yüzeyinde kalan alümina tozlarını uzaklaştırmak için sırası ile metil alkol ve saf su ile yıkandı.

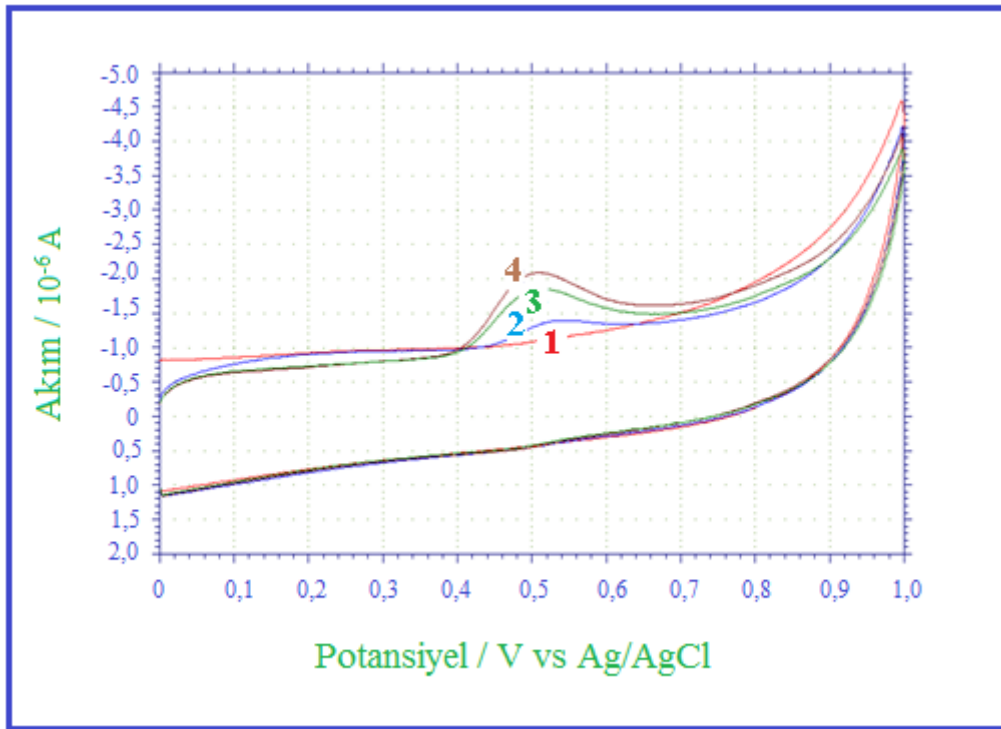
5.4. Numunelerin hazırlanması

5 mL şalgam suyu toplam hacim 50 mL olacak şekilde metanolde çözülmüştür. 10 s karıştırma işleminden sonra 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Sonikasyon sonrasında numuneler 0,22 µm'lik şırınga filtrelerinden süzölmüş ve analizlere uygun hale getirilmiştir.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Camısı Karbon Elektrot Yüzeyinde Sudan I'in farklı destek elektrolitlerdeki Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Çalışmalara pH 12 NaOH destek elektroliti ile başlanmıştır. Sudan I'in elektrokimyasal davranışı -1V $\square$ +1V aralığında incelenmiştir. Sudan I'in yükseltgenmesi ile elde edilen voltamogram Şekil 6.1'de verilmiştir.



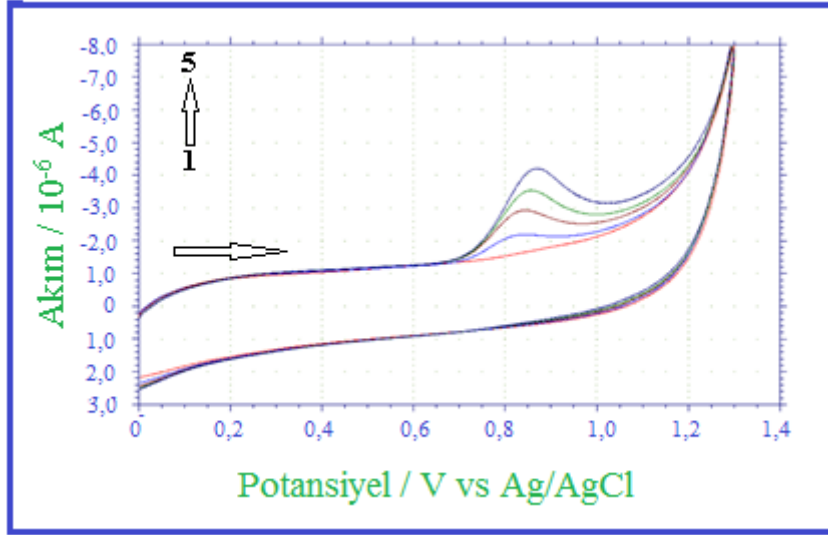
Şekil 6.1. Sudan I'in farklı konsantrasyonlarda pH 12 NaOH içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 mL destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

Yapılan ilavelerde artış gözlenmesine rağmen bir süre sonra çözeltide bulanıklaşmayla beraber yapılan ilaveye karşın Şekil 6.1'de görüldüğü gibi bir akım artışı elde edilememiş aksine akımda bir azalma gözlenmiştir.

pH 12 destek elektrolit %100 sulu ortamda hazırlanmıştır. Sudan I'in bir süre sonra çökmeye başlaması Sudan I'in %100 sulu ortamda çözünme problemi olduğunu düşündürmüştür. Bu problemle Sudan I stok çözeltisi hazırlanırken de karşılaşılmış ve

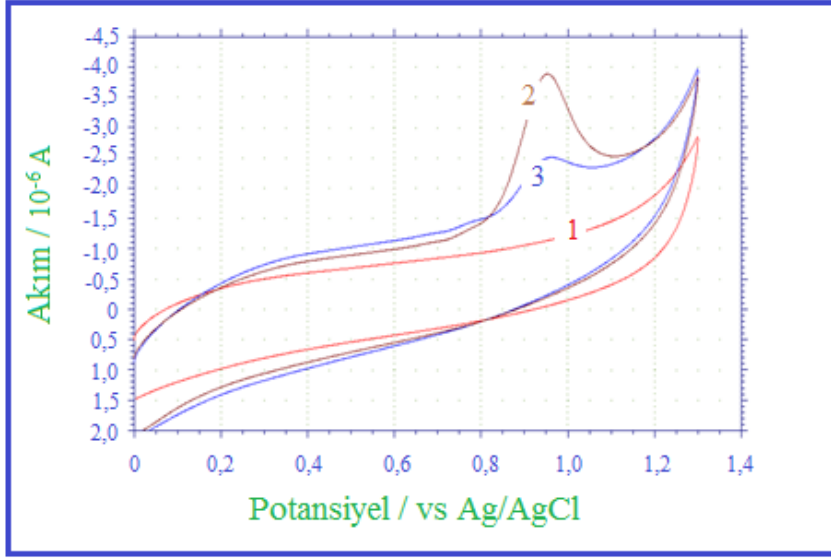
Sudan I'in stok çözeltisi metanolde hazırlanmıştır, buradan yola çıkarak destek elektrolite belli oranda metanol katılarak farklı pH'larda çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmaya içerisinde %25 metanol bulunan pH 2 HCl destek elektrolit ile devam edilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmaya ait voltamogram Şekil 6.2'de verildiği gibidir.



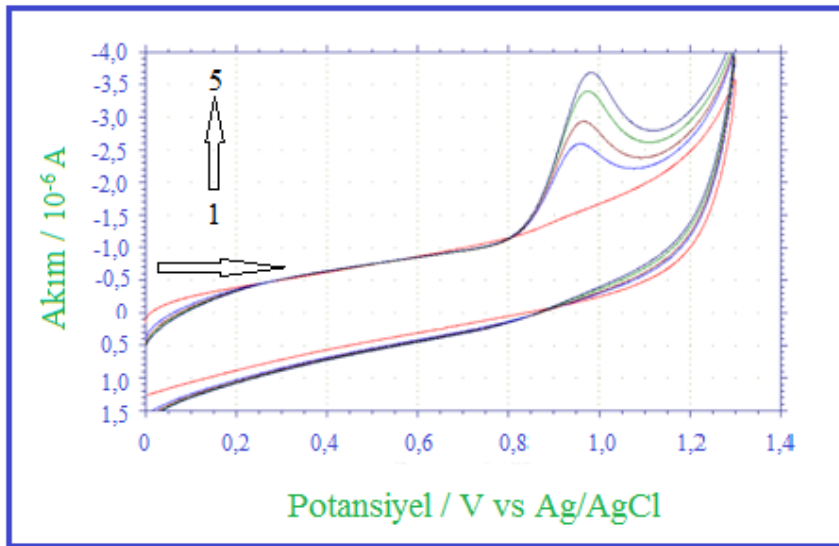
Şekil 6.2. Sudan I'in GCE yüzeyindeki elektrokimyasal davranışına metanolün etkisini gösteren CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (4) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

pH 2 HCl destek elektrolit % 25 metanol içerecek şekilde hazırlanmış ve Sudan I'in elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. İlavelere karşı düzenli artışlar gözlenmiştir ancak ilavelere devam edildiğinde çözeltide yine bulanıklaşma ve akım değerinde düşüş gözlenmiştir. %25 metanol içerisinde hazırlanan destek elektrolitte zamanla akım değerlerinde kayıplar söz konusu olmuştur (Şekil 6.3) bunun üzerine destek elektrolitteki metanol oranı artırılarak çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 6.3. Sudan I'in pH 2 HCl (%25 metanol) destek elektrolit ortamındaki yükseltgenme pik akım değerinin zamanla değişimini gösteren CV voltammogramı, (1) 10 ml destek elektrolit (2) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (3) 20 dakika bekletme ile $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

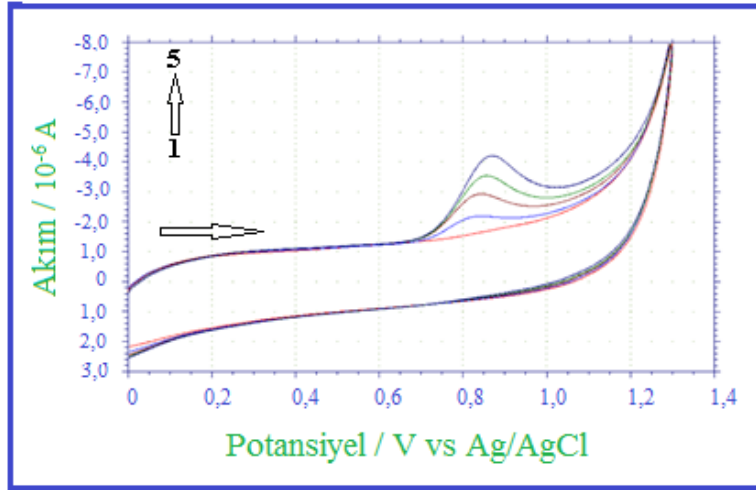
Çalışmalara metanol oranı %50 olacak şekilde hazırlanan pH 2 HCl destek elektrolit ile devam edilmiştir. Yapılan çalışmaya ait voltammogram Şekil 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.4. Sudan I'in farklı konsantrasyonlarda pH 2 HCl (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltammogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

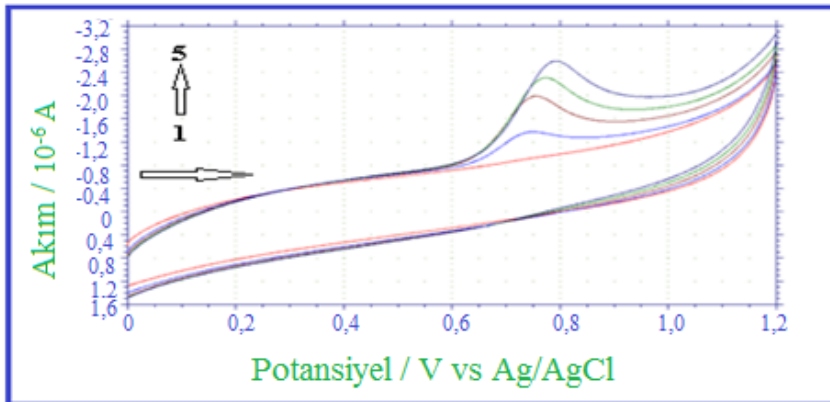
Şekil 6.4'de de görüldüğü gibi Sudan I ilavelerine karşılık, elde edilen akımlar düzenli artış göstermiştir. Çalışmalara farklı pH değerlerinde devam edilmiştir. Her destek elektrolit içerisinde %50 metanol içerecek şekilde hazırlanmıştır.

pH 5 fosfat tamponu (%50 metanol); Sudan I'in pH 5 fosfat tamponu içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.5'deki gibidir.



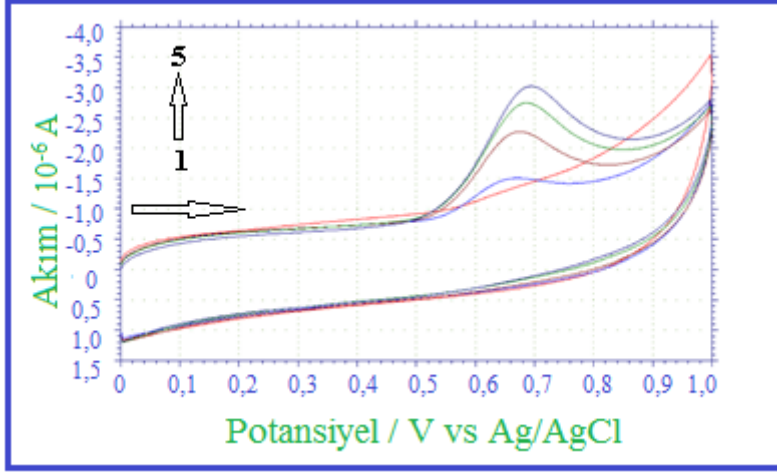
Şekil 6.5. Sudan I'in pH 5 fosfat tampon (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

pH 7 fosfat tamponu (%50 metanol); Sudan I'in pH 7 fosfat tamponu içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.6'deki gibidir.



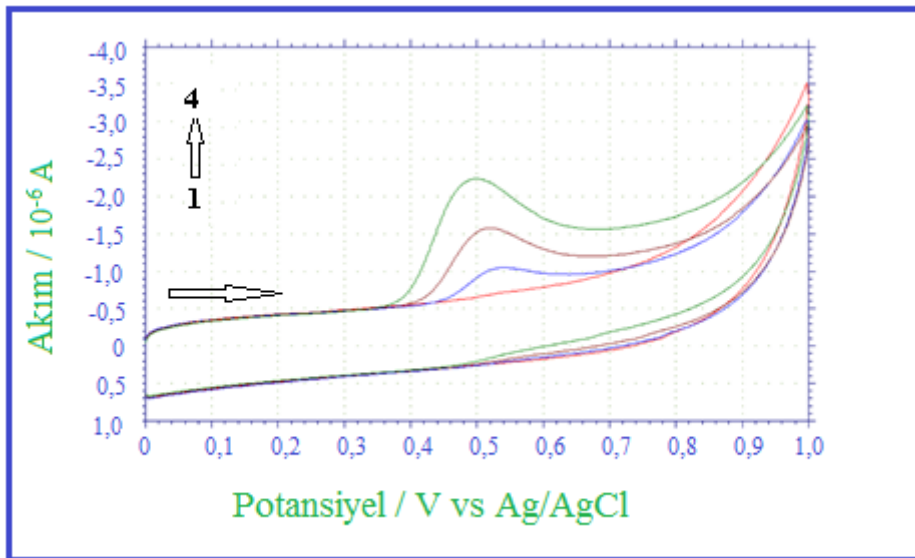
Şekil 6.6. Sudan I'in pH 7 fosfat tamponu (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

pH 10 fosfat tamponu (%50 metanol); Sudan I'in pH 10 fosfat tamponu içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.7'deki gibidir.



Şekil 6.7. Sudan I'in pH 10 fosfat tampon (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı. (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

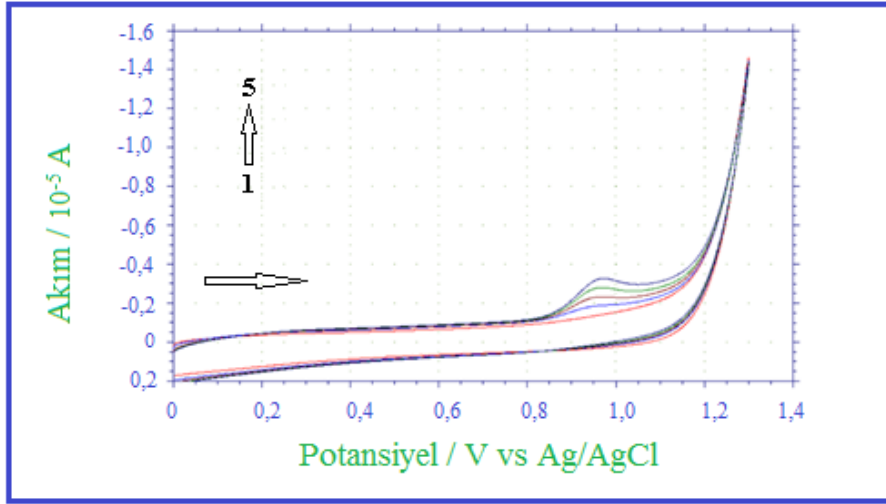
pH 12 fosfat tamponu (%50 metanol); Sudan I'in pH 12 fosfat tamponu içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.8'deki gibidir.



Şekil 6.8. Sudan I'in pH 12 fosfat tampon (%50 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

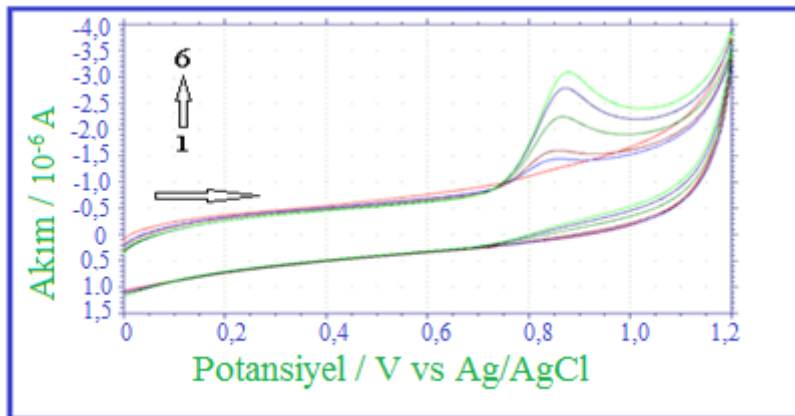
Daha sonra çalışmalara metanol oranı %75 yapılarak farklı pH değerlerinde devam edilmiştir.

pH 2 HCl (%75 metanol); Sudan I'in pH 2 HCl içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.9'daki gibidir.



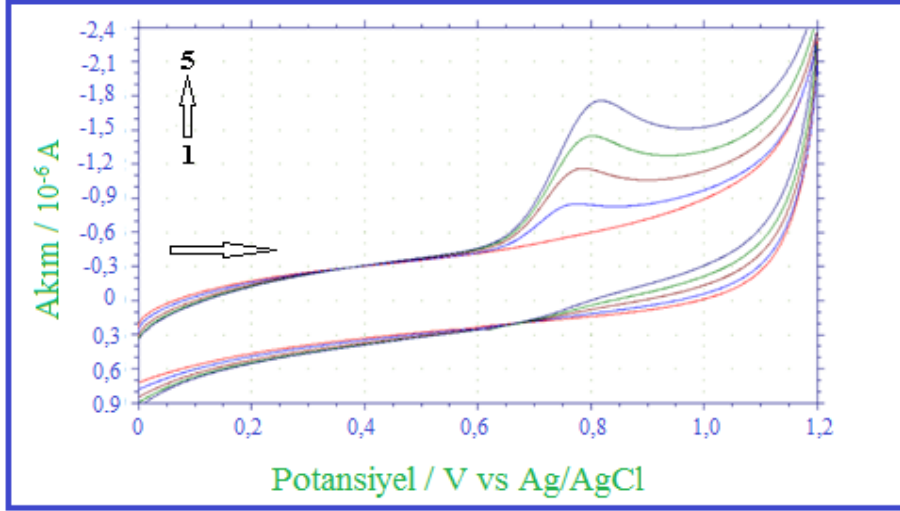
Şekil 6.9. Sudan I'in pH 2 HCl (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı. (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

pH 5 fosfat tampon (%75 metanol); Sudan I'in pH 5 fosfat tampon içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.10'daki gibidir.



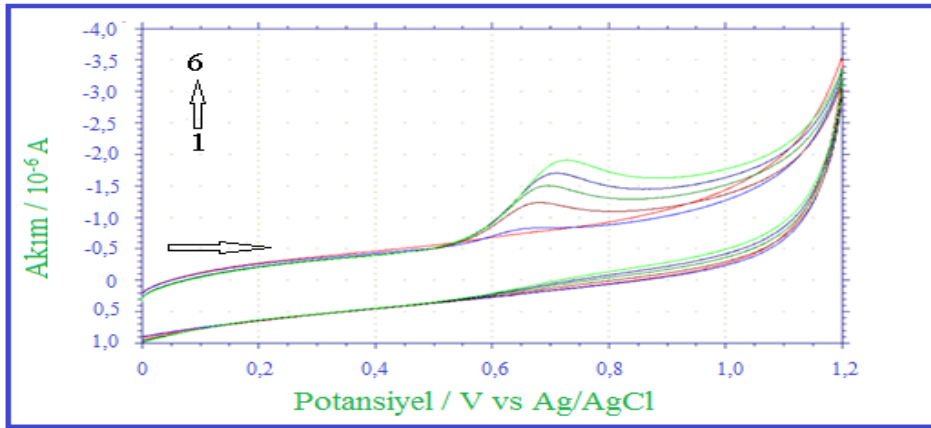
Şekil 6.10. Sudan I'in pH 5 fosfat tampon (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı. (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (6) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

pH 7 fosfat tampon (%75 metanol); Sudan I'in pH 7 fosfat tampon içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.11'deki gibidir.



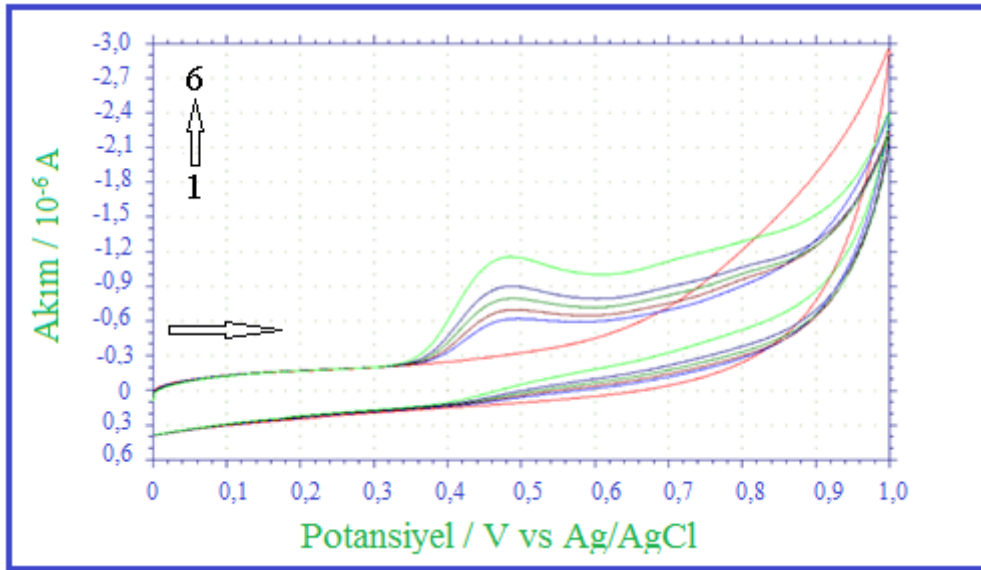
Şekil 6.11. Sudan I'in pH 7 fosfat tampon (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı. (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

pH 10 fosfat tampon (%75 metanol); Sudan I'in pH 10 fosfat tampon içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.12'deki gibidir.



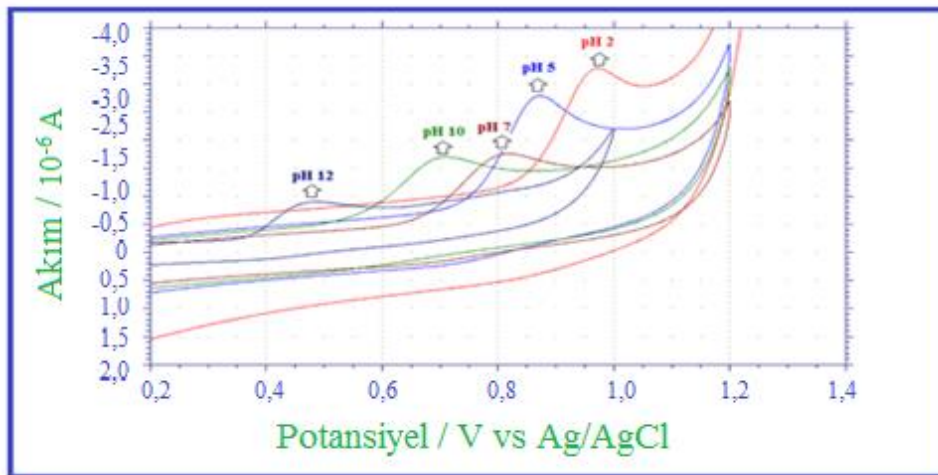
Şekil 6.12. Sudan I'in pH 10 fosfat tampon (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (6) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

pH 12 fosfat tampon (%75 metanol); Sudan I'in pH 12 fosfat tampon içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı Şekil 6.13'deki gibidir.



Şekil 6.13. Sudan I'nin pH 12 fosfat tampon (%75 metanol) içerisindeki elektrokimyasal davranışına ait CV voltamogramı, (1) 10 ml destek elektrolit, (2) $4,98 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (3) $9,90 \times 10^{-6}$ M Sudan I, (4) $1,48 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (5) $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I, (6) $2,44 \times 10^{-5}$ M Sudan I (Tarama hızı: 125mV/s)

%75 metanol içeren farklı pH değerlerindeki destek elektrolitlerde $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I'nin elektrokimyasal davranışlarına ait CV voltamogramları Şekil 6,14'de verilmiştir.



Şekil 6.14. %75 metanol içeren farklı pH değerlerindeki destek elektrolitlerde $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I'nin elektrokimyasal davranışlarına ait CV voltamogramları

Şekil 6.14'den elde edilen veriler Çizelge 6.1'deki gibidir.

Çizelge 6.1. $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I'in farklı pH değerlerindeki (%75 metanol) pik yükseltgenme potansiyeli ve akım değerleri

	pH 2	pH 5	pH 7	pH 10	pH 12
Yükseltgenme potansiyeli (V)	0,97	0,87	0,81	0,70	0,48
Yükseltgenme pik akım değeri (A)	$1,95 \times 10^{-6}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-6}$	$9,50 \times 10^{-7}$	$6,50 \times 10^{-7}$

Çizelge 6.1 incelendiğinde %75 metanol içeren farklı pH larda ki destek elektrolitlerde elde edilen veriler sonucunda pH 5 fosfat tamponu destek elektrolit olarak uygun bulunmuştur. Bunun iki önemli sebebi vardır.

i: gerçek numune gıda olduğu düşünüldüğünde ve gıdaların pH değerleri de asidik olduğundan asidik bölgede çalışmak avantajlı bulunmuştur. pH 2 oldukça asidik olduğu için bu pH değeri seçilmemiştir. pH 2 de matrikste değişimlerin olması olasıdır. Bu da analize olumsuz etkiler gösterebilir.

ii: akım değerleri incelendiğinde, asidik bölgeden nötral bölgeye geçildiğinde akım değerinde yaklaşık iki kat bir azalma söz konusudur. Bunun düşük derişimdeki Sudan I analizinde oldukça etkili olacağı düşünülmüştür.

6.2. pH 5 Fosfat Tamponundaki Farklı Metanol Yüzdelerinin Sudan I'in Yükseltgenme Pik Akım Değerlerine Etkisinin İncelenmesi

Metanol oranının Sudan I'in yükseltgenme pik akım değerlerine etkisinin incelenmesi için $1,96 \times 10^{-5}$ M Sudan I'in pik akım değerleri farklı metanol yüzdelerinde ve sürelerinde incelenmiş ve akım değerlerindeki yüzde kayıplar belirlenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 6.2'de verilmiştir.

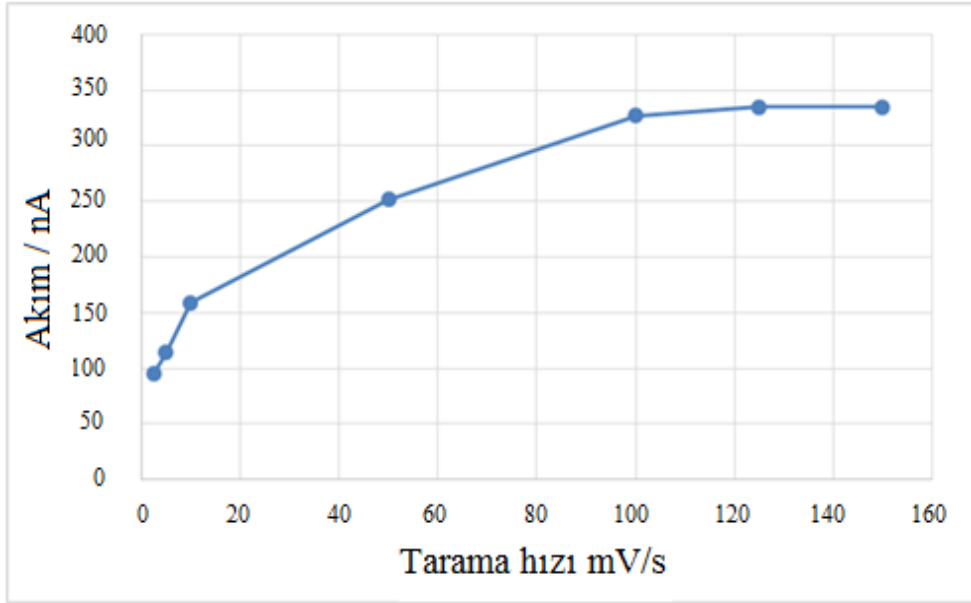
Çizelge 6.2. pH 5 fosfat tamponunda farklı metanol yüzdelerindeki Sudan I'in yükseltgenme akım değerlerinde zamanla meydana gelen değişimler (Sudan I: $1,96 \times 10^{-5}$ M)

	Akım değerlerindeki % kayıplar					
	5 dakika	10 dakika	15 dakika	20 dakika	25 dakika	35 dakika
% 0 metanol	28,9	57,8	72,3	76,0	84,2	100,0
% 25 metanol	0	23,3	30,7	38,9	43,3	84,4
% 50 metanol	0	4	12	20	20	20
% 75 metanol	0	0	0	0	0	0

Belirlenen destek elektrolitte metanol oranları değiştirilmiş ve Sudan I'in yükseltgenme akım değerinin zamanla nasıl değiştiği incelenmiştir. %0 Metanollü destek elektrolitte ilk ilaveyle beraber çözelti bulanıklaşmıştır. Bu da kendini düşük akım değeri olarak göstermiştir. Çözelti ortamına $1,96 \times 10^{-6}$ M olacak şekilde yapılan Sudan I ilavesine rağmen ortamda daha düşük derişimde Sudan I bir akım değeri elde edilmiştir. Zaman ilerledikçe çözelti daha bulanık hale gelmiş ve 35. dakikadan itibaren Sudan I'e ait olan yükseltgenme piki tamamen kaybolmuştur. %25 ve %50 metanollü destek elektrolitlerde ise belli bir süre sonunda akım değerlerinde düşüş gözlenmiştir. %75 metanollü destek elektrolitte ise 35. dakika sonuna kadar akım değerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Bu çalışma sonrasında destek elektrolitin %75 oranında metanol içermesine karar verilmiştir. Her ne kadar %25 ve %50 değerlerinde akımlar büyük olsa da bir süre sonra bu akım değerlerinde meydana gelen kayıplar analizleri olumsuz etkileyecektir. %75 metanollü destek elektrolitte ise sağlanan stabilite akım değerinden daha önemli hale gelmiştir.

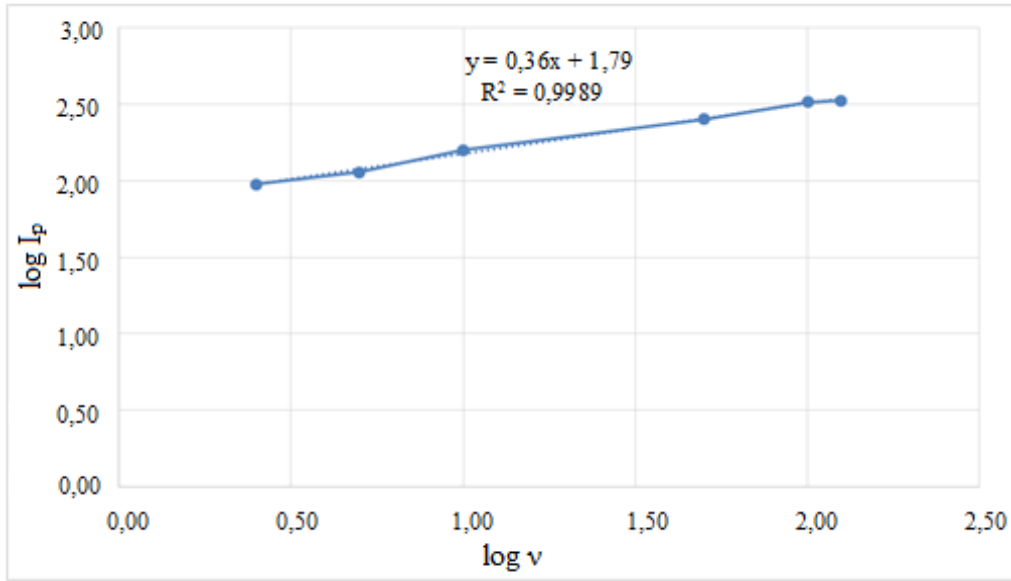
6.3. Tarama Hızı ile Sudan I Yükseltgenme Pik Akım Değeri Arasındaki İlişki

$2,91 \times 10^{-5}$ M Sudan I varlığında tarama hızı 2,5 mV-150 mV/s'a kadar taranmış ve maksimum akım değeri 125 mV da elde edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 6.15'de verilmiştir. Çalışmalarda tarama hızı 125 mV olarak kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 6.15. $2,91 \times 10^{-5}$ M Sudan I'nin farklı tarama hızlarındaki akım değerlerinde oluşan değişimi gösteren grafik

Tarama hızları değiştirilerek elde edilen CV voltamogramlarında, elektrot ile çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayların doğası hakkında önemli bilgiler elde edilir, bu çalışmada Sudan I'nin yükseltgenme pik akımlarının logaritma değerleri, tarama hızlarının logaritma değerlerine karşı ($\log(i_p) - \log(v)$) grafiğe geçirildi (Şekil 6.16).

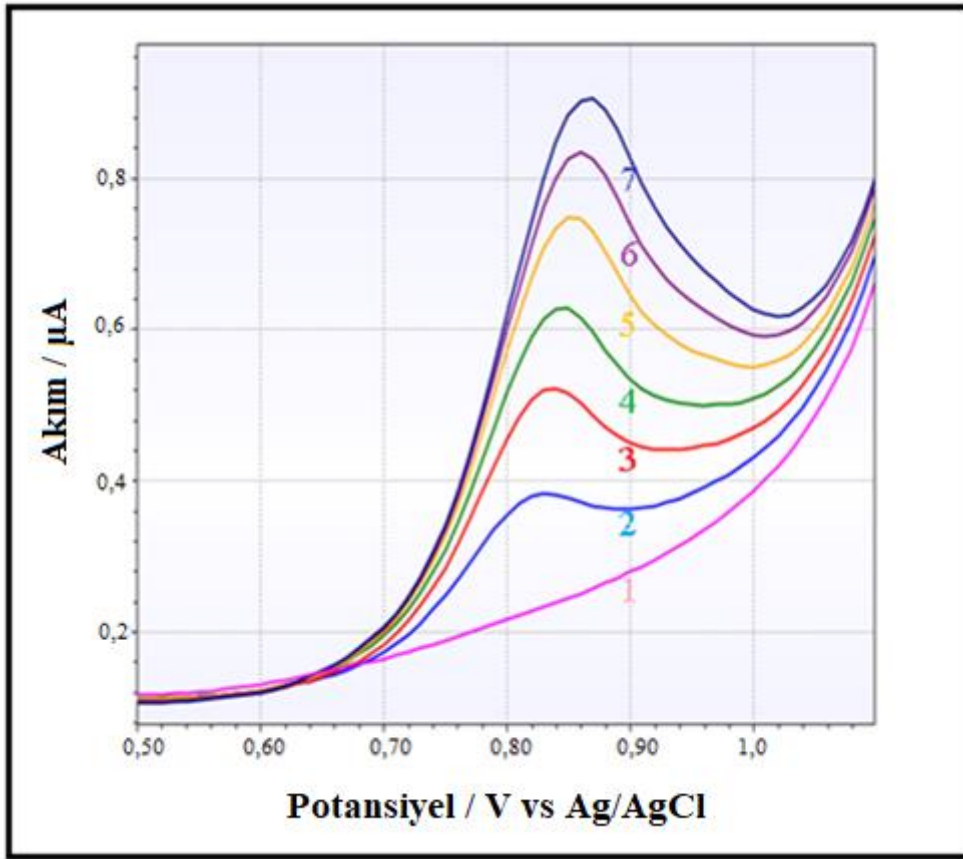


Şekil 6.16. $2,91 \times 10^{-5}$ M Sudan I'nin pH 5 Fosfat tamponun (%75 metanol) içerisindeki GCE elektrot ile farklı tarama hızlarındaki $\log (i_p)$ - $\log(v)$ grafiği (tarama hızı 2,5 mV/s $\square$ 150mV/s)

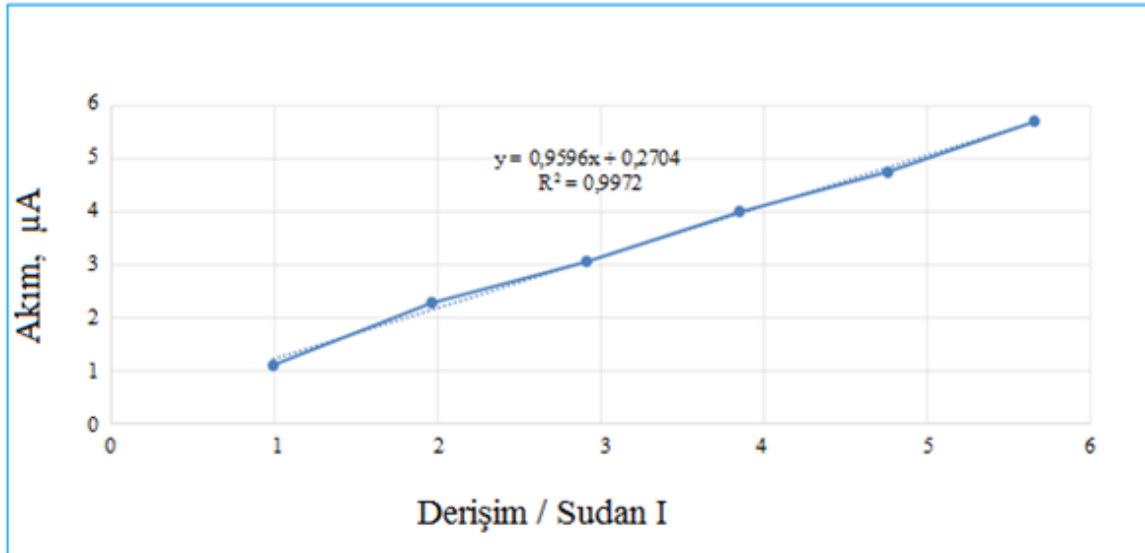
Difüzyon kontrolün hakim olduğu sistemlerde, tarama hızı ile pik akım değişimi, Randles-Sevcik eşitliğine ($I_p = k \cdot v^{1/2}$) göre oluşturulan $I_p/v^{1/2}$ grafiğinde doğrusaldır. Pik akımlarının tarama hızları ile doğrusal değişimi $\log I_p = \log k + x \log v$ eşitliği ile verilir. Buradaki x değeri difüzyon kontrollü sistemlerde 0,5 değerini alır. Grafik incelendiğinde eğim 0,36 olarak belirlenmiştir. Bu yüzeyde difüzyondan çok adsorpsiyon kontrollü bir sistemin olduğunu göstermektedir.

6.4. Sentetik Numune Analizi

Sudan I'nin elektrokimyasal davranışının belirlenmesinden sonra elde edilen optimize koşullar altında Sudan I'nin nicel analizine geçildi. Belirlenen optimum şartlarda (pH 5 fosfat tamponu %75 metanol), tarama hızı: 125mV/s kalibrasyon grafiği ve derişimi bilinen numune çalışmaları yapılarak istatistiksel olarak sonuçlar değerlendirildi. Nicel analiz için DPV kullanıldı. Elde edilen voltamogram Şekil 6.17'deki gibidir. Bu çalışmaya ait kalibrasyon grafiği Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.17. GCE elektrot ile Sudan I yükseltgenmesine ait DPV voltamogramı ($2 \rightarrow 7$ derişim aralığı $0,99-5,66 \times 10^{-5}$ M)



Şekil 6.18. GCE ile Sudan I oksidasyonuna ait kalibrasyon grafiğı

Derişimi bilinen numunelerde Sudan I tayini yapıldı. Sonuçlar Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3’de de görüldüğü gibi düşük hata payı ve standart sapma ile Sudan I’in nicel analizi yapılmıştır.

Çizelge 6.3. Farklı derişimlerdeki Sudan I’in tayininin istatistiksel değeriendirilmesi

Numune No	İlave edilen derişim ($\times 10^{-5}M$)	Bulunan derişim (ortalama) ($\times 10^{-5}M$)	%hata	Güven aralığı* ($\times 10^{-5}M$)
1	1,5	1,61	0,73	1,61 $\pm$ 0,025
2	2,43	2,41	0,74	2,41 $\pm$ 0,024
3	4,75	4,79	0,84	4,79 $\pm$ 0,031

* %95 güven seviyesi, n=5

Yapılan LOD ve LOQ çalışmasında elde edilen değerieler sırasıyla; 3,87nM ve 11,40nM mertebesindedir. Çalışma aralığı için yapılan çalışmalarda doğrusal bölge 0,196-253,0 $\times 10^{-6}M$ olarak bulunmuştur.

6.5. Gerçek Numune Analizi

Geliştirilen yöntem farklı markalı şalgam sularındaki Sudan I miktarının tayini için kullanıldı. Bunun için şalgam sularına içeriğinde 5 ve 20 μM olacak şekilde Sudan I ilaveleri yapıldı ve şalgam sularındaki Sudan I miktarları DPV ile tayin edildi. Elde edilen veriler Çizelge 6.4’de verilmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğunu değeriendirmek için kullanılan referans yöntem olan HPLC ile elde edilen verilerde yine Çizelge 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.4. GCE elektrot kullanılarak DPV yöntemi ile Şalgam sularındaki Sudan I miktarlarının istatistiksel değeriendirilmesi

Şalgam Numuneleri	Eklenen (μM)	Bulunan (μM)	%RSD*	% Geri Kazanım	Referans Yöntem (HPLC)[43]
1	5	5,15 $\pm$ 0,22	4,2	103,0	5,12 $\pm$ 0,10
	20	21,2 $\pm$ 1,21	5,7	106,3	21,05 $\pm$ 1,02
2	5	4,91 $\pm$ 0,33	8,7	98,2	5,05 $\pm$ 0,02
	20	19,81 $\pm$ 1,09	5,5	99,05	19,95 $\pm$ 0,99
3	5	5,11 $\pm$ 0,37	7,2	102,2	5,09 $\pm$ 0,11
	20	21,3 $\pm$ 1,62	7.6	106,5	20,50 $\pm$ 0,97

*n=5

Geliştirilen yöntemin değerlendirilmesi için referans bir yöntem olarak kullanılan HPLC’de de elde edilen veriler voltametrik olarak elde edilen verilerle karşılaştırıldığında benzerlik dikkat çekmiştir. Dolayısıyla yöntemin gerçek numunelerde uygulanabilir olduğu ortaya konulmuştur.

6.6. Girişim Çalışması

Gıda numunelerinde bulunması muhtemel, Sudan 2-4, fruktoz, sakkaroz, glikoz gibi maddelerin 4µM derişimdeki Sudan I analizine etkileri incelenmiştir. Girişim etkisinde parametre olarak Sudan I’in yükseltgenme pik akım değerinde %5 oranında bir azalma ya da pikin yapısında (morfolojisinde) olacak olan bir bozulma dikkate alınmıştır. Bu parametreler ışığında Sudan I derişiminin 30 kat derişimine kadar glikoz, fruktoz ve sakkaroz bir etki etmediği görülmüştür.

Na⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺ gibi gıda örneklerinde bulunabilecek metal iyonlarının girişim etkileri incelendiğinde Sudan I’in analizine 1000 kata kadar etki etmediği gözlenmiştir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmalara pH 12 NaOH destek elektroliti ile başlanmıştır. Daha sonra farklı pH değerlerinde Sudan I'in elektrokimyasal davranışı incelenmiştir, %75 metanol içeren farklı pH değerlerindeki destek elektrolitlerde elde edilen veriler sonucunda pH 5 fosfat tamponu destek elektrolit olarak uygun bulunmuştur. Bunun iki önemli sebebi vardır.

i: gerçek numune gıda olduğu düşünüldüğünde ve gıdaların pH değerleri de asidik olduğundan asidik bölgede çalışmak avantajlı bulunmuştur. pH 2 oldukça asidik olduğu için bu pH değeri seçilmemiştir. pH 2 de matrikste değişimlerin olması olasıdır. Bu da analize olumsuz etkiler gösterebilir.

ii: akım değerleri incelendiğinde, asidik bölgeden nötral bölgeye geçildiğinde akım değerinde yaklaşık iki kat bir azalma söz konusudur. Bunun düşük derişimdeki Sudan I analizinde oldukça etkili olacağı düşünülmüştür.

Çalışmamızın spesifik özelliğinin biri de metanol oranıdır. pH değerlendirmelerinde farklı metanol oranlarına da bakılmıştır. Belirlenen destek elektrolitte metanol oranları değiştirilmiş ve Sudan I'in yükseltgenme akım değerinin zamanla nasıl değiştiği incelenmiştir. %0 Metanollü destek elektrolitte ilk ilaveyle beraber çözelti bulanıklaşmıştır. Bu da kendini düşük akım değeri olarak göstermiştir. Çözelti ortamına $1,96 \times 10^{-6}$ M olacak şekilde yapılan Sudan I ilavesine rağmen ortamda daha düşük derişimde Sudan I akım değeri elde edilmiştir. Zaman ilerledikçe çözelti daha bulanık hale gelmiş ve 35. dakikadan itibaren Sudan I'e ait olan yükseltgenme piki tamamen kaybolmuştur. %25 ve %50 metanollü destek elektrolitlerde ise belli bir süre sonunda akım değerlerinde düşüş gözlenmiştir. %75 metanollü destek elektrolitte ise 35. dakika sonuna kadar akım değerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Bu çalışma sonrasında destek elektrolitin %75 oranında metanol içermesine karar verilmiştir. Her ne kadar %25 ve %50 değerlerinde akımlar büyük olsa da bir süre sonra bu akım değerlerinde meydana gelen kayıplar analizleri olumsuz etkileyecektir. %75 metanollü destek elektrolitte ise sağlanan stabilite akım değerinden daha önemli hale gelmiştir.

Sudan I'in tarama hızı 2,5 mV-150 mV'a kadar taranmış ve maksimum akım değeri 125 mV/s da elde edilmiştir. CV kullandığım çalışmalarda tarama hızı 125 mV olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Optimum koşullarda sentetik numune çalışması yapıldı, geliştirilen yöntemin doğrusal çalışma aralığı ($0,196-253,0 \times 10^{-6}$ M), gözlenebilme sınırı (LOD) 3,87nM, tayin sınırı (LOQ) 11,40nM olarak belirlendi.

Gerçek numune olarak şalgam suyunun 3 farklı markasında çalışma yapıldı, yöntemimiz HPLC ile doğrulandı. Sudan I' in tayini için önerilen yöntem oldukça pratik ve hızlıdır. Ayrıca yöntemde zaman alıcı ön işlemlere gerek duyulmamaktadır. Yüksek doğrulukta Sudan I'in tayinini mümkün kılmıştır. Sentetik ve gerçek numunelerde elde edilen veriler yöntemin gıda numunelerinde de güvenilir bir şekilde uygulanabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Abrahart, E.N. (1977). *Dyes and their intermediates*. New York: Chemical Publishing, 1–12.
2. Comission Decision. (2003). Comission decision 2003/460/EC of 20 June 2003 on emergency measures regarding hot chili and hot chili products. *Official journal of the European Communities*, L154, 114-115.
3. Weisburger E (1978). *Cancer-Causing Chemicals*. In LaFond RE, ed, *Cancer The Outlaw Cell*, American Chemical Society. 73–86.
4. Allen, R.L.M. (1971). *Colour chemistry*. London: Thomas Nelson and Sons Ltd. 11–13.
5. Mock, G. H, Freeman H. (2007). Dye Application, Manufacture of Dye Intermediats and Dyes. In Kent and Riegel's *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, 449-590.
6. Chung, KT. Fulk, GE. Andrews AW. (1981) Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.* 641-648.
7. Stolz, A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69-80.
8. İnternet: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/06/20130630-4.htm> Son Erişim Tarihi: 17.03.2014.
9. Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., Oturan MA. (2003), Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environ Chem Lett.* 38-44.
10. Yabannavar, A. V., Bartha, R. (1994) Methods for assessment of biodegradability of plastic films in soil. *Applied and Environmental Microbiology*. 3608-3614.
11. Collier SW, Storm JE, Bronaugh RL. (1993). Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorpion. *Toxicol Appl. Pharmacol.* 73-9.
12. Zhang, H., Ziv-El, M., Rittman, B, E., Krajmalnik-Brown, R. (2010) Effect of dechlorination and sulfate reduction on the microbial community structure in denitrifying membrane-biofilm reactors. *Environmental Science and Technology*. 5159-5164.
13. Karaali, A., ve Özçelik, B. (1993). Gıda katkısı olarak doğal ve sentetik boyalar. *Gıda*, 389-396.
14. Michaels, G.B., and Lewis, D. L., (1986). Microbial transformation rates of azo and triphenylmethane dyes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 161-166.
15. Burrows, JD. A. (2009). Palette of our palates: a brief history of food coloring and its regulation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8(4), 394-408.

16. Rayner, P. B., (1993). Food and drink colours from natural sources. *Food Market. Technol.* 7(1): 9-10.
17. Shchwartz, S.J., Lorenzo, T.V., (1990). Chlorophylls in foods. *Food Sci. Nutr.* 1-17.
18. Chan, E., Griffiths, S., and Chan, C., (2008) Public healths risks of melamine in milk products. *The Lancet*, 372 (9648), 1444-1445.
19. Anderton, M.S., Incarvito, D.C., Sherma, J. (1997). Determination of natural and synthetic colors in alcoholic and non alcoholic beverages by quantitative HPTLC. *Journal of Liq. Chromatogr. and Related Technologies.* 20: 101-110.
20. Ambrosio, S. T., and Campos-Takaki, G.M., (2004). Decolorization of Reactive Azo Dyes By *Cunninghamella Elegans* Ucp 542 Under Co-Metabolic Conditions. *Bioresour. Technol.*, 69-75.
21. Noonan, J., (1972) Color additives in food. *Handbook of Food Additives*, 2nd ed. Furia. T.E. Cleveland, 587-615.
22. Singh, S., Das, M., and Khanna, S. K. (1997). Reductive and hydrolytic activities of enteric bacteria on food colours. *Indian Journal of Experimental Biology*, 35(8), 912-914.
23. Ahmed, Refat, N. A., Ibrahim, Z. S., Moustafa, G. G., Sakamoto, K. Q., Ishizuka, M., and Fujita, S. (2008). The induction of cytochrome P450 1A1 by Sudan dyes. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 22(2), 77-84.
24. Belitz, H. Grosch W. and Schieberle, P. (2004). *Food chemistry*. Berlin: Springer, 540-590.
25. Du, M., Han, X., Zhou, Z., and Wu, S. (2007). Determination of Sudan I in hot chili powder by using an activated glassy carbon electrode. *Food chemistry*, 105(2), 883-888.
26. Lin, H., Li G., and Wu, K. (2008). Electrochemical determination of Sudan I using montmorillonite calcium modified carbon paste electrode. *Food Chemistry*, 107(1), 531-536.
27. Piątkowska, M., Jedziniak, P., Olejnik, M., Żmudzki J., & Posyniak A. (2018). Absence of evidence or evidence of absence? A transfer and depletion study of Sudan I in eggs. *Food chemistry*, 239, 598-602.
28. Skoog, D.A, Holler, F.J and West, D.M. (1991). *Fundamentals of analytical chemistry*. New York: Saunders Collage Publishing, 460-496.
29. Kissinger, P. T., and W. R Heineman (1996), *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. Dekker, New York 2nd ed. 1008.
30. Yılmaz, S. (2008). *Analitik voltametri*. Çanakkale: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları, 52.
31. Feldberg, S. W., (1969). *Electroanalytical chemistry*, Dekker, New York, 115-190.

32. Galus, Z. (1969). *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 2nd Rev. Edn., New York, 145-170.
33. Kissinger, P. T., and W. R. Heineman (1983), *Cyclic Voltammetry*, J. Chem. Ed., 60 702.
34. Gosser, D. K. (1993). The cyclic Voltammetric Experiment. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York, 27-69.
35. Bersier, P. M., and Bersier, J. (1989). Polarography, voltammetry and tensammetry: tools for day-to-day analysis in the industrial laboratory. *Analyst*, 114(12), 1531-1544.
36. Christensen, P. A., and Hammett, A. (1994). *Techniques and mechanisms in electrochemistry*. New York: Chapman & Hall, 23.
37. Bas, B., and Bas, S. (2010). Rapidly renewable silver amalgam annular band electrode for voltammetry and polarography. *Electrochemistry Communications*, 12(6), 816-819.
38. Hernandez-Santos, D., Diaz-Gonzalez, M., Gonzalez-Garcia, M.B. and Costa-Garcia, A. (2004). Enzymatic genosensor on streptavidin modified screen-printed carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 76, 6887-6893.
39. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., and Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York, 3–7.
40. Lopez, M. I., Ruisanchez, I., and Callao, M. P. (2013). Figures of merit of a SERS method for Sudan I determination at traces levels. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 111, 237-241.
41. Di, Anibal, C. V., Marsal, L. F., Callao, M. P., and Ruisánchez, I. (2012). Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) and multivariate analysis as a screening tool for detecting Sudan I dye in culinary spices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 87, 135-141.
42. Cao, Q., Liu, X., Yuan, K., Yu J., Liu, Q., Delaunay, J. J., and Che, R. (2017). Gold nanoparticles decorated Ag (Cl, Br) micro-necklaces for efficient and stable SERS detection and visible-light photocatalytic degradation of Sudan I. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 607-616.
43. Gao, F., Hu Y., Chen, D., Li-Chan, E. C., Grant, E., and Lu, X. (2015). Determination of Sudan I in paprika powder by molecularly imprinted polymers–thin layer chromatography–surface enhanced Raman spectroscopic biosensor. *Talanta*, 143, 344-352.
44. Chen, K., Shen, Z., Luo, J., Wang, X., and Sun, R. (2015). Quaternized chitosan/silver nanoparticles composite as a SERS substrate for detecting tricyclazole and Sudan I. *Applied Surface Science*, 351, 466-473.
45. Monago-Maraia, O., Eskildsen, C. E., Afseth, N. K., Galeano-Díaz, T., de la Pena, A. M., and Wold, J. P. (2019). Non-destructive Raman spectroscopy as a tool for

- measuring ASTA color values and Sudan I content in paprika powder. *Food chemistry*, 274, 187-193.
46. Avila, M., Zougagh, M., Escarpa, A., and Rios, A. (2011). Determination of Sudan dyes in food samples using supercritical fluid extraction–capillary liquid chromatography. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(3), 977-982.
 47. Benmassaoud, Y., Villasenor, M. J., Salghi, R., Jodeh, S., Algarra, M., Zougagh, M., and Rios, A. (2017). Magnetic/non-magnetic argan press cake nanocellulose for the selective extraction of sudan dyes in food samples prior to the determination by capillary liquid chromatography. *Talanta*, 166, 63-69.
 48. Qi, P., Zeng, T., Wen, Z., Liang, X., and Zhang, X. (2011). Interference-free simultaneous determination of Sudan dyes in chili foods using solid phase extraction coupled with HPLC–DAD. *Food Chemistry*, 125(4), 1462-1467.
 49. Kong, X., Squire, K., Chong, X., and Wang, A. X. (2017). Ultra-sensitive lab-on-a-chip detection of Sudan I in food using plasmonics-enhanced diatomaceous thin film. *Food Control*, 79, 258-265.
 50. Deng, D., Yang, H., Liu, C., Zhao, K., Li, J., and Deng, A. (2019). Ultrasensitive detection of Sudan I in food samples by a quantitative immunochromatographic assay. *Food Chemistry*, 277, 595-603.
 51. Yan, H., Wang, H., Qiao, J., and Yang, G. (2011). Molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion combined with dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of four Sudan dyes in egg yolk. *Journal of Chromatography A*, 1218(16), 2182-2188.
 52. Zhao, C., Zhao, T., Liu, X., and Zhang, H. (2010). A novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of sudan dyes by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1217(45), 6995-7002.
 53. Li, Y., Wang, Y., Yang, H., Gao, Y., Zhao, H., and Deng, A. (2010). Establishment of an immunoaffinity chromatography for simultaneously selective extraction of Sudan I, II, III and IV from food samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(50), 7840-7847.
 54. Palanisamy, S., Kokulnathan, T., Chen, S. M., Velusamy, V., and Ramaraj, S. K. (2017). Voltammetric determination of Sudan I in food samples based on platinum nanoparticles decorated on graphene- β -cyclodextrin modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 794, 64-70.
 55. Yang, D., Zhu, L., and Jiang, X. (2010). Electrochemical reaction mechanism and determination of Sudan I at a multi wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 640(1-2), 17-22.
 56. Yin, H., Zhou, Y., Meng, X., Tang, T., Ai, S., and Zhu, L. (2011). Electrochemical behaviour of Sudan I at Fe₃O₄ nanoparticles modified glassy carbon electrode and its determination in food samples. *Food Chemistry*, 127(3), 1348-1353.

57. Ma, X., Chao, M., and Wang, Z. (2013). Electrochemical determination of Sudan I in food samples at graphene modified glassy carbon electrode based on the enhancement effect of sodium dodecyl sulphonate. *Food Chemistry*, 138(2-3), 739-744.
58. Li, J., Feng, H., Li, J., Feng, Y., Zhang, Y., Jiang, J., and Qian, D. (2015). Fabrication of gold nanoparticles-decorated reduced graphene oxide as a high performance electrochemical sensing platform for the detection of toxicant Sudan I. *Electrochimica Acta*, 167, 226-236.
59. Prabakaran, E., and Pandian, K. (2015). Amperometric detection of Sudan I in red chili powder samples using Ag nanoparticles decorated graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Food chemistry*, 166, 198-205.
60. Elyasi, M., Khalilzadeh, M. A., and Karimi-Maleh, H. (2013). High sensitive voltammetric sensor based on Pt/CNTs nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode for determination of Sudan I in food samples. *Food chemistry*, 141(4), 4311-4317.
61. Wang, M., Chen, Z., Chen, Y., Zhan, C., and Zhao, J. (2015). New synthesis of self-assembly ionic liquid functionalized reduced graphene oxide-gold nanoparticle composites for electrochemical determination of Sudan I. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 756, 49-55.
62. Li, L., Zhang, Y., Shang, T., Guo, H., Liu, X., and Lu, X. (2016). Electrochemical study of Sudan I at ionic liquid-reduced graphene oxide modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 781, 218-222.
63. Karaboduk, K., and Hasdemir, E. (2018). Voltammetric Determination of Sudan 1 in Food Samples Using Its Cu (II) Compound. *Food technology and biotechnology*, 56(4), 573.
64. Zhang, J., Wang, M. L., Shentu. C., Wang, W. C., He, Y., & Chen, Z. D. (2012). Electrochemical detection of Sudan I by using an expanded graphite paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 685, 47-52.
65. Li, B. L., Luo, J. H., Luo, H. Q., and Li, N. B. (2015). A novel conducting poly (p-aminobenzene sulphonic acid)-based electrochemical sensor for sensitive determination of Sudan I and its application for detection in food stuffs. *Food chemistry*, 173, 594-599.
66. Wang, L., Yang, R., Li, J., Qu, L., and Harrington, P. D. B. (2015). High-sensitive electrochemical sensor of Sudan I based on template-directed self-assembly of graphene-ZnSe quantum dots hybrid structure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 215, 181-187.
67. Zhang, L., Zhang, X., Li, X., Peng, Y., Shen, H., and Zhang, Y. (2013). Determination of Sudan I using electrochemically reduced graphene oxide. *Analytical Letters*, 46(6), 923-935.
68. Liu, B., Yin, C., and Wang, M. (2014). Electrochemical determination of Sudan I in food products using a carbon nanotube-ionic liquid composite modified electrode. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31(11), 1818-1825.

69. Wu, Y. (2010). Electrocatalysis and sensitive determination of Sudan I at the single-walled carbon nanotubes and iron (III)-porphyrin modified glassy carbon electrodes. *Food Chemistry*, 121(2), 580-584.
70. Gan, T., Li, K., and Wu, K. (2008). Multi-wall carbon nanotube-based electrochemical sensor for sensitive determination of Sudan I. *Sensors and Actuators B: chemical*, 132(1), 134-139.
71. Thomas, D., Vikraman, A. E., Jos, T., and Kumar, K. G. (2015). Kinetic approach in the development of a gold nanoparticle based voltammetric sensor for Sudan I. *LWT-Food Science and Technology*, 63(2), 1294-1300.
72. Mo, Z., Zhang, Y., Zhao, F., Xiao, F., Guo, G., and Zeng, B. (2010). Sensitive voltammetric determination of Sudan I in food samples by using gemini surfactant–ionic liquid–multiwalled carbon nanotube composite film modified glassy carbon electrodes. *Food Chemistry*, 121(1), 233-237.
73. Lin H., Li G., and Wu K. (2008). Electrochemical determination of Sudan I using montmorillonite calcium modified carbon paste electrode. *Food Chemistry*, 107(1), 531-536.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Rashad MAMEDOV
Uyruğu : Azerbeycan
Doğum tarihi ve yeri : 17.08.1993, Bakü
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (552) 237 93 67
e-mail : gfb.rsd@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birim	Mezuniyet Tarih
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya	Devam ediyor
Lisans	Sumgayıt Devlet Üniversitesi / Kimya Öğretmenliği	2011-2015

Yıl

Derece	Yer	Görev
2018-Halen	Midas Otel	Resepsiyon Görevlisi
2013-2014	Coca&Cola Bottlers A.Ş	Analiz Asistanı

Yabancı Dil

İngilizce, Rusca

Hobiler

Futbol



GAZİ GELECEKTİR...