

KİMYA KONULARI

Editör: Prof.Dr. Makbule Çiğdem SAYIL

yaz
yayınları

Kimya Konuları

Editör

Prof.Dr. Makbule Çiğdem SAYIL

yaz
yayınları

2025

Kimya Konuları

Editör: Prof.Dr. Makbule Çiğdem SAYIL

© YAZ Yayınları

Bu kitabın her türlü yayın hakkı Yaz Yayınları'na aittir, tüm hakları saklıdır. Kitabın tamamı ya da bir kısmı 5846 sayılı Kanun'un hükümlerine göre, kitabı yayınlayan firmanın önceden izni alınmaksızın elektronik, mekanik, fotokopi ya da herhangi bir kayıt sistemiyle çoğaltılamaz, yayınlanamaz, depolanamaz.

E_ISBN 978-625-5547-61-3

Mart 2025 – Afyonkarahisar

Dizgi/Mizanpaj: YAZ Yayınları

Kapak Tasarım: YAZ Yayınları

YAZ Yayınları. Yayıncı Sertifika No: 73086

M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3
İscehisar/AFYONKARAHİSAR

www.yazyayinlari.com

yazyayinlari@gmail.com

info@yazyayinlari.com

İÇİNDEKİLER

Enzim Kinetiğinde Hesaplamalı Yaklaşımlar ve Metabolik İşleyiş	1
<i>Hatice AKKAYA</i>	
Mitokondriyal İşlev ve Oksidatif Denge.....	14
<i>Hatice AKKAYA</i>	
Yakıt Pilleri: Elektrolit Tiplerine Göre Sınıflandırma ve Literatür Özeti.....	29
<i>Hatice ÇALIŞ KARATEKİN</i>	
Chemical Contaminants in Food and Food Safety.....	48
<i>Muaz KÖROĞLU</i>	
Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Bazı İletken Polimerler.....	67
<i>Elif AKSUN BAYKARA, Merve GENÇOĞLU</i>	
İz Element Tayinlerinde Spektroskopik Yöntemler	91
<i>Mustafa Umut KONANÇ</i>	
Metal Organik Kafes Yapıların (MOFs) Hidrotermal ve Konvansiyonel Yöntemlerle Sentezlenebilirliğinin Araştırılması, Bu Yöntemlerde Harcanan Enerji Miktarlarının Karşılaştırılması	105
<i>Burak AY, Emel YILDIZ</i>	
Alzheimer's Disease and Alzheimer Biomarkers: Amyloid β Peptides	128
<i>Esra ÖRÜM, Derya KOYUNCU ZEYBEK</i>	

"Bu kitapta yer alan bölümlerde kullanılan kaynakların, görüşlerin, bulguların, sonuçların, tablo, şekil, resim ve her türlü içeriğin sorumluluğu yazar veya yazarlarına ait olup ulusal ve uluslararası telif haklarına konu olabilecek mali ve hukuki sorumluluk da yazarlara aittir."

ENZİM KİNETİĞİNDE HESAPLAMALI YAKLAŞIMLAR VE METABOLİK İŞLEYİŞ

Hatice AKKAYA¹

1. GİRİŞ

HücreSEL işlevlerin düzenlenmesine katkı sağlayan proteinler, nükleik asitler, karbonhidratlar ve lipidler yaşamın sürdürülmesinde temel rollere sahip olan biyomolekül gruplarıdır (Datta, Manchineella, & Govindaraju, 2020). Nükleotid polimerleri olarak bilinen DNA ve RNA, genetik materyalin taşınması ve korunması için gereklidir (Charles & Deutch, 1995). Hem enerji üretimi hem de yapısal destek sunmak için kullanılan karbonhidratlar, şekerler ve nişasta formunda görev yapar (Slavin & Carlson, 2014), lipidler ise enerji depolamanın yanı sıra hücre zarlarını korumak için yağlar ve yağ türevlerinden oluşur (Charles & Deutch, 1995). Proteinlerin işlevsel özellikleri amino asit dizilerinin belirlediği yapıya bağlıdır, bu yapı fonksiyonel aktivitelerini belirler (Morris, Black, & Stollar, 2022). Zayıf etkileşimler biyokimyasal reaksiyonların düzenlenmesinde önemlidir ve biyolojik fonksiyonların temelini oluşturur (Sukenik, Ren, & Gruebele, 2017). Protein mühendisliğinin gücünü kullanan yapısal biyokimya, hastalıkların temel nedenlerini anlamak için kritik bir rol üstlenir. (Bastos vb., 2024). Tıbbi kullanım için sentetik biyomoleküllerin tasarımı, biyomoleküllerin tasarımını da kapsar (Liu vb., 2022). Yapı ve fonksiyonun birbiriyle olan ilişkisi, biyolojik süreçlerin anlaşılmasını derinleştirir. Ancak bu etkileşimlerin dinamik

¹ Doç. Dr., Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Hamidiye Eczacılık Fakültesi, hatice.akkaya@sbu.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7276-6919.

doğası göz ardı edilmemelidir (Haskel-Ittah, Duncan, & Yarden, 2020).

2. ENZİMATİK REAKSİYONLARIN HIZ DİNAMİKLERİ

Enzim-substrat etkileşimlerini açıklamada temel bir yaklaşım sunan Michaelis-Menten kinetiği enzim (E) ve substratın (S) geçici bir enzim-substrat kompleksi (ES) oluşturur. Bu modelde, ES kompleksinin oluşum ve yıkılma hızlarının eşit olduğu steady-state durumu geçerlidir (Michaelis & Menten, 1913). Michaelis-Menten kinetik modelinde deneysel değişkenlikler karmaşık yolları kapsamadığından, bu durum kinetik analizin hassasiyetini etkileyebilir (Garrido-del Solo, García-Cánovas, Havsteen, & Varón-Castellanos, 1993). Bu sınırlamalara rağmen, enzimi katalitik verimliliğini hesaplamak için kullanılan k_{cat}/K_m , enzimin substrata olan ilgisini analiz eder (Eisenthal, Danson, & Hough, 2007). Ayrıca, daha karmaşık matematiksel yaklaşımlarla biyolojik sistemlerin davranışlarında doğru taminler yapılabilir (White, McEntire, Buan, Robinson, & Barbar, 2022).

3. MATEMATİKSEL MODELLEME & DENKLEMSEL ÇÖZÜMLER

Enzimin substrata bağlanma gücünü ve verimliliğini ölçmede kullanılan Michaelis-Menten kinetiğinde (Srinivasan, 2022) enzimin en yüksek reaksiyon hızını ifade eden V_{max} , enzim miktarına paralel olarak değişir (Patiha vb., 2021). Lineweaver-Burk grafiği, enzim kinetiği parametrelerini daha hızlı belirlemeyi sağlasa da, doğrusal olmayan analizler daha güvenilir sonuçlara ulaştırmıştır. Briggs-Haldane kinetiğinde ise, enzim-substrat kompleksinin oluşumu ve yıkım süreçlerinin

dengeye ulaşmış olduğu varsayımıyla daha güvenilir sonuçlar elde edilir (Lim vb., 2023), (Cho & Lim, 2018). Parametre tahminlerinde daha güvenilir sonuçlara ulaşabilmek için Monte Carlo yöntemi gibi doğrusal olmayan yöntemler kullanılabilir (Krausch vb., 2019).

4. ENZİM İNHİBİSYONU, MEKANİZMALARI

Kompetitif, non-kompetitif ve unkompetitif olmak üzere üç farklı mekanizmaya sahip olan reversible inhibisyon, enzimlere geçici bağlanarak aktivitelerinin geçici olarak engellenmesine ve inhibitörlerin etkisi ortadan kalktığı anda enzim aktiviteleri tekrar aktif hale gelmesi durumudur. İnhibitör substrat ile enzimin aktif bölgesi için yarışır ancak substrat konsantrasyonu arttıkça bu etki önlenir. Bu inhibisyonunda K_m artar, ancak V_{max} sabit kalır (Rajamanickam, 2024). Hem K_m 'yi hem de V_{max} 'ı düşüren unkompetitif inhibisyonunda, inhibitör yalnızca enzim-substrat kompleksine bağlanarak reaksiyonun ilerlemesini engeller (Waldrop, 2021). İnhibitörlerin enzimle kovalent bağlar yaparak enzim fonksiyonlarını engellediği irreversible inhibisyonunda patojenlerin enzimlerini hedef almak, ilaç geliştirme sürecinde kritiktir (Strelow, 2017). Biyokimyasal süreçleri, enzim davranışlarını daha doğru çözümlemede ise klinik uygulamaları iyileştirebilen matematiksel modeller yardımcı olmaktadır (Glynn, Unudurthi, & Hund, 2014). Kalıcı enzim inhibisyonu sağladıkları için bazı hastalıkların tedavisinde ise uzun süreli çözümleri irreversible inhibitörler sunmaktadır (Arer & Kar, 2023).

5. ENZİM KİNETİĞİ VE UYGULAMALARI

İlaç tasarımı için kullanılan enzim inhibitörleri, belirli enzimleri hedef aldığı için, doğru enzim seçimi, ilaçların

etkinliğini ve güvenliğini belirlemede önemlidir. Bu genel bakış hastalıkların patogeneğinde yer alan enzimleri hedef alarak, farmakolojik stratejilerin temel bir bileşeni yani enzim inhibitörlerini inceleyecektir (Geronikaki, 2020). Tasarım sürecinde, güçlü inhibitörlerin tespiti için yapı temelli ilaç tasarımı ve yüksek verimli tarama teknikleri tercih edilirken, hedef enzimler, hastalıkların biyolojik süreçlerindeki rollerine göre seçilir (Lu vb., 2011). Kompetitif, non-kompetitif ve unkompetitif inhibitörlerle sağlanan yüksek selektivite, terapötik faydayı en üste çıkartır (Farajzadeh Vahid, Eskandani, Dadashi, Vandghanooni, & Rashidi, 2024). Tarımsal patojenlere karşı kullanılan enzim inhibitörleri, çevre dostu ve sürdürülebilir tarım çözümleri sunarken, bu inhibitörlerin doğal kaynaklardan geliştirilmesi de terapötik araştırmaları desteklemektedir (Del Prete & Pagano, 2024). Enzim aktivasyon&inhibisyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması, biyokatalizörlerin kullanılması ve çevresel faktörlerin kontrolü ile, enzim formülasyonlarının geliştirilmesine katkıda bulunabilir (Ndochinwa vb., 2024). Enzim inhibisyonunun terapötik faydaları olsa da potansiyel yan etkilerin dikkate alınması, tedavi stratejilerini daha etkili kılacaktır.

6. DENEYSEL VE HESAPLAMALI YÖNTEMLER

Enzim kinetiği ölçümleri, spektroskopik ve floresans tabanlı analizlerle güçlendirilmiş, simülasyon teknikleriyle geliştirilmiş ve böylece bu süreçler yeni bir boyut kazanmıştır. Enzim aktivitesini belirleyen spektrofotometrik yöntemlerde, doğrusal regresyon yöntemleri sıkça tercih edilir (Boeckx, Hertog, Geeraerd, & Nicolai, 2017). Hesaplamalı yöntemler ve moleküler dinamik simülasyonları, enzim inhibisyonunu daha derinlemesine anlamamıza imkan sunar (Ciuffreda, Xynomilakis, Casati, & Ottria, 2024). Kinetik modelleme, sadece basit

Michaelis-Menten ifadesi ile sınırlı olmayıp, doğrusal olmayan verileri de kullanır (Wong, Krycer, Burchfield, James, & Kuncic, 2015). Enzim kinetiği denklemleri çözüm teknikleri, karmaşık sistemlerin anlaşılabilirliği için büyük bir altyapı sunar (Yadav, Korzekwa, & Nagar, 2021). Yenilikçi bir yaklaşım olan kantitatif Nükleer Manyetik Rezonans ve reaksiyon ilerleme eğrisi analizi, enzim kinetiğini anlamada kullanılabilmektedir (Vang, Breceda, Her, & Krishnan, 2022).

7. ENZİM KİNETİĞİ ÇALIŞMALARINDA YENİ PERSPEKTİFLER

Aktif bölgelerinin dışında allosterik bölgeler içeren allosterik enzimlerin kinetiği biyokimyasal süreçlerin kontrolünde önemlidir. Yapay zeka ve hesaplama tekniklerinin entegrasyonu (Robinson, 2015; Bhatia vb., 2023,) allosterik düzenlemenin dinamiklerini anlama konusunda önemlidir (Rehman vb., 2024). Bu alandaki ilerlemelere rağmen, çoklu substrat dinamiklerinin modellenmesi ve allosterik etkileşimler araştırma gerektiren bir alandır.

8. ENGELLER VE GELECEK İÇİN ÇÖZÜM YOLLARINA BAKIŞ

Yüksek verimli deneyler, biyokatalitik verilerin hızlı şekilde toplanmasını sağlamaktadır (Kumar & Clark, 2006). Hesaplamalı tasarım stratejileri ve önemli geçiş noktaları etrafında odaklanan simülasyon teknikleri enzim-substrat etkileşimlerini incelemek için kullanılan güçlü araçlardır (Bell vb., 2024). Çok bileşenli tedavi stratejilerinin geliştirilmesine olanak sunan sistem biyolojisi, enzimatik süreç ve biyolojik veri entegrasyonu üzerine kuruludur (Chen & Wu, 2013). Tüm bu

biyolojik süreçlerin anlaşılması, ilaç geliştirmede son derece kritiktir (Smye & Frangi, 2021).

9. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Biyoteknoloji ve ilaç geliştirme süreçlerinde reaksiyon koşulları optimizasyonu matematiksel modelleme teknikleriyle sağlanabilmektedir. Enzim kinetiği matematiksel analizlerin temel prensibi Michaelis-Menten ifadesine dayanmaktadır (Choi, Rempala, & Kim, 2017). Ayrıca karmaşık kinetik denklemlerin çözümünde kullanılan sayısal ve analitik teknikler, farklı ortamlardaki enzim davranışlarını derinlemesine anlamayı kolaylaştırır (Aktaş & Koklu, 2024).

Biyokimyasal süreçlerin optimizasyonu ve verimli süreçler geliştirmede çeşitli tasarım yöntemleri kullanılır (Kozik vb., 2019). Özellikle farmasötik uygulamalarda, biyokimyasal reaksiyonların modellenmesi, kinetik verilerin grafiksel olarak sunulmasını destekleyen MATHCAD (Mathematical Computer-Aided Design) etkin bir yazılım olarak öne çıkar (Chalyy, Kryvenko, & Andriychuk, 2024). Dünya koşullarının karmaşıklığı göz önüne alındığında, biyokimyasal süreçlerin optimizasyonunda model doğruluğu, deneysel verilerle desteklenmelidir.

KAYNAKÇA

- Aktaş, F., & Koklu, H. (2024). Application of the Homotopy Perturbation Method to the Neutron Diffusion Equation. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16(2), 70-84. <https://doi.org/10.58688/kujs.1407648>.
- Arer, V., & Kar, D. (2023). Biochemical exploration of β -lactamase inhibitors. *Frontiers in Genetics*, 13, 1060736. <https://doi.org/10.3389/fgene.2022.1060736>.
- Bastos, L. L., Mariano, D., Lemos, R. P., Bialves, T. S., Oliveira, C. J. F., & de Melo-Minardi, R. C. (2024). The role of structural bioinformatics in understanding tumor necrosis factor α -interacting protein mechanisms in chronic inflammatory diseases: A review. *Immuno*, 4(1), 14–42. <https://doi.org/10.3390/immuno4010002>.
- Bell, E. L., Hutton, A. E., Burke, A. J., O'Connell, A., Barry, A., O'Reilly, E., & Green, A. P. (2024). Strategies for designing biocatalysts with new functions. *Chemical Society reviews*, 53(6), 2851–2862. <https://doi.org/10.1039/d3cs00972f>.
- Bhatia, H., Aydin, F., Carpenter, T. S., Lightstone, F. C., Bremer, P.-T., Ingólfsson, H. I., Nissley, D. V., & Streitz, F. H. (2023). The confluence of machine learning and multiscale simulations. *Current Opinion in Structural Biology*, 80, 102569. <https://doi.org/10.1016/j.sbi.2023.102569>.
- Boeckx, J., Hertog, M., Geeraerd, A., & Nicolai, B. (2017). Kinetic modelling: an integrated approach to analyze enzyme activity assays. *Plant Methods*, 13(1), 69. <https://doi.org/10.1186/s13007-017-0218-y>.
- Chalyy, K. O., Kryvenko, I. P., & Andriychuk, M. D. (2024). Kinetic modelling of biochemical reactions using

- MATHCAD analytical toolkit. Medical Science of Ukraine (MSU), 2, 68-78. <https://doi.org/10.32345/2664-4738.2.2024.09>
- Charles, E., & Deutch. (1995). Teaching the principles that govern the structure and function of biomolecules. *The American Biology Teacher*, 57(2), 101–105. <https://doi.org/10.2307/4449932>.
- Chen, B. S., & Wu, C. C. (2013). Systems biology as an integrated platform for bioinformatics, systems synthetic biology, and systems metabolic engineering. *Cells*, 2(4), 635–688. <https://doi.org/10.3390/cells2040635>.
- Cho, Y. S., & Lim, H. S. (2018). Comparison of various estimation methods for the parameters of Michaelis-Menten equation based on in vitro elimination kinetic simulation data. *Translational and Clinical Pharmacology*, 26(1), 39–47. <https://doi.org/10.12793/tcp.2018.26.1.39>.
- Choi, B., Rempala, G. A., & Kim, J. K. (2017). Beyond the Michaelis-Menten equation: Accurate and efficient estimation of enzyme kinetic parameters. *Scientific Reports*, 7(1), 17018. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17072-z>.
- Ciuffreda, P., Xynomilakis, O., Casati, S., & Ottria, R. (2024). Fluorescence-based enzyme activity assay: Ascertaining the activity and inhibition of endocannabinoid hydrolytic enzymes. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(14), 7693. <https://doi.org/10.3390/ijms25147693>.
- Datta, L. P., Manchineella, S., & Govindaraju, T. (2020). Biomolecules-derived biomaterials. *Biomaterials*, 230, 119633. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119633>.

- Del Prete, S., & Pagano, M. (2024). Enzyme Inhibitors as Multifaceted Tools in Medicine and Agriculture. *Molecules*, 29(18), 4314. <https://doi.org/10.3390/molecules29184314>.
- Eisenthal, R., Danson, M. J., & Hough, D. W. (2007). Catalytic efficiency and k_{cat}/K_M : A useful comparator? *Trends in Biotechnology*, 25(6), 247–249. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.03.010>.
- Farajzadeh Vahid, Z., Eskandani, M., Dadashi, H., Vandghanooni, S., & Rashidi, M.-R. (2024). Recent advances in potential enzymes and their therapeutic inhibitors for the treatment of Alzheimer's disease. *Heliyon*, 10(23), e40756. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40756>.
- Garrido-del Solo, C., García-Cánovas, F., Havsteen, B. H., & Varón-Castellanos, R. (1993). Kinetic analysis of a Michaelis-Menten mechanism in which the enzyme is unstable. *The Biochemical Journal*, 294(Pt 2), 459–464. <https://doi.org/10.1042/bj2940459>.
- Geronikaki, A. (2020). Recent trends in enzyme inhibition and activation in drug design. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 26(1), 17. <https://doi.org/10.3390/molecules26010017>.
- Glynn, P., Unudurthi, S. D., & Hund, T. J. (2014). Mathematical modeling of physiological systems: An essential tool for discovery. *Life Sciences*, 111(1-2), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2014.07.005>.
- Haskel-Ittah, M., Duncan, R. G., & Yarden, A. (2020). Students' understanding of the dynamic nature of genetics: Characterizing undergraduates' explanations for interaction between genetics and environment. *CBE Life Sciences Education*, 19(3), ar37. <https://doi.org/10.1187/cbe.19-11-0221>.

- Kozik, V., Barbusinski, K., Thomas, M., Sroda, A., Jampilek, J., Sochanik, A., Smolinski, A., & Bak, A. (2019). Taguchi method and response surface methodology in the treatment of highly contaminated tannery wastewater using commercial potassium ferrate. *Materials*, 12(22), 3784. <https://doi.org/10.3390/ma12223784>.
- Krausch, N., Barz, T., Sawatzki, A., Gruber, M., Kamel, S., Neubauer, P., & Cruz Bournazou, M. N. (2019). Monte Carlo simulations for the analysis of non-linear parameter confidence intervals in optimal experimental design. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7, 122. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00122>.
- Kumar, R. A., & Clark, D. S. (2006). High-throughput screening of biocatalytic activity: Applications in drug discovery. *Current Opinion in Chemical Biology*, 10(2), 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2006.02.033>.
- Lim, R., Martin, T. L. P., Chae, J., Kim, W. J., Ghim, C. M., & Kim, P. J. (2023). Generalized Michaelis-Menten rate law with time-varying molecular concentrations. *PLoS Computational Biology*, 19(12), e1011711. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1011711>.
- Liu, A. P., Appel, E. A., Ashby, P. D., Baker, B. M., Franco, E., Gu, L., Haynes, K., Joshi, N. S., Kloxin, A. M., Kouwer, P. H. J., Mittal, J., Morsut, L., Noireaux, V., Parekh, S., Schulman, R., Tang, S. K. Y., Valentine, M. T., Vega, S. L., Weber, W., ... Chaudhuri, O. (2022). The living interface between synthetic biology and biomaterial design. *Nature Materials*, 21(4), 390–397. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01231-3>.
- Lu, S. H., Wu, J. W., Liu, H. L., Zhao, J. H., Liu, K. T., Chuang, C. K., Lin, H. Y., Tsai, W. B., & Ho, Y. (2011). The discovery of potential acetylcholinesterase inhibitors: A

- combination of pharmacophore modeling, virtual screening, and molecular docking studies. *Journal of Biomedical Science*, 18(1), 8. <https://doi.org/10.1186/1423-0127-18-8>.
- Michaelis, L., & Menten, M. L. (1913). Die Kinetik der Invertinwirkung. *Biochemische Zeitschrift*, 49, 333–369.
- Morris, R., Black, K. A., & Stollar, E. J. (2022). Uncovering protein function: From classification to complexes. *Essays in Biochemistry*, 66(3), 255–285. <https://doi.org/10.1042/EBC20200108>.
- Ndochinwa, O. G., Wang, Q. Y., Amadi, O. C., Nwagu, T. N., Nnamchi, C. I., Okeke, E. S., & Moneke, A. N. (2024). Current status and emerging frontiers in enzyme engineering: An industrial perspective. *Heliyon*, 10(11), e32673. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32673>.
- Patiha, T., Saraswati, E., Wahyuningsih, S., Maulidan, A., Firdaus, & Masykur. (2021). Affirmation of the separate rate-law method for determining V_{max} and K_M of the Michaelis reaction. *Journal of Physics: Conference Series*, 1912(1), 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1912/1/012005>.
- Rajamanickam, M. (2024). Theory on the rate equations of Michaelis-Menten type enzyme kinetics with competitive inhibition. *PLOS ONE*, 19(7), e0302679-e0302679. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0302679>.
- Rehman, A. U., Li, M., Wu, B., Ali, Y., Rasheed, S., Shaheen, S., Liu, X., Luo, R., & Zhang, J. (2024). Role of Artificial Intelligence in Revolutionizing Drug Discovery. *Fundamental Research*, In Press. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2024.04.021>.

- Robinson, P. K. (2015). Enzymes: principles and biotechnological applications. *Essays in Biochemistry*, 59, 1–41. <https://doi.org/10.1042/bse0590001>.
- Slavin, J., & Carlson, J. (2014). Carbohydrates. *Advances in Nutrition* (Bethesda, Md.), 5(6), 760–761. <https://doi.org/10.3945/an.114.006163>.
- Smye, S. W., & Frangi, A. F. (2021). Interdisciplinary research: Shaping the healthcare of the future. *Future Healthcare Journal*, 8(2), e218–e223. <https://doi.org/10.7861/fhj.2021-0025>.
- Srinivasan, B. (2022). A guide to the Michaelis–Menten equation: Steady state and beyond. *FEBS Journal*, 289(20), 6086–6098. <https://doi.org/10.1111/febs.16124>.
- Strelow, J. M. (2017). A perspective on the kinetics of covalent and irreversible inhibition. *SLAS Discovery*, 22(1), 3–20. <https://doi.org/10.1177/1087057116671509>.
- Sukenik, S., Ren, P., & Gruebele, M. (2017). Weak protein-protein interactions in live cells are quantified by cell-volume modulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(26), 6776–6781. <https://doi.org/10.1073/pnas.1700818114>.
- Vang, J. Y., Breceda, C., Jr, Her, C., & Krishnan, V. V. (2022). Enzyme kinetics by real-time quantitative NMR (qNMR) spectroscopy with progress curve analysis. *Analytical Biochemistry*, 658, 114919. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2022.114919>.
- Waldrop, G. L. (2021). Kinetics of enzyme inhibition. In *Encyclopedia of Biological Chemistry III* (3rd ed., Vol. 3, pp. 14–20). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819460-7.00027-X>.

- White, K. A., McEntire, K. D., Buan, N. R., Robinson, L., & Barbar, E. (2022). Charting a new frontier integrating mathematical modeling in complex biological systems from molecules to ecosystems. *Integrative and Comparative Biology*, 61(6), 2255–2266. <https://doi.org/10.1093/icb/icab165>.
- Wong, M. K., Krycer, J. R., Burchfield, J. G., James, D. E., & Kuncic, Z. (2015). A generalised enzyme kinetic model for predicting the behaviour of complex biochemical systems. *FEBS Open Bio*, 5, 226–239. <https://doi.org/10.1016/j.fob.2015.03.002>.
- Yadav, J., Korzekwa, K., & Nagar, S. (2021). Numerical methods for modeling enzyme kinetics. *Methods in Molecular Biology* (Clifton, N.J.), 2342, 147–168. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1554-6_6.

MİTOKONDRIYAL İŞLEV VE OKSİDATİF DENGİ

Hatice AKKAYA¹

1. GİRİŞ

Hücresin enerji ihtiyacını karşılayan adenoziñ trifosfatın (ATP) sentezlendiğı ve oksidatif fosforilasyonun gerçekleştiğı organaller olan mitokondriler, ROS üretimi ve düzenlenmesinde kritik bir rol oynar. ROS'un aşırı birikimi oksidatif strese yol açar ve hücresele yapıların zarar görmesine neden olabilir. Hücresele sağılık üzerindeki etkilerini anlayabilmek için mitokondrilerin işlevlerini kavramak temel bir adımdır.

Elektronların elektron taşıma zincirinde (ETZ) oksidatif fosforilasyon yoluyla ATP üretimi mitokondriler tarafından gerçekleşir. Yoğun fiziksel egzersiz sırasında enerji ihtiyacı arttığından, mitokondriyal aktivite ve biyogenez artar ve bu durum hücrenin ihtiyacını karşılamada önemli bir rol oynar (Gaetana, Fasciolo, Di Meo, & Venditti, 2021; Vargas-Mendoza vb., 2021). Bir yan ürün olarak elektron taşıma zincirinde üretilen ROS, normal seviyelerde hücresele sinyal üretimini desteklerken, bu seviyenin aşımı DNA gibi hücresele bileşenlere zarar veren oksidatif strese neden olur. Bu sırada gelişmiş antioksidan mekanizmaları olan mitokondiler, hücresele homeostazı sağılar ve hastalıkların ilerlemesini engeller (Bryan, Allen, & Spitz, 2016; Afzal vd., 2023). Mitokondriler, apoptoz, bağıışıklık yanıtları ve kalsiyum dengesi gibi hücresele işlevlerde de rol aldığından

¹ Doç. Dr., Sağılık Bilimleri Üniversitesi, Hamidiye Eczacılık Fakültesi, hatice.akkaya@sbu.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7276-6919.

hücrel sağılık ve hastalık tedavileri açısından büyük önem taşırlar.

2. MİTOKONDRIYAL YAPININ BİYOLOJİK ROLÜ

ETZ ve oksidatif fosforilasyon mitokondrilerin membran yapısı ile ilişkilidir. Mitokondrilerdeki dış zarla küçük moleküller geğış yaparken, iç zar ise ETZ proteinlerini barındıran geçirimsiz bir yapıya sahip olduğı iki zarla çevrilidir. İç zardaki geniş kıvrımlı yapılar olan kristalar, ETZ'nin etkinliğini artırır ve protonlar ATP sentaz enzimi aracılığıyla matrikse geri dönerken ATP sentezlenir (Fontanesi, 2015; Nolfi-Donagan, Braganza, & Shiva, 2020).

ETZ, mitokondri matriksinden zarlar arası boşluğa proton pompalanmasını sağılayan dört temel protein kompleksinden oluşur (Heales, Gegg, & Clark, 2002; Braun, 2020). ATP sentaz (FoF₁ kompleksi), proton gradyanını kullanarak ADP ve inorganik fosfatı birleştirerek ATP'ye dönüştürür, bu mekanizma hücrel süreçler için elzemdir. (Jonckheere, Smeitink, & Rodenburg, 2012). Mitokondri, dinamik bir yapıya sahip olan organellerdir ve biçimleri değışebilir. Füzyon ve fisyon süreçleri ile mitokondriyal yapıda işlev değışiklikleri olabillir ve bu durum hücrel metabolizmayı düzenler (Fontanesi, 2015). Mitokondriyal fonksiyonları düzenleyen bu süreçler, organellerin değışen metabolik koşullara adaptasyonunu ve oksidatif fosforilasyon verimliliğini etkiler (Rossmann, Dubois, Agarwal, & Zon, 2021). Mitokondriyal işlev bozuklukları, enerji üretiminde aksamalara neden olur bu nedenle hücrel sağılığın korunması için mitokondriyal sağılık önemlidir.

3. ROS VE MİTOKONDİRİ

ETZ'deki ROS üretimi ve mitokondriyal antioksidan savunma mekanizmalarının koordinasyonu, hücrel dengein korunması için kritiktir. Hücrel solunum sıarsında, elektron taşıma zinciri, süperoksit ve hidrojen peroksit gibi reaktif oksijen bileşiklerinin başlıca kaynağı olarak işlev görür (Giorgi vb., 2018; Di Meo, Reed, Venditti, & Victor, 2016). Aşırı ROS üretimi, oksidatif strese ve bu da hücrel işlev bozukluklarına ve hastalıklara yol açabilir, ancak ROS'daki özellikle H₂O₂ seviyesindeki kontrollü artışlar, hücrel sinyal iletiminde önemli bir rol oynar (Ryan & Mailloux, 2020). Mitokondri, hücrel sağlığı koruyabilmek için süperoksit dismutaz ve katalaz gibi antioksidan enzimlerle ROS'u dengeler, nötralize eder (Palma vb., 2020). Aşırı ROS üretimi ile antioksidan savunma mekanizmaları arasındaki dengein bozulması, hücrenin savunmasız hale gelmesine neden olur ve bu durum terapötik yaklaşımlar geliştirmek için kritik bir öneme sahiptir (Carlos, Carvajal, & Carvajal, 2019). Hücrel sinyalizasyon için gerekli olan bu denge, hücrel sağlığı bozacak etkilerden korunmasını da sağlar.

4. HÜCRESEL OKSİDATİF STRES

Özellikle bağışıklık sisteminin yanlış bir şekilde vücuda saldırdığı ve buna bağlı olarak oksidatif stresin meydana geldiği psoriatik artrit gibi hastalıklarda, mitokondriyal DNA (mtDNA) hasarı tetiklenir (Materah et al., 2023). MtDNA hasarının yol açtığı mitokondriyal fonksiyon bozukluğu, ROS üretimini artırarak kapanmış bir döngü oluşturur ve her yeni hasar daha fazla ROS üretir. Bu durum diyabetik böbrek hastalığı gibi rahatsızlıklara yol açar (Zhao, Zhong, Wang, & Yan, 2024). Proteinlerin ROS etkisiyle modifiye olması, fonksiyonel kayıplara yol açarak mitokondriyal disfonksiyonu daha da kötüleştirir (Guo, Sun, Chen, & Zhang, 2013). Lipit

peroksidasyonunun membran üzerindeki etkisi, mitokondriyal proteinlerin enerji metabolizmasına katkısını daha da karmaşık hale getirir (Ayala, Muñoz, & Argüelles, 2014). Oksidatif hasarın bu çift yönlü etkisi, hücrel yanıtı modüle ederek bazı durumlarda koruyucu faydalar sağlar.

5. MİTOKONDRIYAL DİSFONKSİYONUN PATOLOJİSİ

Alzheimer ve Parkinson hastalıklarında mitokondriyal fonksiyon bozukluğu nöronal dejenerasyonu hızlandırır (Hroudová, Singh, & Fišar, 2014). Mitokondriyal disfonksiyon, kardiyovasküler hastalıkların ilerlemesini hızlandırarak, oksidatif stresin birikmesine ve kalp fonksiyonlarının bozulmasına neden olarak komorbidite riskini artırır (Huang & Zhou, 2023). Diyabet gibi metabolik bozukluklarda, mitokondriyal disfonksiyon insülin duyarlılığı ve enerji dengesi üzerinde kritik bir rol oynar. (Bhatti, Bhatti, & Reddy, 2017). Mitokondriyal disfonksiyon kanser gelişiminde metabolik yeniden programlamayı etkileyerek tümör progresyonunu hızlandıran bir ortam yaratır (Faubert, Solmonson, & DeBerardinis, 2020). Mitokondri sağlığına odaklanmak önemli bir tedavi yaklaşımı olmakla birlikte, mitokondriyal disfonksiyonun karmaşıklığı mitokondri sağlığını hedeflemenin önemini vurgular (Clemente-Suárez, Martín-Rodríguez, Yáñez-Sepúlveda, & Tornero-Aguilera, 2023).

6. MİTOKONDRIYAL SAĞLIK VE YAŞLANMA

Yaşlanma sürecinde mitokondriyal disfonksiyon, hücrel enerji üretimini engelleyerek hücrel fonksiyonun hızla düşmesine yol açar (Chistiakov, Sobenin, Revin, Orekhov, & Bobryshev, 2014). Aşırı reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimi mitokondriyal DNA ve proteinleri hedef alarak disfonksiyonun

ilerlemesine ve hücrel sağığın bozulmasına neden olur (Indumathi et al., 2024). Yaşlanmayı hızlandıran etkilerin önlenmesi, hasar gören mitokondrilerin etkili mitofaji yoluyla temizlenmesine bağıdır (Wang vb., 2023). Yaşla ilişkili mitokondriyal bozulmaların tedavisinde kullanılan stratejiler, mitokondriyal disfonksiyonu hedefleyerek farklı dokularda etkili sonuçlar elde edilmesini sağılar (Zong vb., 2024). Yaşlanmanın çok farklı yönü olduğundan yaşam süresini uzatmak için çok disiplinli bir müdahale stratejisi gereklidir (Tosato, Zamboni, Ferrini, & Cesari, 2007).

7. MİTOKONDİRİ VE OKSİDATİF STRES TEDAVİLERİ

Mitokondriyal fonksiyonun korunması ve oksidatif stresin azaltılması, fiziksel aktivite, diyet modifikasyonları, mitokondriyal biyogenez stimülatörleri yaşlanma ve kronik hastalıklarla mücadelede önemli stratejilerdir (Murray, Darvish, Coppock, Seals, & Rossman, 2023). Yenilikçi nanozimler, antioksidan enzimleri gibi ROS'u etkili bir biçimde temizler ve ilişkili hastalıkların hafifletilmesinde etkili bir çözüm sunar. (Liang, Tian, & Wang, 2022). Mitokondriyal biyogenezi artıran resveratrol ve metformin, hücrel enerji üretimini güçlendirir ve oksidatif stresi azaltmaya yardımcı olur (Li et al., 2016). Egzersiz, kas fonksiyonunun korunması ve sarkopeninin engellenmesi açısından mitokondriyal biyogenezi teşvik eder (Alizadeh Pahlavani, Laher, Knechtel, & Zouhal, 2022). Egzersiz, kas sağığını korur ve sarkopeniyi engellenmesi açısından mitokondriyal biyogenezi destekler (Gregory, Shilovsky, Sorokina, & Akhayev, 2024). Diyetle yapılan değışiklikler, uzun ömürlülüğü teşvik eder ve mitokondriyal sağığı korur (Hu, 2024). Yaşlanma sürecindeki bireysel farklılıkları yöneten bu stratejiler, kişiye özel tıbbi yaklaşımlarla değılendirilmelidir

8. MİTOKONDİRİ ARAŞTIRMALARINDA İLERİ TEKNOLOJİLER

Sentetik biyoloji ve genetik mühendisliğinin birleşmesi, sağlık sorunlarının yönetiminde yardımcı olabilir (Cable vb., 2021). Genetik profil odaklı tedaviler, kişiye özel tedavi yöntemlerini belirler (Bottani vb, 2020). Yeni mitokondri üretimi, hasar görmüş mitokondrilerin temizlenmesi gibi biyolojik süreçler, sağlığı iyileştirmek için önemlidir. Ayrıca egzersiz de bu süreci destekler. (Rodríguez-Córdoba, Agreda Soto, Castellanos Garzón, & Pustovrh-Ramos, 2025). Ayrıca, virüslerin genetik mühendislik yoluyla tedavi amacıyla kullanılması, tedavi yaklaşımlarını daha etkili hale getirerek bu alanda avantajlar sağlar (Katz, Fagnoli, Williams, & Bridges, 2013). Bu ilerlemelere rağmen, mitokondriyal hastalıklar için, yeni yaklaşımların geliştirilmesi gerekmektedir.

9. GENEL DEĞERLENDİRME

Mitokondriyal işlev bozuklukları, oksidatif hasarı tetikleyerek ROS birikimine yol açar ve hücresel dengeyi bozar. Oksidatif stres ve mitokondriyal disfonksiyon arasındaki dengesizlik, nörolojik hastalıklar, metabolik problemler ve göz hastalıkları gibi pek çok hastalığa zemin hazırlar, bu nedenle hedef odaklı tedavi stratejilerine ihtiyaç artar.

Alzheimer gibi durumlarda mitokondriyal disfonksiyon, oksidatif stres ile enerji yetersizlikleri bilişsel gerilemeye, hafıza kaybına neden olur (Johri & Beal, 2012). Bel ve omurga bölgesindeki yaralanmalarda aşırı ROS üretimi, mitokondriyal fonksiyonun onarılmasıyla azaltılabilir (Yin, Wan, Gong, & Yin, 2024). Görsel bilgiyi beyne ulaştıran retina içindeki ganglion hücreleri mitokondriyal disfonksiyona karşı hassastır. Mitokondriyal işlev bozukluğu, yüksek enerji ihtiyacı duyan bu hücrelerde görme kaybı riskini belirleyen önemli bir faktördür

(Yang et al., 2024). Antioksidan tedaviler ve enerji üretiminde aksama yaşayan hücrelerin tedavisinde kullanılan mitokondriyal transplantasyon gibi stratejiler, hücresel sağlığı artırmak için büyük bir umut vaat etmektedir (Liu, Sun, Qi, Cao, & Ding, 2022; Asgari et al., 2024). Mitokondrilerin düzgün çalışmaması ve metabolik bozukluklar üzerine yürütülen çalışmalar, redoks dengesini düzenleyerek hastalık ilerlemesini yavaşlatabilir ve çeşitli hastalıkların daha kontrollü bir şekilde yönetilmesini sağlar (Bhatti, Bhatti, & Reddy, 2017). Bu bilimsel bulguların klinik uygulamalara dönüştürülmesi hala büyük zorluklar içermektedir, bu da sürekli araştırma gerekliliğini göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Afzal, S., Abdul Manap, A. S., Attiq, A., Albokhadaim, I., Kandeel, M., & Alhojaily, S. M. (2023). From imbalance to impairment: The central role of reactive oxygen species in oxidative stress-induced disorders and therapeutic exploration. *Frontiers in Pharmacology*, 14, 1269581. <https://doi.org/10.3389/fphar.2023.1269581>
- Alizadeh Pahlavani, H., Laher, I., Knechtle, B., & Zouhal, H. (2022). Exercise and mitochondrial mechanisms in patients with sarcopenia. *Frontiers in Physiology*, 13, 1040381. <https://doi.org/10.3389/fphys.2022.1040381>.
- Asgari, R., Zandi Mehran, Y., Weber, H. M., Weber, M., Golestanha, S. A., Hosseini Kazerouni, S. M., Panahi, F., Mohammadi, P., & Mansouri, K. (2024). Management of oxidative stress for cell therapy through combinational approaches of stem cells, antioxidants, and photobiomodulation. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 196, 106715. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2024.106715>.
- Ayala, A., Muñoz, M. F., & Argüelles, S. (2014). Lipid peroxidation: Production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2014, 360438. <https://doi.org/10.1155/2014/360438>.
- Bhatti, J. S., Bhatti, G. K., & Reddy, P. H. (2017). Mitochondrial dysfunction and oxidative stress in metabolic disorders - A step towards mitochondria based therapeutic strategies. *Biochimica et Biophysica Acta: Molecular Basis of Disease*, 1863(5), 1066–1077. <https://doi.org/10.1016/j.bbadis.2016.11.010>.

- Bhatti, J. S., Bhatti, G. K., & Reddy, P. H. (2017). Mitochondrial dysfunction and oxidative stress in metabolic disorders — A step towards mitochondria-based therapeutic strategies. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Basis of Disease*, 1863(5), 1066-1077. <https://doi.org/10.1016/j.bbadis.2016.11.010>
- Bottani, E., Lamperti, C., Prigione, A., Tiranti, V., Persico, N., & Persico, N., & Brunetti, D. (2020). Therapeutic approaches to treat mitochondrial diseases: "One-size-fits-all" and "precision medicine" strategies. *Pharmaceutics*, 12(11), 1083. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12111083>.
- Braun, H. P. (2020). The oxidative phosphorylation system of the mitochondria in plants. *Mitochondrion*, 53, 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.mito.2020.04.007>
- Bryan, G. A., Allen, B. G., & Spitz, D. R. (2016). Physiologic and pathologic functions of mitochondrial ROS. In *Mitochondria in health and disease* (pp. 111-130). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3612-0_6
- Cable, J., Leonard, J. N., Lu, T. K., Xie, Z., Chang, M. W., Fernández, L. Á., ... Chen, W. C. W. (2021). Synthetic biology: At the crossroads of genetic engineering and human therapeutics—a Keystone Symposia report. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1506(1), 98–117. <https://doi.org/10.1111/nyas.14710>.
- Carlos, C., Carvajal, C., & Carvajal, C. (2019). Especies reactivas del oxígeno: Formación, función y estrés oxidativo. *Revista de Biología y Medicina*, 36(1), 91-100.
- Chistiakov, D. A., Sobenin, I. A., Revin, V. V., Orekhov, A. N., & Bobryshev, Y. V. (2014). Mitochondrial aging and age-related dysfunction of mitochondria. *BioMed Research*

- International, 2014, 238463.
<https://doi.org/10.1155/2014/238463>.
- Clemente-Suárez, V. J., Martín-Rodríguez, A., Yáñez-Sepúlveda, R., & Tornero-Aguilera, J. F. (2023). Mitochondrial transfer as a novel therapeutic approach in disease diagnosis and treatment. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(10), 8848.
<https://doi.org/10.3390/ijms24108848>.
- Di Meo, S., Reed, T. T., Venditti, P., & Victor, V. M. (2016). Role of ROS and RNS sources in physiological and pathological conditions. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2016, 1245049.
<https://doi.org/10.1155/2016/1245049>.
- Faubert, B., Solmonson, A., & DeBerardinis, R. J. (2020). Metabolic reprogramming and cancer progression. *Science*, 368(6487), eaaw5473.
<https://doi.org/10.1126/science.aaw5473>.
- Fontanesi, F. (2015). Mitochondria: Structure and role in respiration (pp. 1–13).
<https://doi.org/10.1002/9780470015902.A0001380.pub2>
- Fontanesi, F. (2015). Mitochondria: Structure and role in respiration. In *Mitochondria* (pp. 1-13).
<https://doi.org/10.1002/9780470015902.A0001380.PUB2>.
- Gaetana, N., Gianluca, F., Di Meo, S., & Venditti, P. (2021). Mitochondrial redox biology: Reactive species production and antioxidant defences. In *Mitochondria: New insights into structure, function, and regulation* (pp. 105-125). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821562-3.00053-8>

- Giorgi, C., Marchi, S., Simoes, I. C. M., Ren, Z., Morciano, G., Perrone, M., Patalas-Krawczyk, P., Borchard, S., Jędrak, P., Pierzynowska, K., Szymański, J., Wang, D. Q., Portincasa, P., Węgrzyn, G., Zischka, H., Dobrzyn, P., Bonora, M., Duszyński, J., Rimessi, A., Karkucinska-Wieckowska, A., ... Wieckowski, M. R. (2018). Mitochondria and Reactive Oxygen Species in Aging and Age-Related Diseases. *International Review of Cell and Molecular Biology*, 340, 209–344. <https://doi.org/10.1016/bs.iremb.2018.05.006>.
- Gregory, A., Shilovsky, E. B., Sorokina, D. N., & Akhaye, N. (2024). Anti-Aging Medicine: Mitochondrial-Directed Antioxidants and Physical Activity. *Uspekhi Sovremennoĭ Biologii*, 144(2), 155–164. <https://doi.org/10.31857/s0042132424020035>.
- Guo, C., Sun, L., Chen, X., & Zhang, D. (2013). Oxidative stress, mitochondrial damage and neurodegenerative diseases. *Neural Regeneration Research*, 8(21), 2003–2014. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-5374.2013.21.009>.
- Heales, S., Gegg, M. E., & Clark, J. B. (2002). Oxidative phosphorylation: Structure, function, and intermediary metabolism. *International Review of Neurobiology*, 53, 25–56. [https://doi.org/10.1016/S0074-7742\(02\)53003-8](https://doi.org/10.1016/S0074-7742(02)53003-8)
- Hroudová, J., Singh, N., & Fišar, Z. (2014). Mitochondrial dysfunctions in neurodegenerative diseases: Relevance to Alzheimer's disease. *BioMed Research International*, 2014, 175062. <https://doi.org/10.1155/2014/175062>.
- Hu, F. B. (2024). Diet strategies for promoting healthy aging and longevity: An epidemiological perspective. *Journal of Internal Medicine*, 295(4), 508–531. <https://doi.org/10.1111/joim.13728>.

- Huang, Y., & Zhou, B. (2023). Mitochondrial dysfunction in cardiac diseases and therapeutic strategies. *Biomedicines*, 11(5), 1500. <https://doi.org/10.3390/biomedicines11051500>.
- Indumathi, S., Somasundaram, J., Samatha, M., Jain, N., Jourde-Chiche, S., Pathak, S., Banerjee, A., Rawat, S., Sharma, N., & Duttaroy, A. K. (2024). Mitochondrial dysfunction and its association with age-related disorders. *Frontiers in Physiology*, 15, 1384966. <https://doi.org/10.3389/fphys.2024.1384966>.
- Johri, A., & Beal, M. F. (2012). Mitochondrial dysfunction in neurodegenerative diseases. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 342(3), 619-630. <https://doi.org/10.1124/jpet.112.192138>.
- Jonckheere, A. I., Smeitink, J. A., & Rodenburg, R. J. (2012). Mitochondrial ATP synthase: architecture, function and pathology. *Journal of Inherited Metabolic Disease*, 35(2), 211–225. <https://doi.org/10.1007/s10545-011-9382-9>
- Katz, M. G., Fargnoli, A. S., Williams, R. D., & Bridges, C. R. (2013). Gene therapy delivery systems for enhancing viral and nonviral vectors for cardiac diseases: Current concepts and future applications. *Human Gene Therapy*, 24(11), 914–927. <https://doi.org/10.1089/hum.2013.2517>.
- Li, A., Zhang, S., Li, J., Liu, K., Huang, F., & Liu, B. (2016). Metformin and resveratrol inhibit Drp1-mediated mitochondrial fission and prevent ER stress-associated NLRP3 inflammasome activation in the adipose tissue of diabetic mice. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 434, 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.mce.2016.06.008>.
- Liang, S., Tian, X., & Wang, C. (2022). Nanozymes in the treatment of diseases caused by excessive reactive oxygen

- species. *Journal of Inflammation Research*, 15, 6307–6328. <https://doi.org/10.2147/JIR.S383239>.
- Liu, Z., Sun, Y., Qi, Z., Cao, L., & Ding, S. (2022). Mitochondrial transfer/transplantation: An emerging therapeutic approach for multiple diseases. *Cell & Bioscience*, 12(1), 66. <https://doi.org/10.1186/s13578-022-00805-7>.
- Materah, M., Salem, M., Alwehaidah, A., Manhel, A., Alsabbagh, G., & Al-Kafaji, G. (2023). Comprehensive analysis of mitochondrial DNA variants, mitochondrial DNA copy number, and oxidative damage in psoriatic arthritis. *Biomedical Reports*, 19, Article 1667. <https://doi.org/10.3892/br.2023.1667>.
- Murray, K., Darvish, S., Coppock, E. M., Seals, D. R., & Rossman, M. J. (2023). Chronic mitochondria antioxidant treatment in older adults alters the circulating milieu to improve endothelial cell function and mitochondrial oxidative stress. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, 325(1), H187-H194. <https://doi.org/10.1152/ajpheart.00270.2023>.
- Nolfi-Donagan, D., Braganza, A., & Shiva, S. (2020). Mitochondrial electron transport chain: Oxidative phosphorylation, oxidant production, and methods of measurement. *Redox Biology*, 37, 101674. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2020.101674>
- Palma, F. R., He, C., Danes, J. M., Paviani, V., Coelho, D. R., Gantner, B. N., & Bonini, M. G. (2020). Mitochondrial superoxide dismutase: What the established, the intriguing, and the novel reveal about a key cellular redox switch. *Antioxidants & Redox Signaling*, 32(10), 701–714. <https://doi.org/10.1089/ars.2019.7962>.

- Rodríguez-Córdoba, K. M., Agreda Soto, S., Castellanos Garzón, J. A., & Pustovrh-Ramos, M. C. (2025). Mitochondrial dynamics, biogenesis, mitophagy and oxidative stress in gestational obesity: A review. *Endocrine and Metabolic Science*, 17, 100205. <https://doi.org/10.1016/j.endmts.2024.100205>.
- Rossmann, M. P., Dubois, S. M., Agarwal, S., & Zon, L. I. (2021). Mitochondrial function in development and disease. *Disease Models & Mechanisms*, 14(6), dmm048912. <https://doi.org/10.1242/dmm.048912>.
- Ryan, J., & Mailloux, R. J. (2020). An update on mitochondrial reactive oxygen species production. *Antioxidants*, 9(6), 472. <https://doi.org/10.3390/antiox9060472>.
- Tosato, M., Zamboni, V., Ferrini, A., & Cesari, M. (2007). The aging process and potential interventions to extend life expectancy. *Clinical Interventions in Aging*, 2(3), 401–412.
- Vargas-Mendoza, N., Angeles-Valencia, M., Morales-González, Á., Madrigal-Santillán, E., Morales-Martínez, M., Madrigal-Bujaidar, E., Álvarez-González, I., Gutiérrez-Salinas, J., Esquivel-Chirino, C., Chamorro-Cevallos, G., Cristóbal-Luna, J. M., & Morales-González, J. A. (2021). Oxidative stress, mitochondrial function, and adaptation to exercise: New perspectives in nutrition. *Life*, 11(11), 1269. <https://doi.org/10.3390/LIFE11111269>
- Wang, S., Long, H., Hou, L., Feng, B., Ma, Z., Wu, Y., Zeng, Y., Cai, J., Zhang, D. W., & Zhao, G. (2023). The mitophagy pathway and its implications in human diseases. *Signal Transduction and Targeted Therapy*, 8(1), 304. <https://doi.org/10.1038/s41392-023-01503-7>.

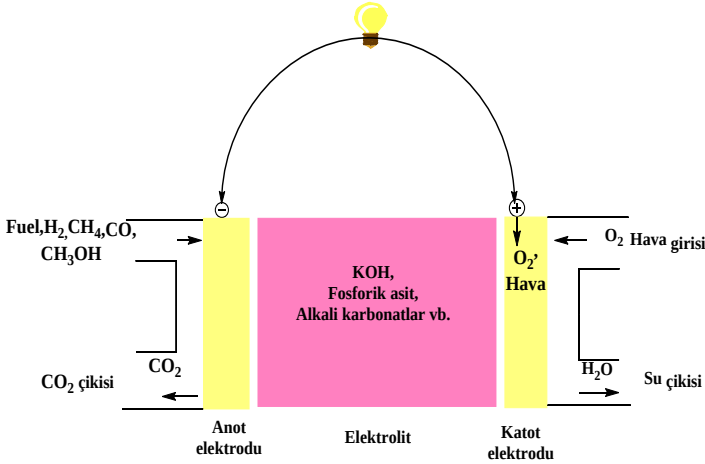
- Yang, T. H., Kang, E. Y., Lin, P. H., Yu, B. B., Wang, J. H., Chen, V., & Wang, N. K. (2024). Mitochondria in retinal ganglion cells: Unraveling the metabolic nexus and oxidative stress. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(16), 8626. <https://doi.org/10.3390/ijms25168626>.
- Yin, Z., Wan, B., Gong, G., & Yin, J. (2024). ROS: Executioner of regulating cell death in spinal cord injury. *Frontiers in Immunology*, 15, 1330678. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2024.1330678>.
- Zhao, D. M., Zhong, R., Wang, X. T., & Yan, Z. H. (2024). Mitochondrial dysfunction in diabetic nephropathy: Insights and therapeutic avenues from traditional Chinese medicine. *Frontiers in Endocrinology*, 15, 1429420. <https://doi.org/10.3389/fendo.2024.1429420>.
- Zong, Y., Li, H., Liao, P., Chen, L., Pan, Y., Zheng, Y., Zhang, C., Liu, D., Zheng, M., & Gao, J. (2024). Mitochondrial dysfunction: mechanisms and advances in therapy. *Signal transduction and targeted therapy*, 9(1), 124. <https://doi.org/10.1038/s41392-024-01839-8>.

YAKIT PİLLERİ: ELEKTROLİT TİPLERİNE GÖRE SINIFLANDIRMA VE LİTERATÜR ÖZETİ

Hatice ÇALIŞ KARATEKİN¹

1. GİRİŞ

Bir yakıt hücresi, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektro-kimyasal bir enerji cihazıdır. Şekil 1, genel bir yakıt hücresinin şematik görüntüsüdür.



Şekil 1. Genel Yakıt Hücresi

Bir yakıt hücresi genellikle şu şekilde çalışır: Elektronlar, anotta yakıtın oksidasyonu ile serbest bırakılır, protonlar (veya iyonlar) bir elektrolit tabakasından geçer ve elektronlar, katottaki

¹ Dr. Öğr. Üyesi Hatice ÇALIŞ KARATEKİN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Muradiye Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Van/Türkiye, haticekaratekin@yyu.edu.tr, ORCID: 0000-0003-4193-9666.

oksidanın indirgenmesi için kullanılır. İstenen çıktı, mümkün olan en büyük elektron akışını en yüksek elektriksel potansiyel üzerinden sağlamak ve elde etmektir. Diğer oksidanlar, yüksek verimliliğin kritik olduğu durumlarda kullanılsa da, atmosferde bol miktarda bulunan oksijen standart oksidan olarak kullanılır. Yakıt hücreleri tipik olarak hidrojen, karbon monoksit veya hidrokarbon yakıtları (örneğin metan, metanol) kullanır. Hidrojen ve karbon monoksit yakıtları, katalitik olarak işlenmiş hidrokarbonlardan elde edilebilir. İşlenmiş amonyaktan elde edilen hidrojen de yakıt olarak kullanılmaktadır.

Tablo 1. Yakıt Pillerinde Anot ve Katotta Gerçekleşen Reaksiyonlar

Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot reaksiyonu
PDMYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$
FAYP	$H_{2(g)} \rightarrow 2H_{suda}^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H_{suda}^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_{(s)}$
AYP	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 4OH^-$
EKYP	$2H_2 + 2CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-$	$2CO_2 + O_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$
KOYP	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Yakıt hücreleri, büyük elektrik santralleri, sabit elektrik üretimi, araç tahriki ve taşınabilir güç gibi çok sayıda potansiyel uygulama için çok yönlü enerji dönüştürme cihazlarıdır. Genel olarak, PDMYP, FAYP, KOYP ve EKYP ticari kullanıma yönelik en fazla ilgi çeken yakıt hücresi teknolojisi türleridir. Yakıt hücrelerinin avantajları hem çevresel hem de ekonomik açıdan büyüktür. Çoğu yakıt hücresi sistemi, yakıtın daha düşük ısı değerine dayalı olarak %40 ila %60 arasında yüksek verimlilikle elektrik enerjisi üretir. Yakıtın dönüşüm verimliliği, içten yanmalı motorlar ve gaz türbinleri gibi jeneratörlere kıyasla

daha yüksektir. Bu verimlilik avantajı, özellikle daha küçük ölçeklerde daha belirgindir çünkü yakıt hücrelerinin verimliliği neredeyse boyutla sabittir. Ayrıca, eriyik karbonat ve katı oksit yakıt hücreleri gibi yüksek sıcaklık yakıt hücreleri, gaz türbinleriyle birleştirilebilir, böylece büyük birleşik güç santrallerinin verimliliğini aşarak, NO_x, SO_x, CO_x gibi emisyon seviyelerini çok daha düşük tutabilirler. Hidrojen yakıt hücresi araçlarında, elektro-kimyasal reaksiyonların tek yan ürünü ısı ve sudur. Eğer hidrojen, hidrokarbonların reformasyonu veya fosil yakıtlarla çalışan elektrolizörler kullanılarak üretilirse, yakıt hücresi motorlarının üstün enerji verimliliği (içten yanmalı motorlardan yaklaşık 2 kat daha fazla) karbondioksit emisyonlarını azaltmaya yardımcı olur. Eğer hidrojen, yenilenebilir kaynaklarla (güneş-termal, rüzgar vb.) veya nükleer enerji ile üretilirse, emisyonlar sıfıra indirilebilir. Bir hidrojen yakıt hücresi aracındaki elektro-kimyasal reaksiyonların tek yan ürünleri ısı ve sudur. Yakıt hücreleri, son zamanlarda bataryalarla çalışan taşınabilir uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılabilir; bu, birkaç yüz watt gerektiren taşınabilir güç aletlerinden, birkaç watt güç gerektiren cep telefonlarına kadar geniş bir yelpazeyi kapsar. Yakıt hücrelerinin bataryalarla karşılaştırıldığında önemli avantajlarından biri, sistemin güç üretimi ve enerji depolama bileşenlerinin ayrılmasıdır. Belirli bir uygulama için daha fazla güç gerekiyorsa, daha büyük bir hücre alanına sahip bir modül kullanılır. Daha fazla enerji gerektiğinde ise, sisteme daha fazla yakıt depolama sağlanır. Taşınabilir yakıt hücrelerinin şarj edilebilir bataryalara göre büyük avantajlarından biri, şarj edilmeden veya kesintiye uğramadan daha uzun süre çalışabilmeleridir. Bataryaların aksine, bu yakıt hücreleri, hidrojen veya sıvı metanol ile anında yakıt ikmali yaparak çalışma süresini uzatabilir. Ayrıca, bataryalar toksik maddeler içerir ve düzgün bir şekilde atılmaları gerekir.

1.1.Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt hücreleri, tipik olarak hidrojen ve oksijeni birleştirerek su, ısı ve elektrik enerjisi üreten bir elektrokimyasal reaksiyon yoluyla elektrik üreten yenilikçi enerji dönüşüm cihazlarıdır. Geleneksel yanma tabanlı teknolojilerin aksine, yakıt hücreleri sessiz çalışır ve yalnızca su buharı yayar, bu da onları sürdürülebilir enerji çözümlerinin temel taşı konumuna getirir. Çekirdek bileşenleri - bir anot, katot, elektrolit ve katalizör - reaksiyonu kolaylaştırır ve elektrolit türü sınıflandırmalarını ve operasyonel özelliklerini tanımlar. Aşağıda, elektrolitleri, çalışma koşulları ve uygulamaları ile ayırt edilen önemli yakıt hücresi türlerinin bir özeti verilmiştir.

Tablo 2. Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri

Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Elektriksel Verim	Yakıt/Oksitletici
AYP	Potasyum Hidroksit çözeltisi	Oda sıcaklığı-250 °C	% 60-70	H ₂ /O ₂
PDMYP	Proton iletken elektrolit membran	Oda sıcaklığı- 80 °C	% 40	%60 H ₂ /O ₂ , hava
FAYP	Sıvı fosforik asit	160-220 °C	% 55	Doğalgaz, biyogaz, H ₂ /O ₂ , hava
EKYP	Alkali karbonatlar	620-660 °C	% 65	Doğalgaz, biyogaz,kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava
KOYP	Erimiş alkali metal karışımı	800-1000 °C	% 60-65	Doğalgaz, biyogaz,kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava

Aşağıda elektrolit tiplerine göre yakıt pillerinin literatürde rapor edilen çalışmaları özetlenmiştir.

1.1.1. Alkali Yakıt Pili (AYP)

AYP'lerle ilgili literatürde rapor edilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir

Hamada ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, AYP'lerin temel çalışma prensipleri, katalizör geliştirmeleri ile

ilgili en son araştırma trendleri, sistem bileşenleri ve yığın tasarımlarına dair özet bir genel bakış sunulmuştur. Ayrıca, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit kalınlığı ve çalışma sıcaklıkları gibi farklı sistem parametrelerinin performansı nasıl etkilediğine dair bir performans analizi bölümü de yer almaktadır. Bu parametrik çalışmada, elektrolit konsantrasyonunun 1–6 mol/L arasında artırılmasının, AYP'nin maksimum güç yoğunluğunu 72,9'dan 169 W/m²'ye çıkardığı gösterilmiştir. Benzer şekilde, pil çalışma sıcaklıklarının 243–283 K arasında artırılması, maksimum güç yoğunluklarını 112'den 140 W/m²'ye çıkarmaktadır. Bu durum, özellikle elektrolitin özgül iletkenliğinin ve pilinin genel elektrokimyasal kinetiğinin iyileştirilmesine bağlanmaktadır. Ancak, elektrolit kalınlığının artması AYP performansını düşürmektedir. Elektrolit kalınlığının 1 mm'den 5 mm'ye çıkarılması durumunda maksimum güç yoğunluğu 123 W/m²'den 66 W/m²'ye düşmektedir. Bu, hidroksil iyonlarının elektrolit boyunca göç ederken karşılaştıkları iç dirençlerin artmasının bir sonucu olarak rapor edilmiştir (Hamada, Orhan, & Kannan, 2023).

Fashedemi ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Alkali yakıt pillerinde (AYP'ler) anyon değişim membranının kullanımı, AYP'leri daha esnek hale getirmiştir. Bu durum, özellikle daha avantajlı katodik oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için genellikle platin grubu metaller (PGM) dışındaki bol miktarda bulunan katalizörlerin kullanımını mümkün kılmıştır. Verimli gözenekli karbon desteklerinin varlığının, bu katalizörlerin elektroaktivitesini artırmadaki faydaları ve önemi vurgulanmıştır. Katalizör destekleri olarak kullanılan iyi bilinen karbon allotroplarının yanı sıra, bazı yeni ve yenilikçi gözenekli karbon türleri ve bunların kompozitleri ele alınmıştır. AEMF çalışma koşullarında ORR için PGM olmayan katalizörler veya destek olarak bu malzemelerin performansı, düşük maliyetli AYP tabanlı cihazların gelecekteki kullanılabilirliğine önemli bir katkı

sağlayacağı rapor edilmiştir(Fashedemi, Bello, Adebusuyi, & Bindir, 2022).

Naughton ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Akışkan elektrolit tabanlı mikroakışkan bir yakıt pili kullanılarak, AYP performansının geniş bir karbonat konsantrasyonu aralığında dirençli olabileceği gösterilmiştir. Ayrıca, karbonat oluşum hızlarının öngörülen AYP çalışma ömrü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda, performans, dayanıklılık ve maliyet arasındaki denge göz önünde bulundurularak AYP tabanlı güç kaynaklarının tasarımına katkı sağlayacağı rapor edilmiştir(Naughton, Brushett, & Kenis, 2011).

Li ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Karbon, azot ve geçiş metali öncü maddelerinden sentezlenen soy olmayan metal katalizörler (NPMC'ler), alkali yakıt pilleri (AYP) için alternatif bir katot katalizörü olarak araştırılmıştır. Katalizörün sentezi ve son işlem süreçleri, alkali elektrolitteki oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için elektrokatalitik özelliklerini geliştirmek amacıyla özelleştirilmiştir. Sonuçlar, karbon destekli etilendiamin-geçiş metali kompozit öncüsü kullanılarak hazırlanan ve ısıtma işlemi uygulanan NPMC'lerin, Pt/C katalizörüyle karşılaştırılabilir oksijen indirgeme aktivitesi gösterdiğini ortaya koymuştur. Anyon değişim membranlı (AEM) yakıt pillerinde test edilen NPMC, açık devre potansiyeli olarak 0,97 V ve 50 °C'de maksimum 177 mW cm⁻² güç yoğunluğu sergilediği rapor edilmiştir(Li, Popov, Kawahara, & Yanagi, 2011).

1.1.2. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili (PDMYP)

PDMYP'ler ilgili literatürde rapor edilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Tellez-Cruz ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Yeni iletken membranların ve morfolojisi doğrudan katalitik özelliklerini etkileyen nanopartiküllerin (NP) tasarımı kritik

öneme sahiptir. Küp, oktahedron, çift piramit, plakalar ve çokyüzlüler gibi nanopartikül morfolojileri, kataliz uygulamaları için yaygın olarak incelenmektedir. Yüksek katalitik aktiviteye yönelik son gelişmeler, nanomalzeme sentezinde kullanılan stabilizör ajanların morfoloji üzerindeki potansiyel etkisi ve nanopartikül morfolojisinde değişiklikler oluşturma kapasiteleri üzerinde yoğunlaştığı rapor edilmiştir(Tellez-Cruz, Escorihuela, Solorza-Feria, & Compañ, 2021).

Banham ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Soy olmayan metal katalizörlerin proton değişim membranlı yakıt pilleri için ticari kullanıma hazır hale gelmesini sağlayan bir tasarım geliştirmiştir. Katot katalizör katmanının (CCL) rasyonel tasarımıyla, hava altında 570 mW/cm²'lik bir pik güç elde edilmiştir. Bu, tüm gözeneklerin çapı 3 nm'den küçük olan ticari olmayan bir katalizör kullanılarak elde edilen en yüksek performanstır ve büyük katalizör gözeneklerine olan gereksinimi sorgulamaktadır. Çalışma, bu yüksek performansın endüstriyel ölçekte (50 cm² MEA) ve ticari olmayan NPMC ile sağlandığını ve elde edilen MEA'nın ticari kullanıma hazır olduğunu göstermektedir. Ayrıca, insitu elektrokimyasal analizler, bozulma mekanizmalarını anlamaya yardımcı olmuş ve bu NPMC tabanlı MEA'nın taşınabilir güç uygulamaları için ticari ürünlerde kullanılabileceği sonucuna varıldığı rapor edilmiştir(Banham et al., 2018).

Bébin ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Proton değişim membranlı yakıt pilleri (PDMYP) için Nafion®/Laponite nanokompozit membranlar incelenmiştir. Nanokompozit membranlar, Nafion® çözeltisi ile yüzeyine sülfonik asit grupları bağlı Laponite partikülleri karıştırılarak yeniden dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Kil partiküllerinin yüzey modifikasyonu plazma aktivasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, nanokompozit membranların proton iletkenliğinin, ticari Nafion® referansı ile karşılaştırılarak,

sıcaklık ve bağıl nem etkisi incelenmiştir. Nanokompozit membranın proton iletkenliğinin, tüm sıcaklık aralıklarında (20–95 °C) ticari Nafion®'dan daha yüksek olduğu ve düşük bağıl nemde daha belirgin bir fark gözlemlendiği bulunmuştur. Ardından, farklı sıcaklık seviyelerinde su içeriğinin desorpsiyon kinetiği, nanokompozit ve ticari membranlar için değerlendirilmiştir. Sonuçlar, inorganik bileşiklerin Nafion®'a eklenmesinin membranın su tutma kapasitesini artırdığını göstermiştir. Son olarak, nanokompozit membran kullanılan membran-elektrot montajının (MEA) performansı, farklı çalışma koşulları altında bir yakıt pili testi ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, nanokompozit membran kullanan MEA'nın performansının, ticari Nafion® membranına kıyasla daha iyi olduğunu ve yüksek çalışma sıcaklıklarında bu farkın daha belirgin olduğunu gösterdiği rapor edilmiştir(Bébin, Caravanier, & Galiano, 2006).

Holton ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Proton değişim membranlı yakıt pilleri (PDMYP) için anot ve katot olarak kullanılan katalizör malzemesi olan platin (Pt) ve alaşımlarının aktivite, seçicilik, stabilite ve zehirlenme direnci gibi temel özelliklerini incelemektedir. Pt'nin, yavaş reaksiyon kinetikleri, hidrojen peroksit (H₂O₂) oluşumu nedeniyle PDMYP sistemi bozulması ve metal sızması nedeniyle katalizör bozulmasını önlerken performans gereksinimlerini karşılayabilen tek element olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca, Pt'nin performansının nasıl artırılabilirliğine dair bazı yöntemlerinde tartışıldığı rapor edilmiştir(Holton & Stevenson, 2013).

1.1.3. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

FAYP'ler ilgili literatürde rapor edilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

An ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran yakıt pillerinde (HT-PDMYPFC) oksijen indirgeme elektrokatalizörlerinin

aktivitelerinin, fosforik asit (PA) elektroliti altında çalışma koşullarında kaybolmasıyla ilgili yaşanan zorluklara değinilmektedir. PtM (M = Cu, Co, Ni vb.) elektrokatalizörlerinin metal bileşenlerinin çözünmesi ve sızması, PA'ya karşı baştaki dirençlerini bozarak aktivitelerini ve dayanıklılıklarını aynı anda engelleyen ana faktörlerden biridir. Bu çalışma, 30.000 ADT döngüsünden sonra yalnızca %14.4 verim kaybı yaşayan ve tek pilde 0.8 A cm^{-2} 'de yalnızca 27 mV voltaj kaybı ile 2025'teki DOE hedefini ($<30 \text{ mV at } 0.8 \text{ A cm}^{-2}$) karşılayan, $0.90 \text{ A mg}^{-1}\text{Pt}$ yüksek kütle aktivitesine sahip son derece dayanıklı bir PtRhCu@Pt/C elektrokatalizörü rapor edilmiştir.(An et al., 2024).

Zhang ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran yakıt pillerinde (HT-PDMYPFC) elektrolit olarak kullanılan fosforik asidin (PA) oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) elektrokatalizörü üzerindeki olumsuz etkilerini kapsamlı bir şekilde açıklamak amacıyla çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanmıştır. PA'nın ticari Pt/C elektrokatalizörüne olan negatif etkisi, farklı potansiyeller ve PA konsantrasyonları altında farklı şekilde ortaya çıkmaktadır. PA eklenmesiyle birlikte, Hupd adatomlarıyla hesaplanan ECSA'nın bozulma hızı ve genliği, oksijen indirgeme reaksiyonu tarafından üretilen kinetik akım yoğunluğuna kıyasla belirgin şekilde daha küçüktür. Özellikle, kinetik olarak kontrol edilen potansiyel aralığında, PA'nın olumsuz etkisi, daha yüksek elektrot potansiyellerinde daha belirgin hale gelir ve çok daha dik bir Tafel eğimi ile birlikte gelir. Ayrıca, EIS sonuçları, fosforik asidin yüksek konsantrasyonda polifosforik aside dönüşebileceğini ve bu dönüşümün PA'nın zehirleyici etkisini artırabileceği rapor edilmiştir(Zhang, Li, Zhang, Wang, & Sun, 2024).

Verma ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Yaygın bir sol-jel tekniği kullanılarak in situ olarak 380 nm boyutunda

monodispers silika küreleri üretilmiştir. Bu silika küreleri, boşluklu çekirdek mesoporoz kabuk (HCMS) karbon kürelerinin sentezi için bir template olarak kullanılmıştır. Template'in gözeneklerinde, azoizobutyronitril ve divinilbenzen polimerizasyon yolu ile bir polimer sentezlenmiştir. Polimerin karbürleştirilmesi ve template'in çıkarılması sonucu HCMS karbon küreleri elde edilmiştir. Elde edilen HCMS karbon, mesoporoza sahip olup asidik yakıt pili uygulamaları için uniform Pt kristalit dağılımı sunmaktadır. Hazırlanan HCMS karbon, alan taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirgen elektron mikroskobu (TEM), azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (BET yüzey alanı ve BJH gözenek boyutu dağılımı analizi) ve Helium piknometri ile görünür yoğunluk ölçümleri ile incelenmiştir. Elde edilen HCMS karbon, $623 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ BET yüzey alanına sahip olup, 3.8 nm merkezli uniform bir gözenek boyutu dağılımı sergilemektedir. Bu özellik, onu yakıt pili katalizörleri için ideal bir destek malzeme yapmaktadır. Elektrokimyasal çalışmalar, HCMS karbon üzerine kimyasal olarak yerleştirilen Pt'nin korozyon direnci, hacimsel elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal yüzey alanı ve fosforik asit ortamındaki birim yakıt pili performansını gibi önemli parametreleri ortaya koymuştur. Bu parametreler, standart karbon tozu, Vulcan XC72R ve ticari bir katalizörle karşılaştırılarak HCMS karbonlarının yakıt pili uygulamaları için uygunluğu değerlendirildiği rapor edilmiştir (Verma, Choudhury, Rathour, Choudhury, & Ganesan, 2024).

He ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, fosforik asit yakıt pillerinde katodik Pt-tabanlı katalizörlerin fosfat anyonu zehirlenmesinin etkisi, H_3PO_4 'ün farklı konsantrasyonlarında oksijen indirgeme reaksiyonunun (ORR) kinetiği gözlemlenerek incelenmiştir. Fosfat anyonu zehirlenmesini azaltmak amacıyla, Pt-tabanlı Ni alaşım katalizörü sentezlenmiştir. Hem Pt hem de PtNi elektrokatalizörleri üzerinde, in situ koşullarda ayrıntılı

elektrokimyasal ve X-ışını emilim spektroskopisi (XAS) araştırmaları yapılmıştır. Sonuçlar, fosfat zehirlenmesinin PtNi/C üzerindeki etkisinin Pt/C'ye kıyasla çok daha az şiddetli olduğunu göstermektedir. $\Delta\mu$ X-ışını emilim yakın kenar spektroskopisi analizi, adsorbe olmuş fosfat anyonlarının PtNi üzerinde Pt'ye kıyasla daha yüksek potansiyelde kaldığını ve bunun su aktivasyonundan OH adsorpsiyonunu ve OH'den O'ya dönüşümü engellediğini, böylece ORR için daha fazla alan sağladığı rapor edilmiştir(He, Shyam, Nishijima, Ramaker, & Mukerjee, 2013).

1.1.4.Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

EKYP'lerle ilgili literatürde rapor edilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Antolini tarafından yürütülen çalışmada, Konvansiyonel hidrojenle çalışan ve doğrudan iç reformasyonlu (DIR) erimiş karbonat yakıt pillerinde (EKYP'ler) elektrot stabilitesinin geliştirilmesiyle ilgili temel sorunları ele almaktadır. Konvansiyonel EKYP anotlarında stabilite sorunu, Ni'ye Al veya Cr eklenerek çözülmüşken, NiO katotunun çözünmesi ve DIR-EKYP anotlarının deaktivasyonu sorunları henüz tam olarak çözülmemiştir. Bu çalışmada, sırasıyla EKYP'ler ve DIR-EKYP'lerde katot ve anot malzemelerinin kimyasal ve fizikokimyasal stabilitesindeki son gelişmeleri rapor edilmiştir(Antolini, 2011).

Kunz tarafından yürütülen çalışmada, Erimiş karbonat yakıt pili dizilerinde elektrolit taşınımını teorik ve deneysel olarak incelemiştir. Elektrolitin, elektrolitteki iyonik türlerin göçü nedeniyle, daha pozitif potansiyele sahip olan pil dizisinin ucundan daha negatif potansiyele sahip olan uca doğru hareket ettiği belirlenmiştir.Potasyum iyonlarının hareketliliği, lityum iyonlarından daha yüksek olup, bu durum pozitif ucta potasyum konsantrasyonunun tükenmesine ve negatif ucta artışa yol açmaktadır. Taşıma, manifold contalarının kullanılmasıyla, daha

küçük şönt akımlarının oluşması sağlanarak kabul edilebilir seviyelere indirilebileceği rapor edilmiştir(Kunz, 1987).

Frusteri tarafından yürütülen çalışmada, Biyoyakıt etanolün hidrojen üretiminde kullanımıyla ilgili hem içsel (IR-EKYP) hem de dolaylı iç reformasyon (IIR-EKYP) konfigürasyonlarında katalitik ve teknolojik yönleri ele almıştır. EKYP koşullarında, toplam etanol dönüşümü sağlansa bile, hidrojen üretimi, etanolün asetaldehide dehidrojenasyonu ve ardından asetaldehidin CO ve CH₄'ye ayrışması mekanizmasıyla oluşan metanı dönüştürme verimliliğine bağlıdır. Potasyum doplanmış Ni/MgO, Ni/La₂O₃ ve Rh/MgO, biyoyakıt etanolünün buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi için en umut verici katalizörler olarak bulunmuştur. Katalitik ve teknolojik değerlendirmelere dayanarak, dolaylı iç reformasyon konfigürasyonunun biyoyakıt etanol ile çalışmak için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Biyoyakıt etanolün buhar reformasyonundan elde edilen hidrojen zengin gaz ile çalışan EKYP'nin elektriksel performansı, saf hidrojenle beslenen EKYP'ye çok benzer olup, ancak akıştaki yüksek buhar içeriğinin iyi bir termal denge sağlanması için dikkatle hesaplanması gerektiği rapor edilmiştir(Frusteri & Freni, 2007).

Watanabe ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, EKYP'lerin CO zengini ve H₂ yetersiz yakıtları, örneğin gazlaştırılmış biyokütle veya gazlaştırılmış atıkları kullanabilme özelliklerini ele alınmıştır. Bu özellik, Pt katalizörü kullanılmadığı için Pt'nin CO tarafından zehirlenmesinin engellenmesi açısından önemlidir ve dünya çapında CO₂ emisyonlarını azaltma gereksinimleriyle büyük bir öneme sahiptir. CRIEPI, bu teknolojileri, özellikle doğal gaz yakıtına odaklanan bir devlet programı çerçevesinde geliştirmiştir. Ancak, son zamanlarda CRIEPI, çeşitli yakıt uygulamaları için teknolojilere odaklanmıştır. Tek piller ve diziler, çeşitli gaz bileşimleriyle test edilmiş ve yüksek CO ve yüksek yakıt

kullanım koşullarında bile stabil performans göstermiştir. Gazlaştırılmış biyokütle veya atık, H_2S , HCl , HF , NH_3 gibi birçok türde kirletici madde içerebilir. Bu kirleticilerin etkileri, tek piller için dikkate alınmış ve kabul edilebilir limitler tahmin edilmiştir(Watanabe et al., 2006).

1.1.5. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

KOYP'lerle ilgili literatürde rapor edilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Kerman ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, $Pt/YO_{1.6}Zr_{0.84}O_{1.92}/Pt$ yapısına sahip, simetrik ve serbest duran ince film mikro-katı oksit yakıt pilleri incelenmiştir. Yakıt pili güç çıkışı üzerindeki elektrolit kalınlığı ve elektrot gözenekliliği gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Optimum bir yapı ile nano-gözenekli Pt elektrotlar ve 100 nm kalınlığında $YO_{1.6}Zr_{0.84}O_{1.92}$ içeren cihazlar, 500 °C'de H_2 yakıtı ve havayı oksidan olarak kullanarak 0.968 V açık devre geriliminde 1037 $mW\ cm^{-2}$ 'lik bir tepe güç yoğunluğu sergilemiştir. On iki saatlik bir test, saf metalik elektrotlardaki mikro-yapısal değişikliklere karşı performansın son derece hassas olduğu rapor edilmiştir(Kerman, Lai, & Ramanathan, 2011).

Shim ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Katı oksit yakıt pilleri için katalizör olarak gümüş, paladyum, rutenyum ve altın gibi farklı gözenekli metal yüzeylere atomik katman kaplama yöntemiyle platin tabakalarının biriktirilmesi test edilmiştir. Oksidasyona karşı termal ve kimyasal kararlılık, X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Yakıt pili testleri, metal atomik katman kaplama platin katotları, 8% itriyumla stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) elektrolitler ve püskürtme yöntemiyle biriktirilmiş platin anotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pil performansı, akım-gerilim eğrileri ve maksimum güç yoğunluklarının farklı sıcaklıklarda

karşılaştırılmasıyla değerlendirildiği rapor edilmiştir(Shim, Jiang, Bent, & Prinz, 2010).

Uchida ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde La(Sr)CoO₃ (LSC) katot olarak kullanılmak istendiğinde, LSC ile itriyumla stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) elektroliti arasında istenmeyen katı hâl reaksiyonlarını önlemek amacıyla samaryum katkılı serya (SDC) ara tabakasının kullanımı incelenmiştir. İnce ve yoğun bir SDC ara tabakası üzerine hazırlanan gözenekli LSC katot, 800°C'de oldukça yüksek performans sergilemiştir. Performans, LSC yüzeyine nanometre boyutunda Pt katalizörlerinin disperse edilmesiyle daha da artırılmıştır. Pt–LSC katotunda, –0.05 V aşırı potansiyeldeki akım yoğunluğu, 800°C'de O₂ atmosferinde 0.6 A/cm² olarak ölçüldüğü rapor edilmiştir(Uchida, Arisaka, & Watanabe, 2000).

Kwon ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Nanoporlu anodize alüminyum oksit (AAO) şablonları üzerine mikro-katı oksit yakıt pilleri (μ -SOFC'ler), 600 nm kalınlığında AAO serbest duran bir membran, Si altlık üzerine gömülü, püskürtme ile biriktirilmiş Pt elektrotlar (katot ve anot) ve darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemiyle hazırlanmış itriyumla stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) elektrolit içeren bir pil yapısıyla üretilmiştir. Başlangıçta, AAO destekli μ -SOFC'lerin açık devre gerilimleri (OCV) 0.05 V ile 0.78 V arasında değişmiş ve bu değer idealden çok düşük kalmıştır. Bu durum, AAO şablonunun ortalama gözenek boyutuna ve YSZ elektrolit kalınlığına bağlıdır. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi, AAO membranın gözenekli yapısından kaynaklanan elektrolit tabakasındaki pinhole oluşumlarını ortaya koymuştur. Bu pinhole'ları tıkmak amacıyla, 300 nm kalınlığındaki YSZ tabakasının üzerine atomik katman biriktirme (ALD) yöntemiyle 20 nm kalınlığında bir Al₂O₃ tabakası kaplanmış ve ardından bu ara Al₂O₃ tabakası çıkarılarak 600 nm kalınlığında yeni bir YSZ

tabakası biriktirilmiştir. Bu şekilde üretilen yakıt pilleri, 500 °C’de 1.02 V OCV ve 350 mW cm⁻² maksimum güç yoğunluğu sergilediği rapor edilmiştir(Kwon et al., 2011).

2. SONUÇ

Yapılan literatür incelemeleri ve deneysel çalışmalar, farklı yakıt pili türlerinin performansını belirleyen başlıca faktörlerin elektrot ve elektrolit malzemelerinin kalitesi, çalışma sıcaklıkları, elektrolit kalınlıkları, iyon iletkenlikleri ve kullanılan katalizörlerin etkinliği olduğunu göstermektedir. Alkali yakıt pillerinde (AYP), elektrolit konsantrasyonunun ve çalışma sıcaklıklarının artırılmasının, güç yoğunluğunu önemli ölçüde iyileştirdiği, ancak elektrolit kalınlığının artmasının performansı düşürdüğü rapor edilmiştir. Ayrıca, AYP’lerde kullanılan yeni nesil katalizörlerin, özellikle platin grubu metallerin yerine geçebilecek maliyet etkin alternatiflerin keşfi, gelecekte daha ekonomik sistemlerin geliştirilmesine olanak tanıyacaktır. Proton değişim membranlı yakıt pillerinde (PDMYP), nanopartiküllerin katalitik özellikleri üzerinde yoğunlaşarak, daha yüksek proton iletkenliği ve daha düşük maliyetli katalizörler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Nafion®/Laponite nanokompozit membranların proton iletkenliği açısından üstün performans sergilemesi, bu tür membranların ticari uygulamalarda kullanılabilirliğini artırmaktadır. Fosforik asit yakıt pillerinde (FAYP), elektrokatalizörlerin dayanıklılığı ve performansı üzerinde yapılan çalışmalarda, PtM (M = Cu, Co, Ni) alaşımlarının çözünme ve sızma gibi sorunları minimize ederek uzun ömürlü çözümler sunduğu gözlemlenmiştir. Bu, yüksek sıcaklıklar altında bile uzun süreli verimliliği koruyacak yakıt pillerinin tasarımını mümkün kılmaktadır. Ayrıca, erimiş karbonat yakıt pillerinde (EKYP), biyoyakıt etanol ve doğal gaz gibi alternatif yakıtlar kullanılarak sistemlerin daha çevre dostu

hale getirilmesi sağlanabilir. Bu sistemlerin geliştirilmesi, CO₂ emisyonlarının azaltılması açısından büyük önem taşımaktadır. Katı oksit yakıt pillerinde (KOYP), elektrot malzemeleri ve elektrolit tasarımında yapılan yenilikçi değişiklikler, düşük sıcaklıklarda bile yüksek güç yoğunluğu elde edilmesine olanak tanımaktadır. Özellikle nano-gözenekli elektrotlar ve stabil elektrolitler kullanarak, yakıt pillerinin performansı önemli ölçüde artırılabilir. Bu tür gelişmeler, yakıt pillerinin daha geniş ticari uygulamalarda kullanılabilmesinin önünü açmaktadır.

Sonuç olarak, bu literatür taraması ve deneysel çalışmalar, farklı yakıt pili türlerinin performansını artırmaya yönelik yapılan yenilikçi çalışmaların büyük bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Elektrot ve elektrolit malzemelerinde yapılan iyileştirmeler, yakıt pili verimliliği, dayanıklılığı ve maliyet etkinliği açısından önemli gelişmeler sağlayacaktır. Gelecekte, daha verimli ve çevre dostu yakıt pillerinin geliştirilmesi için bu çalışmaların devam etmesi, özellikle yenilikçi katalizörler ve ileri malzeme teknolojilerinin entegrasyonu ile daha sürdürülebilir enerji çözümleri sunacaktır.

KAYNAKÇA

- An, Z., Li, H., Zhang, X., Xia, Z., Zhang, H., Chu, W., . . . Sun, G. (2024). Ultrastable and Phosphoric Acid-Resistant PtRhCu@ Pt Oxygen Reduction Electrocatalyst for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ACS Catalysis*, 14(4), 2572-2581.
- Antolini, E. (2011). The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Applied energy*, 88(12), 4274-4293.
- Banham, D., Kishimoto, T., Zhou, Y., Sato, T., Bai, K., Ozaki, J.-i., . . . Ye, S. (2018). Critical advancements in achieving high power and stable nonprecious metal catalyst-based MEAs for real-world proton exchange membrane fuel cell applications. *Science advances*, 4(3), eaar7180.
- Bébin, P., Caravanier, M., & Galiano, H. (2006). Nafion®/clay-SO₃H membrane for proton exchange membrane fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 278(1-2), 35-42.
- Fashedemi, O. O., Bello, A., Adebuseyi, T., & Bindir, S. (2022). Recent trends in carbon support for improved performance of alkaline fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 36, 101132.
- Frusteri, F., & Freni, S. (2007). Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173(1), 200-209.
- Hamada, A. T., Orhan, M. F., & Kannan, A. M. (2023). Alkaline fuel cells: status and prospects. *Energy Reports*, 9, 6396-6418.
- He, Q., Shyam, B., Nishijima, M., Ramaker, D., & Mukerjee, S. (2013). Mitigating phosphate anion poisoning of cathodic

- Pt/C catalysts in phosphoric acid fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(10), 4877-4887.
- Holton, O. T., & Stevenson, J. W. (2013). The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells. *Platinum Metals Review*, 57(4), 259-271.
- Kerman, K., Lai, B.-K., & Ramanathan, S. (2011). Pt/YO. 16ZrO. 84O1. 92/Pt thin film solid oxide fuel cells: Electrode microstructure and stability considerations. *Journal of Power Sources*, 196(5), 2608-2614.
- Kunz, H. (1987). Transport of electrolyte in molten carbonate fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 134(1), 105.
- Kwon, C. W., Son, J. W., Lee, J. H., Kim, H. M., Lee, H. W., & Kim, K. B. (2011). High-performance micro-solid oxide fuel cells fabricated on nanoporous anodic aluminum oxide templates. *Advanced Functional Materials*, 21(6), 1154-1159.
- Li, X., Popov, B. N., Kawahara, T., & Yanagi, H. (2011). Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(4), 1717-1722.
- Naughton, M. S., Brushett, F. R., & Kenis, P. J. (2011). Carbonate resilience of flowing electrolyte-based alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(4), 1762-1768.
- Shim, J. H., Jiang, X., Bent, S. F., & Prinz, F. B. (2010). Catalysts with Pt surface coating by atomic layer deposition for solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), B793.
- Tellez-Cruz, M. M., Escorihuela, J., Solorza-Feria, O., & Compañ, V. (2021). Proton exchange membrane fuel cells

(PEMFCs): Advances and challenges. *Polymers*, 13(18), 3064.

Uchida, H., Arisaka, S., & Watanabe, M. (2000). High performance electrodes for medium-temperature solid oxide fuel cells: Activation of La (Sr) CoO₃ cathode with highly dispersed Pt metal electrocatalysts. *Solid State Ionics*, 135(1-4), 347-351.

Verma, V., Choudhury, S. R., Rathour, V., Choudhury, S. R., & Ganesan, V. (2024). Hollow core mesoporous carbon spheres as catalyst support for improved platinum utilization in phosphoric acid fuel cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, 367, 113005.

Watanabe, T., Izaki, Y., Mugikura, Y., Morita, H., Yoshikawa, M., Kawase, M., . . . Asano, K. (2006). Applicability of molten carbonate fuel cells to various fuels. *Journal of Power Sources*, 160(2), 868-871.

Zhang, H., Li, H., Zhang, X., Wang, S., & Sun, G. (2024). Investigation of Phosphoric Acid Influence on the Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Supported Platinum Electrocatalyst via Rotating Disk Electrodes. *Electrochimica Acta*, 144535.

CHEMICAL CONTAMINANTS IN FOOD AND FOOD SAFETY

Muaz KÖROĞLU¹

1. INTRODUCTION

Since the food sector is a sector that directly concerns human health, the concept of safe food and quality is gaining great importance for consumers, food businesses, and governments every passing day. Food safety and food quality control system applications provide advantages for the sector by increasing domestic-foreign trade share and brand value, for consumers by accessing healthy, diverse and economical products, and for states by protecting the interests of their citizens and producers and preventing unfair competition.

The most important part of a healthy life and development is undoubtedly nutrition. Adequate and balanced nutrition provides individuals with a healthy immune system, a safe pregnancy, and a low risk of developing many chronic diseases such as diabetes and cardiovascular disease. Well-nourished children learn better and become more productive individuals. Providing nutritional needs is very important for the future of societies (WHO, 2018).

While the need for food is one of the most important reasons for humanity's life from birth to death, the supply of safe food has also been one of the basic elements that humanity has attached importance to throughout history. The fact that "do not poison your neighbour's meat" was written on Hittite

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Altınözü Tarım Bilimleri MYO, Gıda İşleme Bölümü, muazkoroglu@mku.edu.tr, ORCID: 0000-0002-7241-8401.

monuments approximately 4000 years ago shows that, just as it is today, civilizations throughout history have strived to obtain safe food with the means they had and carried out quality control studies.

Food items undergo structural changes due to many external factors as they come to our tables, either through processing or direct consumption, starting from the field/farm. These changes can also create serious health problems that will endanger human safety. Food processing technologies should aim to minimize these effects and obtain safe food. Additives, residue, contamination and lack of hygiene turn food from being a basic nutritional need into a potential threat to human safety. (Türker, 2020). According to a report published by the World Health Organization in 2015, unsafe food causes approximately 600 million cases of foodborne illness and 420,000 deaths annually. Children under the age of five account for 143,000 of these deaths.

More than 200 acute and chronic diseases, such as diarrhea and cancer, are caused by foods that contain harmful bacteria, viruses, parasites or chemicals. (Kruse, 2015). Food insecurity not only causes harm, death and the spread of infections, it also increases the need for health care, insurance, government spending on public health and other societal expenditures. (Hossain ve Xue, 2025). The Food and Agriculture Organization (FAO) reported in 2023 that diseases caused by unsafe food cause annual productivity losses equivalent to 95 billion US dollars for low- and middle-income countries.

2. CHEMICAL CONTAMINANTS IN FOOD

2.1. Metals/Metalloids

Heavy metals (Lead, Cadmium, Arsenic, Nickel, Mercury) are associated with cardiovascular, reproductive and developmental toxicity, neurotoxicity, nephrotoxicity, immunotoxicity and carcinogenicity (Thompson and Darwish, 2019). Heavy metal concentrations in the environment have increased significantly in recent years because of industrialization.

Heavy metals are generally found in nature as stable compounds in the form of sulfate, sulfur carbonate, silicate or oxide. It is observed that human activities are more effective in the spread of heavy metals into the environment than natural cycles. Heavy metals that are contaminated in the environment in various ways; can be transmitted from the environment to grains, from animals that feed on grass contaminated with metals to their milk and meat, from polluted waters to fish caught or from tools and equipment used during food production. They can also mix with industrial wastes, groundwater and drinking water, soil and air. Heavy metals are increasingly contaminating food and are becoming more common in food every day. (Türközü and Şanlıer, 2012).

2.2. (PAHs) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PAHs are compounds that are formed by the union of two or more lipophilic aromatic benzene rings and gain different physical and chemical properties depending on the number of aromatic rings in their structures. PAHs are very important pollutants due to their carcinogenic, mutagenic and toxic properties. The carcinogenic effect of PAHs increases with increasing molecular weight.

Naphthalene, Asenaftelen, Asenaften, Floren, Fenantren, Antrasen, Piren, Benzo[a]antrasen, Benzo[a]piren, Floranten, Krisen, Benzo[b]floranten, Benzo[k]floranten, are examples of PAH compounds considered as potential pollutants (Güler and Can, 2017). In industrial production areas, PAH compounds are formed due to the use of fossil fuels, tobacco smoking, volcanic eruptions and forest fires and contaminate agricultural products (grains, fruits and vegetables) by passing into the soil, air and water. The formation of PAHs in seafood is related to water pollution. Tar, oil, factory and city waste that cause water pollution contaminate fish and seafood, causing accumulation in their tissues. High amounts of PAHs are formed in meat and animal products (fish, chicken) during grilling, barbecuing, frying, charcoal cooking, and in smoking and smoking products (e.g. smoked ham) (Alver et al., 2012).

2.3. Industrial Chemicals

Persistent organic pollutants (POPs) are chemicals that can remain intact in nature for a long time, are transported over long distances, accumulate in fatty tissue, and pose a high risk to the environment and human health. As a result of their chemical properties, these chemicals, which are found not only in the places where they are produced but also in places where they are never produced or even used, are known as substances that pose a danger not only nationally but also globally. POPs are dangerous chemicals that are unintentionally produced because of traditionally produced pesticides, industrial chemicals, and industrial activities.

Polychlorinated biphenyls (PCBs), Polybrominated and polychlorinated compounds and Perfluorinated compounds (PFCs) are members of persistent organic pollutants (POPs). PCBs can accumulate in the leaves and aboveground parts of plants and food crops. They are also taken up into the bodies of

small organisms and fish. People who eat fish can be exposed to PCBs that bioaccumulate in the fish they eat. Perfluorinated chemicals are called eternal chemicals. Their long half-life (approximately 100 years) is one of the biggest reasons why these chemicals should be kept away from food and the environment. The fact that they remain in nature for years without decomposing can also be shown as a reason for contamination in many foods. In studies conducted with PFOA and PFOS, it has been determined that they accumulate in high concentrations in seafood and offal (Sungur et al., 2018). In a study conducted on chronic kidney disease patients, a correlation was found between the level of disease and the amount of PFOA/PFOS in the body (Erdal et al., 2021).

2.4. (PPCPs) Pharmaceuticals and Personal Care Products

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are a diverse group of chemicals that include all medications and nonmedical consumer chemicals such as lotions, soaps, perfumes, and sunscreens. Chemicals such as antibiotics, antimicrobials, painkillers, allergens, caffeine, etc. are just a few of the substances that make up medical drugs and personal care products (PPCPs) (EPA, 2013). PPCPs pollution has attracted attention as a newly recognized industrial chemical hazard in recent years. Medical and personal waste, activities of pharmaceutical companies, food companies and fish farms constitute the main source of PPCPs.

According to studies, many PPCPs have been found to enter water systems because they persist in wastewater treatment processes and are subsequently discharged from wastewater treatment plants to surface water or groundwater. Many parts of medical drugs are excreted from human metabolism without undergoing any change. This situation of drugs can cause serious

dangers for aquatic flora and fauna (Osma et al., 2017). Considering the problems that antibiotic-resistant microorganisms may create in the future, PPCPs reaching people through food is a dangerous problem.

2.5. Plastics

We rely on packaging materials—especially plastics—to transport and preserve food. These materials are not inert and can themselves contaminate food and drink, as many chemicals are released into food and drink from food contact materials. These are called “migrations”. Some packaging may contain chemicals such as Bisphenol A (BPA) and phthalates, which can migrate into food. These chemicals are a concern due to their hormonal effects. Many countries have restricted or banned the use of such substances in food containers (Sungur et al., 2014; Çil, 2017).

2.6. Nanoparticles

Nanoparticles found in foods are examined in two groups as inorganic (e.g., zinc oxide, titanium dioxide, iron oxide, silicon dioxide, and silver) and organic components (e.g. carbohydrates, proteins and lipids) (McClements and Xiao, 2017). While the presence of nanoparticles in foods has been proven in studies (Lim et al., 2018; Dos Santos, 2020) their negative effects on health are being investigated.

3. FOOD SAFETY

Food safety is defined as “the assurance that food will not cause harm to the consumer when prepared and eaten for its intended use.” Safe food is also a prerequisite for achieving healthy diets, increasing market access and economic development, and overall food security, defined as “access to

sufficient, safe, nutritious food to maintain a healthy and active life” (FAO, 2023).

Food-related diseases and problems have gained a different dimension with the development of technology, science and the pharmaceutical industry. Pesticide residues in foods (Musarurwa and Tavengwa, 2021), toxins (mycotoxins, phytotoxins, etc.), foods containing nano compounds (Sungur et al., 2020; Biswal and Misra 2020), and bacteria becoming resistant through animal-derived foods as a result of uncontrolled antibiotic application (Almashhadany, 2021) are important issues that we have been seeking solutions for in recent years. In addition, the contamination of food by anthropogenic chemicals in many ways is an important issue that seriously threatens human health and makes food unsafe (Costello ve Lee; 2024; Pasecnaja vd. 2022; Sungur vd. 2018;). Safe food will be produced with system approaches and competent personnel that can produce solutions to new problems regarding safe food in food processing facilities, from raw material selection to production, storage and retail sales stages. Since inspections can detect problems more when they occur, there is a need for quality control systems that will proactively prevent potential problems.

Risks that eliminate the safety of food can be divided into three main classes. (Türker, 2020):

- Physical: nuclear radiation, chimney emissions, mineral, metal, wood, plastic contamination
- Chemical: heavy metal, fuel, paint, medicine (treatment, protection, cleaning), hormones and additives
- Biological: human and animal waste, insects, microorganisms and genetically modified organisms (GMO)

The main sources of harmful compounds in foods that have the potential to pose a health hazard are the environment, input, process and packaging.

Environment: air, water and soil pollution caused by factory chimney emissions and solid and liquid waste, vehicle fuels, household waste and their transfer to food. These are generally defined as environmental contaminants.

Input: pesticide, hormone, antibiotic applications in the field/farm applications during the cultivation phase of the raw material and their transfer to the food as residues can occur. Microorganism development and mycotoxin formation due to storage conditions of the food are important. The use of unauthorized additives or excessive use of permitted ones can also be a source of health hazard in food in terms of input.

Process: Due to the deficiency and inadequacy of critical processes such as washing, sorting, pasteurization, sterilization, foreign matter and microorganism development may occur. In addition, harmful compounds such as benzopyrene and acrylamide may form during processes such as frying, grilling, and cooking.

Packaging: If the material properties are not sufficient, it may cause some compounds (such as metal, monomer, dye) to pass into the food. (Ekşi, 2018).

3.1. Food Safety Conditions

Food security is defined as individuals' ability to access the food they need in social, physical and economic terms to always lead a healthy and active life. Within the framework of this definition, food security is addressed in three aspects. These aspects are evaluated as food availability, access to food and food safety and quality (Karabal, 2019; Dağdur ve Olhan, 2015).

The first condition of food security is the availability of food. The availability of food means that there is always enough food for all people. Every country must meet the food needs of its citizens adequately and continuously. Realistic policies should be created in this regard. According to reports by the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), the world population is constantly increasing, but it is stated that there will be serious problems in the coming years in providing animal and agricultural products to feed people. According to the Food and Agriculture Organization, more than 820 million people were reported to be hungry in 2018 (Koca ve Somuncu, 2021). The availability of sufficient food is the most important term for food security. Unless food availability is ensured, food security cannot be discussed even if other terms are met.

Food accessibility consists of three different concepts: affordability, distribution and preferences. According to the definition made at the World Food Summit held by the United Nations in 2015, accessibility was explained as "the situation where food is always accessible physically, socially and economically" (Dağdur, 2017). Considering the moderate food insecurity and hunger in the world, it is estimated that over 2 billion people do not have access to safe, nutritious and sufficient food.

The quality of food can be defined as the physical, hygienic, toxicological, technical and sensory expectations of food. According to this definition, food safety is a subject that is directly related to the quality of food. For adequate and balanced nutrition, foods must have sufficient nutrients (vitamins, minerals, amino acids, fatty acids, etc.). Consumed foods must be hygienically and toxicologically safe, meaning that no situation that negatively affects health occurs or that no factor is present at a level harmful to health.

3.2. Factors Affecting Safe Food Supply

As the international food trade between countries accelerates, the international circulation of food products produced with different processing methods and standards increases the risk of contamination in food and expands the pathogen spectrum. (Taşçı, 2019). In addition, rising prices due to increased demand, government intervention in the food market, businesses reducing production due to disasters such as pandemics and earthquakes, shocks in financial markets and high energy prices create breaks in the global food supply chain, affecting safe food production (Arıkan ve Tozkoşan, 2022).

Immigrants will bring their unique expectations and food safety styles to the countries they go to. They have difficulty adapting to the standards of new cultures. The food sector is always a sector that has a shortage of personnel. Employing immigrants in this field, especially in jobs that require qualifications, may not have positive effects in terms of food safety. On the other hand, immigrants working in the food sector may also pose a great danger if they carry infectious pathogens.

Climate events, which have vital effects on all living things, have begun to change with global warming. One of these effects is the food security problem caused by climate change. Food resources, which are one of the most important resources in terms of life, have been endangered by droughts, floods and the decrease in water resources because of climate change. Accordingly, the availability of food, accessibility to food and food security have begun to decrease (Taşçı, 2019).

4. FOOD QUALITY SAFETY STANDARDS

In the food sector, where competition is intense and companies compete, the concept of quality is of great importance

for businesses. While in the past consumers evaluated products narrowly due to the small number of companies and limited choices, today's consumers are meticulous not only about features such as taste, smell, color, but also the values of the ingredients in food products.

4.1. ISO 9000 Standards Series

Global competition and customer demands for better quality have led countries to develop standards and guidelines by directing them to the issue of quality. The standard was first published in 1987 and was revised in 1994 and published as the Quality Assurance System Standard (Duran ve Çetindere, 2012).

The Technical Committee, which conducts ISO standard audits, has found that the standards conflict with the production and management approaches of businesses and has sought solutions to the problems. For this reason, the revision processes of ISO standards have begun. The last revision was made in 2015 and ISO 9001:2015 was created (Bektaş, 2019).

4.2. Hazard Analysis and Critical Control Points (HACCP)

HACCP is a food safety management system that identifies, evaluates and controls hazards that are significant to food safety. The HACCP concept first emerged in 1959 in the USA during the National Aeronautics and Space Administration (NASA) research to meet the safe food needs of astronauts and has been developed and spread over time. In 1974, the FDA (Food and Drug Administration) made the HACCP system mandatory for low-acid canned foods in the USA. Initially implemented in the USA, this system is now mandatory in food businesses in many countries.

HACCP is a protection system based on the principle of eliminating or reducing to an acceptable level all hazards that

may affect food safety. With the application of HACCP, possible hazards can be prevented at any stage of the production process before they occur.

HACCP is an easy-to-understand system that can be applied to food businesses of different capacities and provides confidence to the consumer (Kaya ve Kaban, 2018).

4.3. BRC (British Retail Consortium)

The aim of the BRC standard is to combine food retailers' own technical audits and audits conducted by third-party auditing organisations that audit suppliers of food products to food retailers in the UK, into a single audit.

The emergence of the BRC standard is to protect brand value. The BRC standard provides confidence to retailers and manufacturers regarding customer pressure and perception, media pressure, analysis, legal liabilities and sales decline. (Serin, 2004).

4.4. FSSC 22000 (Food Safety System Certification)

FSSC 22000 is an internationally accepted ISO-based certification program created by the FSSC Foundation and used in the audit and certification of food safety systems of food manufacturers throughout the food chain. It was created with the broad participation of many institutions and organizations related to the sector, which is the world's leading in food safety.

The FSSC 22000 program defines the requirements for government agencies to confirm that a robust and effective food safety management system has been established to meet the demands of all stakeholders in the food industry. Developed in response to the needs of the international food industry, FSSC 22000 is an ISO-based, independent food safety management program for third-party auditing and certification of FSMS (Food Safety Management Systems) (TSE, 2024).

4.5. IFS (International Food Standard) Gıda Güvenliği Standardı

The International Food Standard (IFS) Standard was developed by German retailers in 2002 to eliminate the confusion regarding the conditions determined for the purpose of ensuring food safety. IFS is a certification program recognized by GFSI (Global Food Safety Initiative) that focuses on food safety as well as the quality of products with processes. It offers significant advantages to food manufacturers in identifying and reducing risks in their supply chains and in their efforts to protect their brands against possible damage. The difference from ISO 9000: 2000 is that it includes HACCP (Bozbey, 2021).

The main elements of IFS are as follows,

- Top Management Responsibility
- Quality Management System
- Resource Management
- Production Process
- Measures, Analysis, Improvements (Atayeter ve Atar, 2015)

4.6. ISO 22000: Food Safety Management System

ISO 22000 covers many topics such as control authority, management system, process control, Codex Alimentarius conditions, HACCP principles and mandatory programs such as GMP, harmful agent monitoring, cleaning, disinfection procedures. There is a very strong unity between ISO 9000 and ISO 22000 standards in terms of system components (Dalgıç ve Belibağlı, 2006).

ISO 22000 concerns the enterprises directly or indirectly at one or more stages of the food chain. Among the enterprises directly: feed manufacturers, farmers, food component

manufacturers, food manufacturers, sellers, food services, catering industry, organizations providing cleaning and sanitation services, carriers, storage and distribution organizations. Among the indirect organizations: equipment providing organizations, cleaning and sanitation agents, packaging materials and other elements that contact food. (Kaya ve Kaban, 2018).

4.7. GMP (Good Manufacturing Practice)

GMP is a system that enables continuous production of products such as food, cosmetics and medicine and controlled according to the specified quality standards. Applying GMP can help to reduce losses and waste, and recall may prevent fines and imprisonment. In general, it protects both the company and the consumer from negative food safety events.

GMPs examine and cover all aspects of the production process to protect against risks that may be disastrous for products such as cross -contamination, fraud and false labeling. The main features of GMP are as follows (Anonymous, 2025):

- Production procedures: Production processes and procedures of products must comply with certain standards.
- Quality Control: Quality control of the products is made and suitable is ensured.
- Employee training: Production personnel are trained in accordance with GMP principles and procedures and gaining competence in conducting their work.
- Facilities and equipment: Production facilities and equipment used must comply with certain standards. Cleaning, hygiene and care rules are applied.

4.8. GAP (Good Agricultural Practices)

Good agricultural practices controlled agricultural production that do not harm human and animal health, protection of natural resources, traceability and sustainability principles to supply reliable products to supply applications. In the fields where GAP is applied, all applications are recorded. These records: the type and type of the product, fertilizer and agricultural drugs used, the time, the amount and the name of the practitioner, the competence on this issue, how many days after the product will be harvested and all the details of water quality. Although chemicals are used in good agricultural practices, inputs are applied in a way that does not harm human health and the environment. With GAP, the principle of traceability and sustainability in agriculture is fulfilled (Aksoy vd, 2013).

5. RESULT

The food processing sector is shaped by food habits affected by the changing lifestyle of the society. It has created a great demand for changing global food production patterns, international trade, technological innovations and health awareness, food safety and quality professionals. Food safety and quality control activities have become a priority and necessity area for producers, retailers, regulators and consumers. The studies to be done on this subject are extremely important for the food industry as it helps to protect the health of consumers from food -induced diseases and food poisoning.

Preliminary control procedures will be more effective with quality control. Companies will maintain and strengthen brand value with quality control activities. The technical personnel to be employed in the field of quality control should be competent in this regard.

REFERENCES

- Aksoy, A. Dıvrak BB, Sütü E 2013. İyi Tarım Uygulamaları El Kitabı.http://awsassets.wwftr.panda.org/downloads/itu_web_son.pdf. Erişim Tarihi: 22.02.2025.
- Almashhadany, D. (2021). Detection of antimicrobial residues among chicken meat by simple, reliable, and highly specific techniques. SVU-Int. J. of Vet. Sci., 4(1), 1-9.
- Alver E., Demirci A., Özçimder M., 2012. PAH ve Sağlığa Etkileri. MAKÜ FEBED 3(1): 45-52.
- Anonymus, 2025. GMP: Good Manufacturing Practices. <https://safetyculture.com/topics/gmp/>. Erişim Tarihi: 28.02.2025.
- Arıkan, Y., & Tozkoparan, İ. B. (2022). Küreselleşme Sürecinde Türkiye’de Gıda Güvenliği. USBAD Uluslararası Sosyal Bilimler Akademisi Dergisi 4(9), 458-480
- Atayeter S., & Atar H.H., 2015. Su Ürünleri İşleme Sektörü Açısından BRC ve IFS Standardları. Ziraat Mühendisliği, Ekim-Kasım, 362, 1-9.
- Bektaş Ç., 2019. İşletmede İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından Kalite Güvence Sistemlerinin Rolü. HAK-İŞ Uluslararası Emek ve Toplum Dergisi Cilt: 8 Yıl: 8 Sayı:20
- Biswal A.K. & Misra P.K., 2020. Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles for prospective application in food packaging and biomedical fields, Mater. Chem. Phys., 250, 123014.
- Bozbey H., 2021. Bursa İlinde Süt İşleme Tesislerinde Gıda Güvenliği Uygulamalarının Değerlendirmeler. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Costello, M.C.S., Lee, L.S. Sources, Fate, & Plant Uptake in Agricultural Systems of Per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Curr Pollution Rep* 10, 799–819 (2024).
- Çil G.İ., 2017. Phthalate Related Risks and Food Poisoning. *Türkiye Klinikleri J Food Hyg Technol-Special Topics*. 2017;3(3):231-5.
- Dağdur, E. (2017). Gıda Fiyatları Endeksinin Gıdanın Erişilebilirliğine Etkisi: Türkiye Örneği. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dağdur, E. & Olhan, E. (2015). Küresel Gıda Güvencesi Endeksi Kapsamında Türkiye'nin Değerlendirilmesi, *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 21(2): 49-61.
- Dalgıç AC, Belibağlı KB. 2006.Gıda Güvenliği ve Kalite Sistemleri Entegrasyonu: Bolu: Türkiye 9. Gıda Kongresi
- Duran C., & Çetindere A., 2012. Sürekli İyileştirme Açısından ISO 9000 (1994) ve ISO 9000(2000) Sistemine Bakış. *Dpujss Number 32, VOL. II*, 87-100.
- Dos Santos, C.A., Ingle, A.P. & Rai, M. The emerging role of metallic nanoparticles in food. *Appl Microbiol Biotechnol* 104, 2373–2383 (2020)
- Ekşi A., 2018. Kalite Kavramı ve Gıdaların Kalite Öğeleri. *Gıda Mevzuatı ve Kalite Yönetimi*. Elif Öztetik (Ed.). Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 24-42.
- Erdal H., Sungur S., Koroglu M., Turgut, F., 2021. Determination of Serum PFOA and PFOS Levels with Different Stages of CKD. *Saudi J. of K. Dis. and Trans.* 32(6):p 1664-1670.
- FAO, 2023. *FAO Strategic Priorities for Food Safety within the FAO Strategic Framework 2022–2031*. Rome.

- Güler Ü.A., Can, Ö.P., 2017. Kimyasal Kontaminantların Çevre Sağlığı ve Gıda Güvenliği Üzerine Etkileri. Sinop Uni J Nat Sci 170-195.
- Hossain K.H.Z & Xue J., 2025. Consumers' food safety risk perception of liquid milk: Empirical evidence from Dhaka city of Bangladesh, Food and Humanity (4),100536.
- Karabal, A. (2019). Gıda Mevzuatı ve Gıda Güvenliği. International Journal of Social and Humanities Sciences (IJSHS), 3(1), 179-198
- Kaya ve Kaban, 2018. Kalite Kavramı ve Gıdaların Kalite Ögeleri. Gıda Mevzuatı ve Kalite Yönetimi. Elif Öztetik (Ed.). Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 86-103.
- Koca R., & Somuncu M., 2021. Gıda Güvencesi Konusunda Türkiye İçin Bir Değerlendirme. Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi, 8(2), 1-11.
- Kruse, H. (2015). Food safety in an international perspective. Journal Fur Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit. Birkhauser Verlag AG.
- Lim JH, Bae D, Fong A. 2018. Titanium dioxide in food products: quantitative analysis using ICP-MS and raman spectroscopy. J. Agric. Food Chem. 66(51):13533–13540.
- McClements DJ, Xiao H., 2017. Is nano safe in foods?. NPJ Sci Food. 20;1:6.
- Musarurwa H., & Tavengwa N.T, 2021. Extraction and electrochemical sensing of pesticides in food. Chemosphere,(266),129222.
- Osma E., Elveren M., Türkoğlu E., Yavuzer H., Çiğir Y., 2017. (PPCPs) Triticum aestivum L. Antioksidan Enzim Aktiviteleri. SDU J. of Nat. and Ap. Sci (21), 2, 535-541.

- Pasecnaja, E., Bartkevics, V., & Zacs, D. (2022). Occurrence of selected (PFASs) in food available on the European market. *Chemosphere*, 287, 132378.
- Serin, N. (2004). Avrupa Birliği ve Gıda Standartları. *Akademik Gıda*, 2(5), 34-35.
- Sungur Ş., Koroğlu M., Özkan A., 2014. Determination of bisphenol a migrating from canned food and beverages in markets, *Food Chemistry*, (142):87-91.
- Sungur Ş., Kaya P. & Koroğlu, 2020. M., Determination of titanium dioxide nanoparticles used in various foods, *Food Addit. Contam.: Part Bc*, 2020, 13, 260–267
- Sungur Ş., Koroğlu M, & Turgut F. 2018. Determination of (PFOA) and (PFOS) in food and beverages. *Int J Environ Anal Chem*. 2018;98:360–8.
- Taşçı M., 2019. İklim Değişikliğinin Gıda Güvenliğine Etkileri (Yüksek Lisans Tezi). Dokuz Eylül Üniv. Sosyal Bil. Enst.
- Thompson L.A., Darwish W.S., 2019. Environmental Chemical Contaminants in Food: Review of a Global Problem. *Journal of Toxicology*. 2345283.
- TSE, 2024. FSSC 22000 Gıda Güvenliği Sistemi. <https://www.tse.org.tr/fssc-22000-belgelendirmesi/>. Erişim tarihi: 21.02.2025
- Türker S., 2020. Helal ve Güvenilir Gıda. *J. Halal & Ethical Res*. 2 (1): 85-97.
- Türküzü D., Şanlıer N., 2012. Gıdalardaki Ağır Metal Kontaminasyonları: Güncel Bakış. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 26 (4):73-80.
- WHO, 2018. Global Nutrition Policy Review 2016–2017. ISBN 978-92-4-151487-3. Edited by Hilary Cadman, Switzerland.

SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARINDA KULLANILAN BAZI İLETKEN POLİMERLER

Elif AKSUN BAYKARA¹

Merve GENÇOĞLU²

1. GİRİŞ

Günümüzde mevcut tüm elektronik sistemlerin düzgün çalışabilmesi için sürekli enerji kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş ışığı, rüzgâr ve gelgit gibi yenilenebilir enerji kaynakları kesintili olup, kömür ve petrol ürünleri gibi yenilenemeyen kaynaklar gün geçtikçe azalmaktadır. Bu nedenle enerji depolama cihazları, sürekli bir enerji kaynağı sağlamada önemli bir rol oynamaktadır (Kar, 2021). Pek çok uygulama alanında elektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolama için en etkili ve pratik teknolojilerden bazıları bataryalar, yakıt pilleri ve elektrokimyasal kapasitörlerdir (Kandalkar, Dhawale, Kim, & Lokhande, 2010). Özellikle küçük boyutları ve düşük ağırlıkları sayesinde elektrokimyasal kapasitörler, cep telefonlarında ve dizüstü bilgisayarlarda güç kaynağı olarak kullanılmaya başlamıştır. Yüksek kapasitans ve kısa süreli ivme sağlayarak hibrit elektrikli araçlarda gereken yüksek çıkış gücü ihtiyacını da kolayca karşılayabilmektedirler (Ahmed et al., 2023).

İletken polimerler, elektriği ileten organik polimerlerdir (Taherian, 2018) ve bu polimerleri yalıtkan polimerlerden ayıran

¹ Dr. Öğr. Üyesi Elif AKSUN BAYKARA, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, elif.aksun@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-2092-2948.

² Araş. Gör. Merve GENÇOĞLU, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, merve.gencoglu@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-6472-5356.

temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan zincirlere yani konjugasyona sahip olmasıdır. Bu bağlar, hem iletkenliği artırır hem de tersinir davranmayı (şarj-deşarj) kolaylaştırır. Bu sayede iletken polimerlerin kullanımı ile süperkapasitörlerin depolama kapasiteleri artabilmektedir (Bezgin Carbaş, 2016).

Polianilin, polipirol, politiyofen ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) gibi konjuge polimerler, yüksek elektriksel iletkenlikleri, elektrokimyasal aktiviteleri, geri dönüşümlü psödokapasitansları, iyi biyouyumlulukları ve düşük maliyetle sentezlenebilmeleri sayesinde, yüksek enerjili cihazlar için en umut verici malzemeler olarak kabul edilir (Conway, 2013a; Duan, Ma, Zhang, Liu, & Qin, 2024; L. Han, Li, Chen, Liu, & Lu, 2024; Kumar, Gautam, Singh, & Hur, 2024; Li, Kamdem, & Jin, 2021; Luo et al., 2022; Peng, Zhang, Jewell, & Chen, 2008; Snook, Kao, & Best, 2011; Yan et al., 2018).

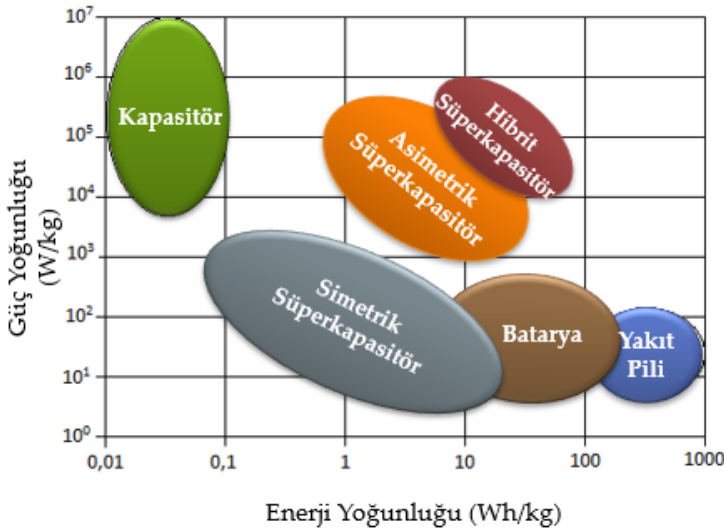
2. SÜPERKAPASİTÖRLER

En yaygın kullanılan elektrik enerjisi depolama cihazları kapasitörler ve pillerdir (Burke, 2000). Süperkapasitörler (elektrokimyasal kapasitörler ya da ultrakapasitörler) ise geleneksel kapasitörlere kıyasla, daha düşük potansiyel sınırlarına sahip olmakla birlikte, daha yüksek kapasitansa sahip elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır.

Elektrokimyasal kapasitörlerin, yüksek güç yoğunluğu, uzun kullanım ömrü nedeni ile kullanımı artmış ve yüksek güç çıkışına sahip geleneksel dielektrik kapasitörler ve yüksek enerji depolama kapasitesine sahip pil/yakıt pilleri arasındaki güç-enerji boşluğunu doldurmak için bir köprü olmuştur (Şekil 2.1) (Largeot, 2008; Kandalkar, 2010). Birim hacim başına enerjileri geleneksel kapasitörlerden daha yüksek ancak pillerden daha düşüktür. Geleneksel kapasitörlerle karşılaştırıldığında, daha

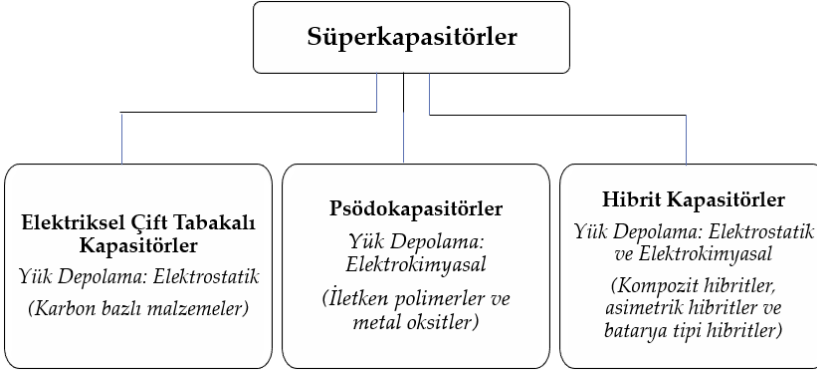
büyük bir çevrim ömrüne, yüksek güç yoğunluğuna, yüksek spesifik kapasitansa ve hızlı şarj-deşarj süresine sahiptirler (Hasan, Parvez, Abir, & Ahmad, 2025; Meng, Cai, Chen, & Chen, 2017; Zhang et al., 2009). Dolayısıyla pilleri geliştirmek ya da bir elektrik cihazında, yakıt pilinde hız için gereken enerjiyi sağlamak, elektrokimyasal kapasitörlerin temel işlevi olmuştur (Kötz et al., 2001). Ayrıca, elektrokimyasal kapasitörler güç kesintilerine karşı koruma sağlamak için yedek güç kaynakları olarak enerji depolama işlevlerinde pilleri veya yakıt pillerini tamamlamada önemli bir rol oynar (Wang et al., 2012).

Süperkapasitörler tasarım ve üretim açısından, pillere benzeyen; iki elektrot, bir elektrolit ve iki elektrotu elektriksel olarak izole eden iyon geçirgen bir ayırıcıdan oluşan yük depolama cihazlarıdır (Hasan et al., 2025; Wang et al., 2012).



Şekil 2.1 Ragon grafiği (Liu, Chen, Xiong, Li, & Zhang, 2022).

Süperkapasitörler şarj depolama mekanizmalarına bağlı olarak Şekil 2.2’de gösterildiği gibi üç sınıfa ayrılırlar: elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler (EDLC’ler), psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler.



Şekil 2.2 Süperkapasitör çeşitleri.

EDLC'ler, yükün elektrostatik çekim kuvvetiyle elektrot-elektrolit arayüzünde depolandığı faradayik olmayan süperkapasitörlerdir. Bir EDLC cihazı şarj edildiğinde, arayüzde genellikle Helmholtz çift tabakası olarak adlandırılan elektriksel bir çift tabaka oluşur ve bu nedenle elektrokimyasal çift tabaka kapasitörü olarak adlandırılır (Plieth, 2008).

Süperkapasitörler, elektrot olarak elektrokimyasal aktif malzemeler kullandığında Faradayik süperkapasitör ya da psödokapasitör adını alır (G. Wang et al., 2012). Psödokapasitörler, elektrot ve elektrolit arasındaki interkalasyon veya redoks reaksiyonu ile yükü Faradayik olarak depolar (Hasan et al., 2025; Marin Halper James C Ellenbogen, 2006). Psödokapasitöre bir potansiyel uygulandığında, elektrot malzemesinde hızlı ve tersinir Faradayik tepkimeler meydana gelir ve bu olay pillerdeki şarj-deşarj olayına benzer. Faradayik akım, süperkapasitör hücre boyunca geçer. Bu tür redoks tepkimelerine maruz kalan malzemeler, genellikle, iletken polimer içerir (Catia Arbizzani, Mastragostino, & Meneghello~, 1996; Marin Halper James C Ellenbogen, 2006) ve EDLC'lere kıyasla daha fazla güç ve yük yoğunluğu sunar. Öte yandan, bir hibrit süperkapasitör, bir EDLC ve bir psödokapasitör özelliklerini birleştirerek hem faradayik hem de faradayik

olmayan yük depolamasına olanak tanır (Hasan, Parvez, Abir, & Ahmad, 2025).

3. İLETKEN POLİMERLER

21. yüzyılda, yalıtkan kaplamalar gibi esasen pasif maddelerden; optik, elektronik, enerji depolaması ve mekanik özellikler ile aktif maddelere geçişte polimerlerin kullanımının arttığı görülmektedir. Bu gelişmeler, elektronik olarak iletken polimerlerin keşfi ile başlamıştır (Freund & Deore, 2007).

İletken polimer (konjuge polimer) terimi, kendi örgü yapısındaki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenlik sağlayabilen polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenliği sağlayabilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun bölgelerin bulunması gerekir. Bu şartı, kendi ana zincirinde konjuge çift bağ bulunduran polimerler sağlayabilir (Saçak, 2010).

Konjuge polimerlerdeki iletkenliğin indüksiyonu, Si veya Ge gibi kendiliğinden yarıiletkenlere eklenen saf olmayan katkılayıcılara benzetilir ve "*p*-katkılama" ve "*n*-katkılama" terimleri sırasıyla elektrokimyasal yükseltgenme veya indirgeme sonuçlarını tanımlamak için kullanılır (Conway, 2013).

İletken polimerlerin en büyük avantajı, işlenebilirlikleri ve kolay sentezlenebilmesidir. İletken polimerler, genellikle, termoplastik değildir ve mekanik özellikleri, piyasada bulunan diğer polimerlerden daha zayıftır. Ancak, metallere benzer şekilde yüksek bir elektrik iletkenliği sağlayabilirler (Taherian, 2018).

İletken polimerler, elektriksel iletkenlikleri, hafiflikleri, üretim kolaylıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle, tercih edilen bir enerji depolama malzemesi olarak ortaya çıkmıştır (Okaför, Popoola, Popoola, & Adeosun, 2025). Özellikle son birkaç yıldır,

psödokapasitörler için elektrot malzemesi olarak iletken polimerlerin kullanılmasına olan ilgi artmıştır. Kolay işlenebilirlik, hızlı redoks reaktivitesi, yüksek psödokapasitans, hızlı şarj-deşarj yeteneği, uygun morfoloji, film şekillendirilebilirliği, çevre dostu olma, hafiflik, düşük üretim maliyetleri ve gelişmiş esneklik gibi olumlu özellikleri nedeniyle iletken polimerler ve kompozitleri, süperkapasitörler için ekonomik olarak uygulanabilir elektrot malzemelerinin oluşturulmasında oldukça önemli hale gelmiştir (Ahmed et al., 2023; Bryan, Santino, Lu, Acharya, & D'Arcy, 2016; Hasan et al., 2025b; Mastragostino, Arbizzani, & Soavi, 2001; Ryu et al., 2004).

İletken polimerler, redoks işlemi boyunca, kapasitif davranış sunar. Yükseltgeme meydana geldiğinde, iyonlar polimer omurgasına transfer edilir ve indirgeme meydana geldiğinde, bu omurgadan serbest bırakılan iyonlar elektrolit içine geçer. İletken polimerdeki bu redoks tepkimeleri yalnızca yüzeyde değil, tüm yığın içinde meydana geldiği için (Sharma & Bhatti, 2010) yük, polimerik malzemelerin hacmi boyunca depolanabilir, bu da yük depolama kapasitelerinin artmasıyla sonuçlanır. Polimer morfolojisi ve elektrolit optimize edilirse, polimerdeki yükseltgenme ve indirgenme süreçleri de çok hızlı olabilir (Cho, Song, & Lee, 2007; Fan & Maier, 2006; Y. K. Zhou et al., 2004).

Polimerik süperkapasitörlerin, diğer avantajları arasında, çevre dostu olması, katkılı halde yüksek iletkenlik sağlaması, geniş potansiyel penceresi, kimyasal kararlılığı, yüksek psödokapasitans değerleri ve üretim kolaylığı sayılabilir (Cho et al., 2007; Fan & Maier, 2006; Gupta & Miura, 2006).

Süperkapasitör uygulamalarındaki yaygın olarak kullanılan elektriksel iletken polimerler; polianilin (Ryu, Kim, Park, Park, & Chang, 2002), polipirol (Aksun Baykara & Zeybek,

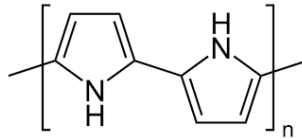
2023), politiyofen (C Arbizzani, Mastragostino, & Soavi, n.d.) ve bunların türevleridir.

3.1. Polipirol

Polipirol (PPy), pirol monomerinin (Py) kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmesiyle hazırlanabilir (Hasan et al., 2025b; Rapi, Bocchi, & Gardini, 1988; Sabouraud, Sadki, & Brodie, 2000).

Literatürde rapor edilen ilk organik iletken polimer olan PPy filminin iletkenliği, polimerizasyon sıcaklığı, polimerizasyon tekniği, polimerizasyon sırasında kullanılan katkı maddeleri, film gerilmesi, polimer omurgasında bulunan karşı iyonlar, oksidan-pirol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi bazı faktörlere bağlıdır (Hasan et al., 2025b; Kang & Geckeler, 2000; Osagawara, Funahashi, Demura, Hagiwara, & Iwata, 1986; Rasmussen, 2011; Yamaura, Hagiwara, & Iwata, 1988).

İletken PPy'ye bir elektrik alanı uygulandığında, zincirler arası yük aktarımı, zincir içi iletimden çok daha fazla enerji gerektirdiği için yük taşıyıcıları (polaron ve bipolaron) PPy omurgasındaki tek ve çift bağların yeniden düzenlenmesiyle PPy zinciri boyunca hareket etmeye başlar (Sato et al., n.d.). Yük taşıyıcıları zincirdeki herhangi bir kusur noktasına veya PPy zincirinin kendisinin sonuna ulaştığında, taşıyıcıların yükleri teslim etmek için komşu zincirlere atlaması gerekir. Bu nedenle, PPy iletkenliğinin toplam iletkenliğine, zincir içi ve zincirler arası bileşenlerin kombinasyonu da etkilidir (Cho et al., 2007).

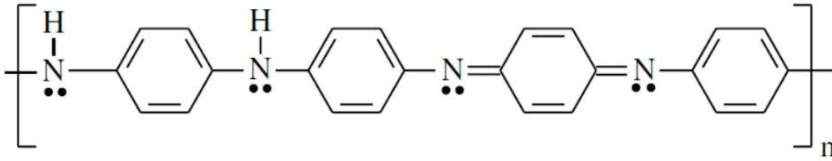


Şekil 3.1 Polipirolün yapısı (Hasan et al., 2025).

PPy (Şekil 3.1), elektronik cihazlar, şarj edilebilir piller, kapasitörler için katı elektrolitler, elektromanyetik koruyucu malzemeler, sensörler, korozyon koruyucu malzemeler, aktüatörler, elektrokromik cihazlar ya da membranlar gibi birçok potansiyel uygulamanın temel malzemesi olarak kabul edilmiştir (Mizera et al., 2019a). Son yıllarda özellikle süperkapasitörler için elektrot hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır (Aksun Baykara & Zeybek, 2023; Jian et al., 2017; Mizera et al., 2019a; H. Zhang et al., 2008; H. Zhou, Han, Chang, Fu, & Xiao, 2015).

3.2. Polianilin

Polianilin (PANI), çubuklar veya küreler gibi farklı şekillerde anilin monomerinden oda sıcaklığında bile kolaylıkla hazırlanabilen, elektriği depolayabilen organik bir iletken polimerdir (H. Wang, Lin, & Shen, 2016; K. Wang et al., 2016). Yüksek iletkenliği, iyi redoks tersinirliği ve havada kararlı olması nedeniyle en çok çalışılan polimerler arasındadır (Freund & Deore, 2007).



Şekil 3.2 Polianilin (Lökomeraldin tuzu) yapısı (H. Wang et al., 2016).

PANI'nin (Şekil 3.2) çeşitli yükseltgenme durumları sayesinde ayarlanabilir psödokapasitif performansı (Mizera et al., 2019), yüksek enerji yoğunluğu, üstün özgül iletkenlik (Kumar et al., 2024), yüksek teorik kapasitans (Okafor et al., 2025), üstün termal kararlılık, kontrol edilebilir elektriksel iletkenlik, sentez kolaylığı, yüksek kapasitif karakteristik, uygun maliyet ve iyi biyouyumluluk kombinasyonu, PANI'yi süperkapasitör uygulamaları için umut verici bir elektrot malzemesi konumuna

getirmektedir (H. Han et al., 2019; Kumar et al., 2024). Öte yandan, PANI'nin kırılğan yapısı mekanik özelliklerini etkiler ve böylece elektrokimyasal özelliklerini sınırlar. Şarj-deşarj işlemi sırasında şişme ve büzülme davranışı, bir elektrodun spesifik kapasitansını ve güç yoğunluğunu engelleyen PANI omurgasında çatlamaya yol açar (Beygisangchin et al., 2024a; Goswami, Nandy, Fortunato, & Martins, 2023; Kumar et al., 2024), bu da zayıf döngüsel kararlılığa yol açar (Kumar et al., 2024). Bununla birlikte, diğer konjuge polimerlerle karşılaştırıldığında, PANI çeşitli potansiyel uygulamalardaki çok yönlülüğü nedeniyle yaygın olarak kullanılan en önemli polimerlerden biridir (Beygisangchin et al., 2024b; Majeed et al., 2022; Okafor, Popoola, Popoola, Uyor, & Ogbonna, 2024; Saraswat & Kumar, 2023).

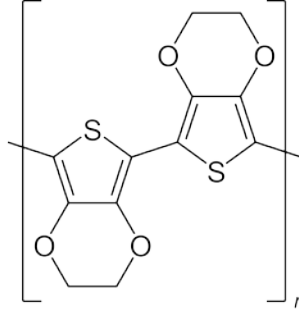
3.3. Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)

Politiyofen (PTh), 2 ve 5 konumlu birbirine bağlı olan tiyofen tekrarlayan birimlerden oluşan iletken bir organik polimerdir. Üstün termal ve çevresel kararlılıkları, çözünebilirlik, işlenebilirlik ve katkılıandığında yüksek iletkenliğe sahip olmaları (Jeffries-El & McCullough, 2007), mükemmel elektronik ve optik özellikleri nedeniyle, politiyofenlerin ışık yayan diyotlar (LED'ler), su arıtma sistemleri, hidrojen depolama ve biyosensörler gibi elektrikli cihazlarda uygulanması kapsamlı bir araştırma konusudur (Kaloni, Giesbrecht, Schreckenbach, & Freund, 2017; Mehmood, Al-Ahmed, & Hussein, 2016; Nielsen & McCulloch, 2013; Tyler McQuade, Pullen, & Swager, 2000). Ancak, PTh saf haliyle diğer çoğu organik polimer gibi zayıf bir elektrik iletkenidir (Hasan et al., 2025b).

Süstitüe bir tiyofen olan 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), oksidatif kimyasal polimerizasyon veya elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda yüksek kararlılığın yanı sıra (Dietrich, Hemze, Heywang, & Jonas, 1994; Hasan et al., 2025b; Heywang

Gerhard & Jonas Friedrich, n.d.) yüksek elektriksel iletkenlik (5400 S cm^{-1} 'e kadar) de (Gueye et al., 2016; Hasan et al., 2025) gösteren süstitüe bir PTh olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) üretir.

PEDOT (Şekil 3.3), kimyasal kararlılık, iyi termal performans, yüksek elektriksel iletkenlik (550 S cm^{-1} 'e kadar), hızlı elektrokimyasal geçiş ve özellikle daha geniş potansiyel penceresi ($>2,0 \text{ V}$) sayesinde mükemmel bir iletken polimer elektrot malzemesidir (Conway, 2013b; Czardybon & Lapkowski, 2001; Lota, Khomenko, & Frackowiak, 2004). Ayrıca, PEDOT düşük bant aralığında katkılı halde yüksek optik şeffaflık sağlaması nedeniyle iletken polimerler ailesi arasında benzersizdir (Argun, Cirpan, & Reynolds, 2003; Ha et al., 2004; Pielartzik, aberto Groenendaal, Jonas, Freitag, & Reynolds, 2018). Bu nedenlerle günümüzde modifiye elektrotlar, enerji depolama, elektrolüminesans cihazları ve sensörler gibi birçok potansiyel uygulama için geniş çapta çalışılmıştır (Pielartzik et al., 2018).



Şekil 3.3 Poli(3,4-etilendioksitiyofen)in yapısı (Pielartzik et al., 2018).

PEDOT nispeten yüksek molar kütlesi nedeniyle PANI (750 F g^{-1}) ve PPy (620 F g^{-1}) ile karşılaştırıldığında teorik olarak orta derecede bir spesifik kapasitans değeri (210 F g^{-1}) sunmaktadır (Lota et al., 2004). Buna rağmen, $500 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığa kadar film kalınlığına göre eşsiz orantılı yüke sahiptir ve filmin

tüm hacmi boyunca yeniden şarj edilebilme hızını yüksek tutarken, özelliklerinin kararlılığını da sürdürmektedir (Nizhegorodova & Kondratiev, 2014).

KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Ahmed, A., Basha, D. B., Hussain, S., Uddin, I., & Gondal, M. A. (2023). Critical review on recent developments in conducting polymer nanocomposites for supercapacitors. *Synthetic Metals*, 295, 117326. Retrieved 14 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2023.117326>
- Aksun Baykara, E., & Zeybek, B. (2023). The preparation of polypyrrole/carboxyl functionalized multi-walled carbon nanotube@cobalthexacyanoferrate hybrid composite for high-performance supercapacitor application. *Journal of Energy Storage*, 73, 109091. Retrieved 15 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.109091>
- Arbizzani, C, Mastragostino, M., & Soavi, F. (n.d.). *New trends in electrochemical supercapacitors*.
- Arbizzani, Catia, Mastragostino, M., & Meneghello~, L. (1996). *Polymer-Based Redox Supercapacitors: A Comparative Study*. *Electrochimica Acta* (Vol. 41). Retrieved from Elsevier Science Ltd:
- Argun, A. A., Cirpan, A., & Reynolds, J. R. (2003). The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices. *Advanced Materials*, 15(16), 1338–1341. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/adma.200305038>
- Beygisangchin, M., Hossein Baghdadi, A., Kartom Kamarudin, S., Abdul Rashid, S., Jakmunee, J., & Shaari, N. (2024a). Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications. *European Polymer Journal*, 210, 112948. Retrieved 15 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2024.112948>

- Beygisangchin, M., Hossein Baghdadi, A., Kartom Kamarudin, S., Abdul Rashid, S., Jakmunee, J., & Shaari, N. (2024b, April 24). Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications. *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112948>
- Bezgin Carbaş, B. (2016). İletken Polimerler ve Enerji Uygulamaları, 3(1), 46–60.
- Bryan, A. M., Santino, L. M., Lu, Y., Acharya, S., & D’Arcy, J. M. (2016, September 13). Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01762>
- Burke, A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91(1), 37–50. Retrieved 12 February 2025 from [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
- Cho, S. H. , Song, K. T., & Lee, J. Y. (2007). *Conjugated Polymers Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. (T.A. Skotheim & J.R. Reynolds,Eds.) (3rd ed.). CRC Press Taylor&Francis Group.
- Conway, B. E. (2013a). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer US. Retrieved from <https://books.google.com.tr/books?id=yKy9oQEACAAJ>
- Conway, B. E. (2013b). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer US. Retrieved from <https://books.google.com.tr/books?id=yKy9oQEACAAJ>
- Czardybon, A., & Lapkowski, M. (2001). Synthesis and electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene

- functionalised with alkoxy groups. *Synthetic Metals*, 119(1–3).
- Dietrich, M., Hemze, J., Heywang, G., & Jonas, F. (1994). *Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Vol. 369).
- Duan, N., Ma, W., Zhang, P., Liu, Q., & Qin, C. (2024). Ti₃C₂Tx supported cross-linked polyaniline nanorods with the significantly-improved capacitive performance for flexible solid-state symmetric supercapacitors. *Diamond and Related Materials*, 144. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110946>
- Fan, L. Z., & Maier, J. (2006). High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 8(6), 937–940. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.03.035>
- Freund, M. S., & Deore, B. A. (2007). *Self-Doped Conducting Polymers*. WILEY. WILEY.
- Goswami, S., Nandy, S., Fortunato, E., & Martins, R. (2023). Polyaniline and its composites engineering: A class of multifunctional smart energy materials. *Journal of Solid State Chemistry*, 317. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123679>
- Gueye, M. N., Carella, A., Massonnet, N., Yvenou, E., Brenet, S., Faure-Vincent, J., ... Simonato, J. P. (2016). Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement. *Chemistry of Materials*, 28(10), 3462–3468. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01035>

- Gupta, V., & Miura, N. (2006). High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline. *Materials Letters*, 60(12), 1466–1469. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.047>
- Ha, Y. H., Nikolov, N., Pollack, S. K., Mastrangelo, J., Martin, B. D., & Shashidhar, R. (2004). Towards a transparent, highly conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene). *Advanced Functional Materials*, 14(6), 615–622. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/adfm.200305059>
- Han, H., Lu, H., Jiang, X., Zhong, F., Ai, X., Yang, H., & Cao, Y. (2019). Polyaniline hollow nanofibers prepared by controllable sacrifice-template route as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 301, 352–358. Retrieved 15 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.Electacta.2019.02.002>
- Han, L., Li, Y., Chen, C., Liu, L., & Lu, Z. (2024). Multifunctional enhanced energy density of flexible wide-temperature supercapacitors based on MXene/PANI conductive hydrogel. *Chemical Engineering Journal*, 485. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149951>
- Hasan, Md. B., Parvez, Md. M., Abir, A. Y., & Ahmad, Md. F. (2025a). A review on conducting organic polymers: Concepts, applications, and potential environmental benefits. *Heliyon*, 11(3), e42375. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42375>
- Hasan, Md. B., Parvez, Md. M., Abir, A. Y., & Ahmad, Md. F. (2025b). A review on conducting organic polymers: Concepts, applications, and potential environmental

- benefits. *Heliyon*, 11(3), e42375. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42375>
- Heywang Gerhard, & Jonas Friedrich. (n.d.). Poly(alkylenedioxythiophene)s-new, very stable conducting polymers.
- Jeffries-El, M., & McCullough, R. D. (2007). *Regioregular Polythiophenes. Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers, theory, synthesis, properties, and characterization.* (T.A. Skotheim & J.R. Reynolds,Eds.) (3rd ed.). CRC Press Taylor&Francis Group.
- Jian, X., Li, J. gang, Yang, H. min, Cao, L. le, Zhang, E. hui, & Liang, Z. hai. (2017). Carbon quantum dots reinforced polypyrrole nanowire via electrostatic self-assembly strategy for high-performance supercapacitors. *Carbon*, 114, 533–543. Retrieved 15 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2016.12.033>
- Kaloni, T. P., Giesbrecht, P. K., Schreckenbach, G., & Freund, M. S. (2017, December 26). Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03035>
- Kandalkar, S. G., Dhawale, D. S., Kim, C. K., & Lokhande, C. D. (2010). Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, 160(11–12), 1299–1302. Retrieved 12 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.Synthmet.2010.04.003>
- Kang, H. C., & Geckeler, K. E. (2000). Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive. *Polymer*, 41(18), 6931–

6934. Retrieved 15 February 2025 from [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00116-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00116-6)
- Kar, K. K. (2021). *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III*. (K.K. Kar,Ed.) (Vol. 313). Cham: Springer International Publishing. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/978-3-030-68364-1>
- Kötz, R., Müller, S., Bärtschi, M., Schnyder, B., Dietrich, P., Büchi, F. N., ... Gallay, R. (2001). *Supercapacitors For Peak-Power Demand In Fuel-Cell-Driven Cars. Electrochemical Society Proceedings*.
- Kumar, M., Gautam, M. K., Singh, K., & Hur, S. H. (2024, February 25). A comprehensive review of the MXene-PANI nanohybrids: Preparation, characterization, and electrochemical performances for supercapacitor applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.08.016>
- Li, Y., Kamdem, P., & Jin, X. J. (2021). Hierarchical architecture of MXene/PANI hybrid electrode for advanced asymmetric supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 850. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156608>
- Liu, X., Chen, S., Xiong, Z., Li, K., & Zhang, Y. (2022). Tungsten oxide-based nanomaterials for supercapacitors: Mechanism, fabrication, characterization, multifunctionality, and electrochemical performance. *Progress in Materials Science*, 130, 100978. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100978>
- Lota, K., Khomenko, V., & Frackowiak, E. (2004). Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon

- nanotubes composites. In *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (Vol. 65, pp. 295–301). Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.051>
- Luo, W., Ma, Y., Li, T., Thabet, H. K., Hou, C., Ibrahim, M. M., ... Guo, Z. (2022, August 15). Overview of MXene/conducting polymer composites for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105008>
- Majeed, A. H., Mohammed, L. A., Hammoodi, O. G., Sehgal, S., Alheety, M. A., Saxena, K. K., ... Salmaan, N. U. (2022). A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications. *International Journal of Polymer Science*. Hindawi Limited. Retrieved from <https://doi.org/10.1155/2022/9047554>
- Marin Halper James C Ellenbogen, V. S. (2006). *Supercapacitors: A Brief Overview MITRE MITRE MITRE*. Retrieved from <http://www.mitre.org/tech/nanotech>
- Mastragostino, M., Arbizzani, C., & Soavi, F. (2001). Polymer-based supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 97–98, 812–815. Retrieved 14 February 2025 from [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00613-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00613-9)
- Mehmood, U., Al-Ahmed, A., & Hussein, I. A. (2016, May 1). Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.177>
- Meng, Q., Cai, K., Chen, Y., & Chen, L. (2017). Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, 36, 268–285.

Retrieved 12 February 2025 from
<https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2017.04.040>

Mizera, A., Grabowski, S. J., Ławniczak, P., Wysocka-Żołopa, M., Dubis, A. T., & Łapiński, A. (2019a). A study of the optical, electrical and structural properties of poly(pyrrole-3,4-dicarboxylic acid). *Polymer*, 164, 142–153. Retrieved from
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.056>

Mizera, A., Grabowski, S. J., Ławniczak, P., Wysocka-Żołopa, M., Dubis, A. T., & Łapiński, A. (2019b). A study of the optical, electrical and structural properties of poly(pyrrole-3,4-dicarboxylic acid). *Polymer*, 164, 142–153. Retrieved from
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.056>

Nielsen, C. B., & McCulloch, I. (2013, December). Recent advances in transistor performance of polythiophenes. *Progress in Polymer Science*. Retrieved from
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.003>

Nizhegorodova, A. O., & Kondratiev, V. V. (2014). Synthesis and electrochemical properties of composite materials based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene with manganese dioxide inclusions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 50(12), 1157–1163. Retrieved from
<https://doi.org/10.1134/S1023193514120052>

Okafor, O. B., Popoola, A. P. I., Popoola, O. M., & Adeosun, S. O. (2025). Review on the recent development on polyaniline and transition metal oxides composite electrode for supercapacitor application. *Next Materials*, 6, 100389. Retrieved from
<https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100389>

- Okafor, O. B., Popoola, A. P. I., Popoola, O. M., Uyor, U. O., & Ogbonna, V. E. (2024, January 1). Review of advances in improving thermal, mechanical and electrochemical properties of polyaniline composite for supercapacitor application. *Polymer Bulletin*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04710-y>
- Osagawara, M., Funahashi, K., Demura, T., Hagiwara, T., & Iwata, K. (1986). Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching. *Synthetic Metals*, 14(1–2), 61–69. Retrieved 15 February 2025 from [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(86\)90127-X](https://doi.org/10.1016/0379-6779(86)90127-X)
- Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., & Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*. Science Press. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.03.002>
- Pielartzik, H., ^abert^o Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., & Reynolds, J. R. (2018). *PEDOT and its derivatives; past, present, and future Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future***. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/312324112>
- Plieth, W. (2008). Ad-Atoms and Underpotential Deposition. *Electrochemistry for Materials Science*, 101–142. Retrieved 25 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/B978-044452792-9.50006-3>
- Rapi, S., Bocchi, V., & Gardini, G. P. (1988). Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water. *Synthetic Metals*, 24(3), 217–221. Retrieved 15 February 2025 from [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(88\)90259-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(88)90259-7)

- Rasmussen, S. C. (2011). Electrically Conducting Plastics: Revising the History of Conjugated Organic Polymers (pp. 147–163). Retrieved from <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1080.ch010>
- Ryu, K. S., Kim, K. M., Park, N. G., Park, Y. J., & Chang, S. H. (2002). Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. *Journal of Power Sources*, 103(2), 305–309. Retrieved 15 February 2025 from [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00862-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00862-X)
- Ryu, K. S., Lee, Y. G., Hong, Y. S., Park, Y. J., Wu, X., Kim, K. M., ... Chang, S. H. (2004). Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 50(2–3), 843–847. Retrieved 14 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2004.02.055>
- Sabouraud, G., Sadki, S., & Brodie, N. (2000). The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 29(5), 283–293. Retrieved from <https://doi.org/10.1039/a807124a>
- Saçak, M. (2010). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Saraswat, A., & Kumar, S. (2023, November 22). Cutting-edge applications of polyaniline composites towards futuristic energy supply devices. *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112501>
- Satoh, M., Imanishi, K., Yasuda, Y., Cooper, E. C., Vincent, B., Van Der Sluijs, M. J., ... Misra, T. N. (n.d.). *The influence of molecular organisation on charge transport in electrochemically prepared polypyrrole films Electrical conductivity of elongated polypyrrole film Electrically conducting organic films and beads based on conducting*

latex particles Electrical properties of polyaniline doped with metal ions Electrical properties of organized assemblies of polypyrrole fabricated chemically on a copper stearate template in Langmuir-Blodgett films. J. Phys. D: Appl. Phys (Vol. 22). Retrieved from <http://iopscience.iop.org/0022-3727/22/8/034>

Sharma, P., & Bhatti, T. S. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2901–2912. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031>

Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. (2011, January 1). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>

Taherian, R. (2018). The theory of electrical conductivity. In *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications* (pp. 1–18). Elsevier. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812541-0.00001-X>

Tyler McQuade, D., Pullen, A. E., & Swager, T. M. (2000). Conjugated polymer-based chemical sensors. *Chemical Reviews*, 100(7), 2537–2574. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/cr9801014>

Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 797–828. Retrieved 13 December 2022 from <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>

Wang, H., Lin, J., & Shen, Z. X. (2016). Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of Science: Advanced Materials and*

- Devices*, 1(3), 225–255. Retrieved 15 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2016.08.001>
- Wang, K., Cao, Y., Wang, X., Castro, M. A., Luo, B., Gu, Z., ... Fan, Q. (2016). Rod-shape porous carbon derived from aniline modified lignin for symmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 307, 462–467. Retrieved 15 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.Jpowsour.2016.01.008>
- Yamaura, M., Hagiwara, T., & Iwata, K. (1988). Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole film by stretching: Counter ion effect. *Synthetic Metals*, 26(3), 209–224. Retrieved 15 February 2025 from [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(88\)90238-X](https://doi.org/10.1016/0379-6779(88)90238-X)
- Yan, J., Ma, Y., Zhang, C., Li, X., Liu, W., Yao, X., ... Luo, S. (2018). Polypyrrole-MXene coated textile-based flexible energy storage device. *RSC Advances*, 8(69), 39742–39748. Retrieved from <https://doi.org/10.1039/c8ra08403c>
- Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., & Gu, Z. (2008). Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochemistry Communications*, 10(7), 1056–1059. Retrieved 15 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.Elecom.2008.05.007>
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., ... Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4889–4899. Retrieved 12 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.Ijhydene.2009.04.005>

- Zhou, H., Han, G., Chang, Y., Fu, D., & Xiao, Y. (2015). Highly stable multi-wall carbon nanotubes@poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) core-shell composites with three-dimensional porous nano-network for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 274, 229–236. Retrieved 15 February 2025 from <https://doi.org/10.1016/J.jpowsour.2014.10.044>
- Zhou, Y. K., He, B. L., Zhou, W. J., Huang, J., Li, X. H., Wu, B., & Li, H. L. (2004). Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites. *Electrochimica Acta*, 49(2), 257–262. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.007>

İZ ELEMENT TAYİNLERİNDE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER¹

Mustafa Umut KONANÇ²

1. GİRİŞ

Pek çok element, farklı matrislerde düşük konsantrasyonlarda bulunur. Bu düşük konsantrasyonlar, elementlerin tespitini zorlaştırarak, analizlerin doğruluğu ve güvenilirliği üzerinde doğrudan etkiler yaratabilir. Bu nedenle, uzun yıllar boyunca geliştirilen analitik yöntemler, bu elementlerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde yetersiz kalmıştır. Ancak, analitik teknolojilerindeki ilerlemeler, bu elementlerin tayin edilebilir düzeye gelmesini mümkün kılmıştır. Modern analiz teknikleri, iz elementlerin daha hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlayarak, bu elementlerin çevresel, biyolojik ve endüstriyel sistemlerdeki rollerinin daha iyi anlaşılmasına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. IUPAC Kimyasal Terminoloji Derlemesine göre *iz element* kavramı “Ortalama konsantrasyonu yaklaşık 100 parça/milyon atomdan veya 100 µg/g’dan az olan herhangi bir element” olarak tanımlanmıştır. Ancak analitik tekniklerin gelişimiyle birlikte daha karmaşık konfigürasyonlara ulaşılması, tespit yeteneklerini önemli ölçüde artmasına ve “ultra iz analizi” gibi yeni terimler ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Her ne kadar literatürde ultra iz elementlerin konsantrasyonları ile ilgili kesin bir tanım yapılmamış olsa da literatürde, bu terim

¹ Dr.Öğr Üyesi, Artvin Çoruh Üniversitesi Artvin Meslek Yüksekokulu, Kimyasal ve Kimyasal İşleme Bölümü ,umutkonanc@artvin.edu.tr, ORCID: 0000-0002-4141-3923.

genellikle 10^{-6} ile 10^{-8} g/g (1 ppm ile 10 ppb) arasındaki veya daha düşük kütle kesirlerine sahip elementleri tanımlamak için kullanılmaktadır [1].

İz metaller, genellikle yer kabuğunda 1000 mg/kg veya daha düşük konsantrasyonlarda bulunan metallerdir. Bu metallerin bazıları, bitki ve hayvan hücrelerinde yaşamsal fonksiyonların sürdürülebilmesi için gerekli iken, bazıları ise düşük konsantrasyonlarda dahi canlılar üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Yapılan araştırmalar, belirli iz metallerin kardiyovasküler hastalıklar, akciğer kanseri, böbrek hastalıkları ve iltihapla ilişkili rahatsızlıklar gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabileceğini ortaya koymuştur [2]. Biyolojik süreçlerde doğrudan rol oynayan iz elementler, organizmalar için ya gerekli ya da toksik olarak sınıflandırılabilir. Gereklik olarak sınıflandırılan iz elementler, biyolojik sistemlerde belirli konsantrasyonlarda bulunmaktadır ve organizmaların temel biyokimyasal işlevlerini destekleyen hayati bileşenler olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna karşılık, gıda, atmosfer ve tekstil ürünleri gibi çeşitli yollarla emilebilen bazı iz elementler, canlı organizmalarda biyokimyasal dengenin bozulmasına ve toksik etki göstermesine sebep olabilir. Örneğin, bakır (Cu), kırmızı kan hücrelerinin oksidasyonu, indirgenmesi ve sentezinde kritik bir rol oynarken, cıva (Hg) izleri, kükürt içeren enzimlerle bağlanarak beyin ve böbrekler başta olmak üzere birçok organ üzerinde zararlı etkiler gösterebilir.[3]

İz elementlerin ekosistem üzerindeki toksik etkileri yalnızca canlı organizmalarla sınırlı kalmayıp, daha geniş çevresel süreçleri de etkilemektedir. Bu elementler, çeşitli antropojenik kaynaklardan farklı konsantrasyonlarda salınarak ekosisteme dahil olmaktadır. Örneğin, endüstriyel faaliyetler, motorlu taşıt emisyonları, madencilik çalışmaları, tarımsal pestisit kullanımı ve kentsel atıklar gibi çeşitli kaynaklar, iz elementlerin çevreye yayılımına katkıda bulunmaktadır [4].

Bununla birlikte canlı ekosistem üzerinde düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etki gösterebilen bu iz ve ultra iz elementlerin yüksek kesinlik ve doğrulukla ölçümü, gelişmiş analitik teknikler gerektiren zorlu bir süreç olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle iz ve ultra iz seviyelerdeki analitlerin karmaşık matrislerdeki tespiti için, örnek hazırlama, enstrümantal analiz ve sonuçların değerlendirilmesi aşamalarının bütüncül bir yaklaşımla ele alınması büyük önem taşımaktadır. Bu bütüncül yaklaşımda yaygın olarak analitik tekniklerden biri de spektroskopik yöntemlerdir [5].

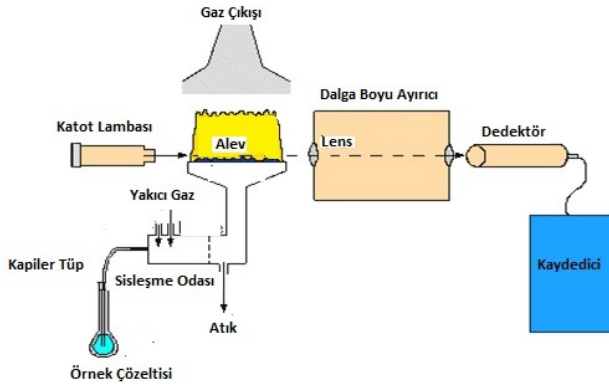
2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimi sonucu oluşan spektrumların elde edilmesi, ölçülmesi ve yorumlanmasını sağlayan bir analitik tekniktir. Bu teknik, farklı dalga boyu aralıklarında çalışan çeşitli yöntemler kullanarak, birçok analitik problemi çözme imkanı sunar. Ayrıca, atomik ve moleküler düzeyde bileşenlerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Analitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bu yöntemler, analiz edilecek örneğin türüne; madde ışın etkileşimine ve elektromanyetik spektrum bölgesine göre farklılık göstermektedir [6]. Bu kapsamda iz elementlerin tayininde yaygın olarak Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), lazer aşındırılmalı indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (LA-ICP-MS) gibi teknikler kullanılmaktadır.

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), belirli elementlerin çevresel numunelerdeki miktarını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Yöntemin çalışma prensibi serbest metal

atomlarının kendilerine özgü dalga boyundaki ışığı absorplaması prensibine dayanmaktadır. Bu sistemde analit içeren çözeltiler aerosol formuna formuna dönüştürülerek bir alev (2100-2800°C) veya grafit fırın ortamında gönderilir. Yüksek sıcaklıklarda serbest hale gelen atomlar cihazın ışın kaynağında üretilen belirli bir dalga boyunda ışığa maruz bırakılarak temel halden uyarılmış hale geçmeleri sağlanır ve elektronların enerji seviyeleri arasındaki geçişleri belirleyen bu süreç, $E = h\nu$ denklemiyle açıklanır. Metal atomları, belirli bir dalga boyundaki ışık tarafından absorpladıklarında ışığın şiddeti azalır ve dedektör tarafından ölçülen bu azalma, numunedeki elementin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişim gösterir (Şekil 1).



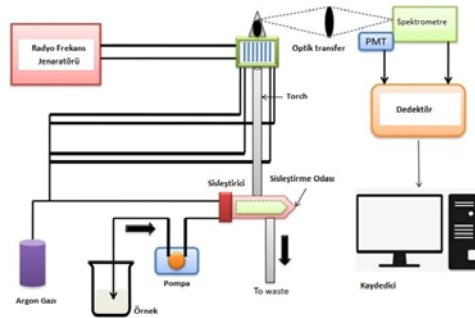
Şekil 1. AAS'nin şematik gösterimi [7]

Her ne kadar AAS, teorik olarak Beer-Lambert Yasası'na dayansa da, serbest atomların alev içinde homojen dağılmaması nedeniyle doğrudan uygulanamaz. Bu nedenle, analitin toplam absorpsiyonu; serbest atom konsantrasyonu ile orantılı olup, doğru konsantrasyon belirlemesi ancak cihazın standart çözeltilerle kalibre edilmesi ve oluşturulan çalışma eğrisi üzerinden gerçekleştirilir.[6,7] İz element analizlerinde kullanılan AAS teknikleri arasında grafit fırınlı atomik absorpsiyon

spektrometrelerinin (GF-AAS) alevli atomik absorpsiyon (FAAS) spektrometrelerine göre belirgin üstünlükleri bulunmaktadır. Özellikle GF-AAS'lerin daha yüksek sıcaklıklarda atomlaştırma kapasiteleri ve 10 ila 100 kat daha düşük tespit limitleri (LOD) sağlaması, bu tekniğin en önemli avantajlarından biridir. Bununla birlikte, her element için ayrı bir ışın kaynağına ihtiyaç duyması ve ultra iz elementlerin analizinde yetersiz kalması, yöntemin dezavantajları arasında yer almaktadır [8].

2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

İndüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), yüksek doğruluk, yüksek kesinlik ve düşük tayin limitleri ile tanınan, aynı anda birden fazla elementi analiz etme yeteneğiyle iz element tayininde yaygın olarak kullanılan enstrumantal cihazlar arasında yer almaktadır [9,10]. Cihazın çalışma prensibi radyodrekans indüksiyonla yaklaşık 10000 K sıcaklığa kadar çıkarılan argon plazması içerisine analitin aerosol formunda gönderilmesi ile başlar. Plazmada uyarılan atomlar, temel enerji seviyelerine dönerken karakteristik dalga boylarında foton yayar [11]. Bu yayılan ışık, optik emisyon spektrometresi tarafından belirlenen dalga boylarında ölçülerek elementlerin tayini ve iz element konsantrasyonlarının hesaplanması sağlanır (şekil 2).

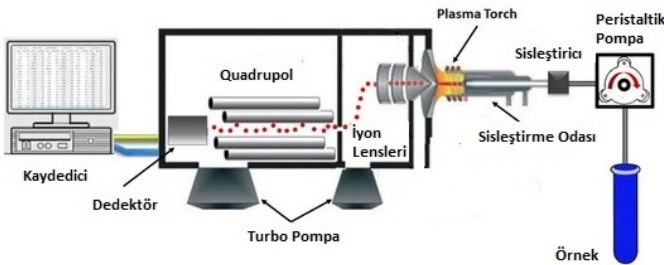


Şekil 2. ICP-OES cihazının şematik diyagramı [12].

ICP-OES cihazı ile kantitatif iz element analiz tayinleri arasında gıda analizleri, su analizleri, toprak analizleri, bitki analizleri, ilaç analizleri ve jeolojik analizler gibi pek çok alan yer almaktadır [12]

2.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Bu teknik farklı matris bileşenlerine sahip numunelerdeki eser ve ultra eser düzeyde iz ve ultra iz elementlerin tayinlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin analitleri ayırma ve zenginleştirilmesi için kullandığı MS tekniği ile iz element sınırları türüne göre ppb seviyesinden pg seviyelerine kadar iyileştirir. ICP-MS'nin mükemmel hassasiyet, düşük tespit sınırları, izotopik tayin olasılığı ve küçük numune hacmi gibi özellikleri, bu tekniği geniş bir dinamik aralıkta kullanmaya olanak tanımaktadır [13,14]. Yöntemin çalışma prensibinde sıvı numune sisleştirilerek ince bir aerosol haline getirilir ve ardından argonla ICP plazmasına taşınır. Plazmada, nebülize edilmiş su matrisi ve kimyasal bileşikler buharlaştırılır, moleküller atomik bileşenlere ayrıştırılır ve ardından pozitif tek yüklü iyonlara iyonize edilir. Elde edilen iyonlar argon plazmasından kütle analizörlerine gönderilir. Kütle analizöründe, iyonlar kütle-yük oranına veya enerji-yük oranına göre ayrılır. Ayrılan iyon ışınları fotoçoğaltıcı veya Faraday bazlı dedektörler ile tayin edilir [15].

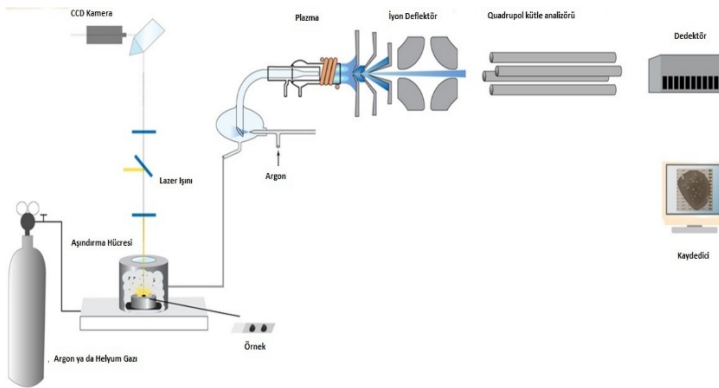


Şekil 3. ICP-MS cihazının şematik diyagramı [16].

ICP-MS düşük dedeksiyon limitleri , yüksek tekrarlanabilirlik, geniş çalışma aralığı gibi üstün özellikleri nedeniyle klinik ,biyolojik, çevresel ,endüstriyel ve gıda analizleri gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4. Lazer Aşındırılmalı Plazma-Kütle Spektrometresi (LA-ICP-MS)

Lazer aşındırma (LA) ile indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS) tekniği, katı numunelerin doğrudan ve yüksek hassasiyetle elementel analizine olanak tanıyan en gelişmiş yöntemlerden biridir. Bu teknikte klasik ICP tekniklerinden farklı olarak örnek hazırlama kısmında herhangi bir ekstraksiyon işlemine gerek duyulmamakta ve katı örnekler herhangi bir ön işlem olmaksızın direk analiz edilebilmektedir. Sistemin çalışma prensibi , odaklanmış bir lazer ışınının numune yüzeyinden madde uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Bu kapsamda ilk aşamada, numune, çevresel etkenlerden izole edilmesini sağlayan özel bir ablasyon hücresine yerleştirilir. Daha sonra, lazer aşındırma uygulanarak malzeme yüzeyinden ayrıştırılır ve oluşan kuru aerosol, bir gaz akımı yardımıyla plazmaya taşınır. Böylece, incelenen malzemelerin hem yüzey analizini hem de derinlik profilini belirlenebilir (Şekil 4).



Şekil 4. LA-ICP-MS cihazının şematik diyagramı [17]

Yöntemin avantajları arasında düşük tespit sınırları , doğrusal dinamik çalışma aralığının genişliği ve matris etkilerinden minimum düzeyde etkileşimler gibi özellikler yer almaktadır.. Ayrıca, majör, minör ve eser element tayininde üstün performans gösterirken, mikroanaliz, derinlik profili analizi ve iki boyutlu element haritalaması gibi ileri seviye analizleri de mümkün kılar. Bu özellikleri sayesinde, LA-ICP-MS tekniği, jeoloji, malzeme bilimi, çevre analizi, biyomedikal araştırmalar ve adli bilimler gibi çok çeşitli disiplinlerde yaygın olarak kullanılmasına imkan tanımaktadır [18].LA-ICP-MS'nin en önemli dezavantajlarında biri , m/z ayırımından sonra tespit edilen iyonların bolluğunun genellikle orijinal numunenin bileşimini tamamen temsil etmemesidir. Literatürde, bu sorun genellikle "elementel fraksiyonlama" olarak adlandırılır [19,20]. Katı numunelerin doğrudan analizi için LA-ICP-MS kullanımına bağlı ikinci büyük sorun, çeşitli matrisler için gözlenen lazer ışını ile numune yüzeyi arasındaki etkileşimdeki farktır ve bu durum analiz edilen matrislerin özelliklerindeki farklılıklar (örneğin, emicilik, yansıtıcılık ve termal iletkenlik) nedeniyle, darbe başına ablasyona uğrayan analit kütlelerinde değişikliklere neden olur. [21].

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

İz elementlerin analizi, özellikle çevresel, biyolojik ve endüstriyel sistemlerdeki rollerinin daha iyi anlaşılabilmesi adına kritik bir öneme sahiptir. Bu elementler, doğada çok düşük konsantrasyonlarda bulunmakla birlikte, biyolojik süreçler ve ekosistemler üzerinde hem gerekli hem de toksik etkiler yaratabilmektedir. Son yıllarda, iz ve ultra iz elementlerin tespiti için kullanılan analitik tekniklerdeki gelişmeler, daha hassas ölçümler yapılmasını ve bu elementlerin çevresel etkilerinin doğru bir şekilde belirlenmesini mümkün kılmıştır. Bu bağlamda,

iz elementlerin yüksek doğrulukla tespiti, yalnızca bilimsel araştırmalar için değil, aynı zamanda sağlık, çevre ve sanayi alanlarındaki uygulamalar için de büyük önem taşımaktadır.

Spektroskopik yöntemler, iz elementlerin analizinde en yaygın kullanılan ve güvenilir teknikler arasında yer almaktadır. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisini (AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ve Lazer Aşındırılmalı Plazma-Kütle Spektrometrisi (LA-ICP-MS) gibi teknikler, iz elementlerin düşük konsantrasyonlarda dahi doğru bir şekilde tespit edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntemlerin her biri, belirli analiz ihtiyaçlarına göre avantaj ve dezavantajlar sunmaktadır (Tablo 1).

Tablo 1. Farklı matriks bileşenlerinde kullanılan spektroskopik yöntemler

Özellik	AAS	ICP-OES	ICP-MS)	LA-ICP-MS
Analiz Matriksi	Toprak, Bitki, Gıda	Toprak, Bitki, Gıda	Toprak, Bitki, Gıda	Katı Numune (Toprak, Bitki, Gıda)
Numune Hazırlama	Islak sindirim, basit	Islak sindirim, kompleks	Islak sindirim, kompleks	Numune hazırlamaya gerek yok
Çoklu Element Analizi	Tek element	Çoklu element	Çoklu element	Çoklu element
Tespit Sınırı	mg/L (ppm)	µg/L (ppb)	ng/L (ppt)	ng/L (ppt)
Analiz Süresi	Uzun	Orta	Hızlı	Çok Hızlı
Maliyet	Düşük	Orta	Yüksek	Çok Yüksek
Matris Etkisi	Yüksek	Orta	Düşük	Düşük
İzotop Analizi	Hayır	Hayır	Evet	Evet
Derinlik Profili Analizi	Hayır	Hayır	Hayır	Evet
Uygulama Alanları	Besin element analizi, ağır metal tayini	Çoklu element analizi, çevresel analizler	Eser element analizi, toksik madde tayini	Mikroanaliz, jeokimyasal çalışmalar

Tablo 1’den görüldüğü üzere her spektroskopik yöntemin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. AAS, özellikle düşük tespit limitleri ve yüksek

doğruluk sağlarken, yalnızca tek element analizi yapabilmesi ve bazı matrislerde atomların homojen bir şekilde dağılmaması gibi sınırlamalar taşımaktadır. ICP-OES ise çok sayıda elementin aynı anda analizini mümkün kılmakta ve geniş dinamik aralık ile iz elementlerin tayininde büyük bir avantaj sağlamaktadır. Ancak bu teknik, matriks etkileri gibi zorluklar ile karşılaşabilir. ICP-MS, düşük dedeksiyon limitleri ve geniş çalışma aralığıyla dikkat çekerken, yüksek maliyeti ve karmaşıklığı nedeniyle belirli uygulamalarda daha az tercih edilebilir. LA-ICP-MS ise özellikle katı örneklerin doğrudan analizinde avantaj sağlar ve mikroanaliz, derinlik profili analizi gibi ileri düzey uygulamalar için uygun bir seçenektir; ancak numune yüzeyi etkileşimlerinin farklılıklar yaratması gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır.

Analitik kimyada iz element tayini için geliştirilen bu tekniklerin her birinin sağladığı yüksek hassasiyet ve doğruluk, çevre kirliliği izlemesinde toksik elementlerin izlenmesinde biyolojik numunelerdeki elementel dengenin tespitinde ve endüstriyel ürünlerdeki kalite kontrolleri gibi pek çok alanda kritik rol oynamaktadır. Ancak, bu tekniklerin etkin kullanılabilmesi için örnek hazırlama aşamasındaki zorluklar, enstrümantal kalibrasyon, matriks etkileri ve analiz sonrası veri yorumlama süreçlerinin doğru bir şekilde yönetilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, analiz sürecinin her aşamasında, özellikle iz elementlerin ultra iz seviyelerinde tespiti için uzmanlaşmış ekipman ve yöntemlerin kullanılması önemlidir.

Sonuç olarak, iz elementlerin tespiti için kullanılan spektroskopik yöntemler, yalnızca teorik değil, pratikte de önemli faydalar sunmakta ve çevre ile biyolojik sistemlerin daha iyi anlaşılmasına olanak sağlamaktadır. Gelişen teknolojilerle birlikte, bu analiz yöntemlerinin doğruluk, hassasiyet ve erişilebilirlik açısından daha da iyileşmesi beklenmektedir. Bu da, çevre, sağlık ve sanayi alanlarında önemli bir dönüm noktasına işaret etmektedir. Ancak, bu gelişmelerin pratikteki etkilerinin

tam olarak anlaşılabilmesi için, bu yöntemlerin sürekli olarak iyileştirilmesi ve daha geniş uygulama alanlarında test edilmesi gereklidir.

KAYNAKÇA

1. Dulski, T. R. (2017). *Trace elemental analysis of metals: methods and techniques*. CRC Press.
2. Ali, M. U., Liu, G., Yousaf, B., Ullah, H., Abbas, Q., & Munir, M. A. M. (2019). A systematic review on global pollution status of particulate matter-associated potential toxic elements and health perspectives in urban environment. *Environmental geochemistry and health*, 41, 1131-1162.
3. Bingham, E., Cohrssen, B., & Powell, C. H. (2001). *Toxicological issues related to metals: Neurotoxicology and radiation metals and metal compounds*. Wiley-Interscience.
4. Singh, S., Maiti, S. K., & Raj, D. (2023). An approach to quantify heavy metals and their source apportionment in coal mine soil: a study through PMF model. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(2), 306.
5. Brown, R. J., & Milton, M. J. (2005). Analytical techniques for trace element analysis: an overview. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(3), 266-274.
6. Penner, M. H. (2017). Basic principles of spectroscopy. *Food analysis*, 79-88.
7. Paul, B. N., Chanda, S., Das, S., Singh, P., Pandey, B. K., & Giri, S. S. (2014). Mineral assay in atomic absorption spectroscopy. *The beats nat sci*, 4(1), 1-17.
8. Ndung'u, K., Franks, R. P., Bruland, K. W., & Flegal, A. R. (2003). Organic complexation and total dissolved trace metal analysis in estuarine waters: comparison of solvent-extraction graphite furnace atomic absorption spectrometric and chelating resin flow injection

- inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis. *Analytica Chimica Acta*, 481(1), 127-138.
9. Nielsen, S. S., Ward, R. E., & Carpenter, C. E. (2010). Traditional methods for mineral analysis. *Food analysis*, 201-215.
 10. Bulska, E., & Wagner, B. (2016). Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2079), 20150369.
 11. Lajunen, L. H., & Perämäki, P. (2004). *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. Royal Society of Chemistry.
 12. Khan, S. R., Sharma, B., Chawla, P. A., & Bhatia, R. (2022). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis. *Food Analytical Methods*, 1-23.
 13. Moens, L. (1997). Applications of mass spectrometry in the trace element analysis of biological materials. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 359, 309-316.
 14. Cubadda, F. (2004). Inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of elements and elemental species in food: A review. *Journal of AOAC International*, 87(1), 173-204.
 15. Pereira JSF, Pereira LSF, Mello PA, Guimaraes RCL, Guarnieri RA, Fonseca TCO, Flores EMM. USN-ICP-MS ile daha fazla nadir toprak elementlerinin belirlenmesi için ham petrolün mikrodalga kaynaklı yanması. *Anal Chim Acta* 2014, 844, 8–14.
 16. Mazarakioti, E. C., Zotos, A., Thomatou, A. A., Kontogeorgos, A., Patakas, A., & Ladavos, A. (2022).

Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), a useful tool in authenticity of agricultural products' and foods' origin. *Foods*, 11(22), 3705.

17. Chen, J., Wang, R., Ma, M., Gao, L., Zhao, B., & Xu, M. (2022). Laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA-ICP-MS)–based strategies applied for the analysis of metal-binding protein in biological samples: an update on recent advances. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(24), 7023-7033.
18. Russo, R. E., Mao, X., & Borisov, O. V. (1998). Laser ablation sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(8-9), 461-469.
19. Fryer, B. J., Jackson, S. E., & Longerich, H. P. (1995). The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma; mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *The Canadian Mineralogist*, 33(2), 303-312.
20. Longerich, H. P., Günther, D., & Jackson, S. E. (1996). Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 355, 538-542.
21. Chen, J., Wang, R., Ma, M., Gao, L., Zhao, B., & Xu, M. (2022). Laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA-ICP-MS)–based strategies applied for the analysis of metal-binding protein in biological samples: an update on recent advances. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414(24), 7023-7033.

METAL ORGANİK KAFES YAPILARIN (MOFS) HİDROTERMAL VE KONVANSİYONEL YÖNTEMLERLE SENTEZLENEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI, BU YÖNTEMLERDE HARCANAN ENERJİ MİKTARLARININ KARŞILAŞTIRILMASI¹

Burak AY²

Emel YILDIZ³

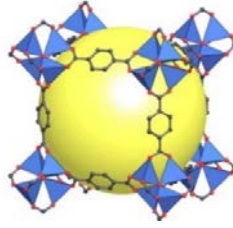
1. GİRİŞ

İlk olarak 1960’larda popüler olan koordinasyon polimeri terimi, ligandlar ile metaller arasındaki koordine kovalent bağlanma sonunda elde edilen bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bu organik ve inorganik kısımlar içeren hibrit bileşikler MOF yapılar (Metal-organik kafes) olarak da adlandırılmaktadır. MOF yapılar polimer zincirler arasında köprü görevi gören organik ligandlar ile metaller arasında oluşmuş, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve geniş yüzey alanına sahip sonsuz sayıdaki polimerik yapılardır (Şekil 1).

¹ Bu çalışma FEF2013D5 numaralı BAP projesi kapsamında Doktora Tezinden üretilmiştir.

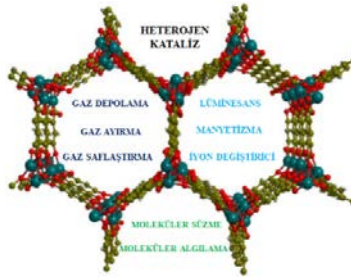
² Dr. Öğr. Üyesi, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, bay@cu.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7055-8139.

³ Prof. Dr., Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, eeyildiz@cu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-3169-491X.



Şekil 1. Ligand ve metalden elde edilmiş bir MOF yapı.

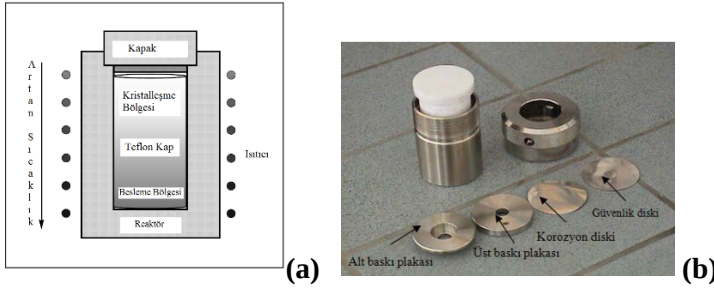
Bu yapıların tasarımı ve sentezi farklı fonksiyonel gruplara sahip organik ligandların ve metallerin seçilmesi ile başlamaktadır (Darling, 2012). Bu şekilde elde edilen yüksek esnekliğe sahip MOF'ların çok farklı uygulama alanları bulunmaktadır. Bu alanlar arasında gaz depolama, gaz ayırma, gaz saflaştırma, lüminesans, manyetizma, heterojen ve homojen kataliz, moleküler süzme ve moleküler algılama en dikkat çekiciler olarak göze çarpmaktadır (Şekil 2). MOF yapıları gözenek hacimlerinin değişken olması, yüzey alanlarının modifiye edilmesi, kafes yapılarının esnek ve önemli özelliklere sahip gözenekli materyallerin önemli ve yeni bir sınıfıdır. MOF'lar, seçilen organik bileşik ve metale bağlı olarak bir, iki ve üç boyutlu (1D, 2D, 3D) olabilen kristalin bileşiklerdir. Gözenek büyüklüklerine göre bazen belirli çözücülerin, $N_2(g)$, $H_2(g)$, ve $CO_2(g)$ gibi gazların bu gözeneklerde depolanması için de kullanılabilirler. Üretilen polimerik yapının tahmin edilmesi güç olan yapısının belirlenmesi için tek kristal X-ışını kırınım analizi karakterizasyon için ve yeni malzemelerin tasarımı için şarttır.



Şekil 2. MOF yapılarının yaygın kullanım alanları.

Ligandların ve metal iyonlarının belirli koşullarda kristalizasyonu sonucunda oluşan MOF'lar çözelti temelli metotlar ile sentezlenmektedirler. Birçok reaktifin çözünürlük problemleri düşünüldüğünde hidrotermal veya solvotermal yöntemler yüksek saflıkta kaliteli tek kristallerin sentezlenmesinde etkin yöntemlerdir. Çözelti pH değeri, kullanılan maddelerin stokiometrik oranları, tepkime süresi ve sıcaklığı başta olmak üzere, kullanılan reaktörlerin hacmi gibi önemli parametreler MOF yapıların sentezinde önemlidir. Hidrotermal sentez tanımı için literatürde değişik tanımlar bulunmaktadır. Buna göre hidrotermal sentez, sulu ortamda 100 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda, 1 bar basınç altında yapılan heterojen tepkimeler (Rabenau, 1985), yüksek basınçta aşırı sıcak çözücülerden kristallendirmenin meydana geldiği bir yöntem (Lobachev, 1973) veya kapalı bir reaktör içinde sulu çözeltilerde 100 °C ve 1 atmosfer basıncın üzerindeki şartlar altında meydana gelen tepkimeler olarak tanımlanmaktadır (Yoshimura, 1994; Roy, 1994). Farklı bilim insanları tarafından yapılmış olan tanımlamalar incelendiğinde, her bir tanımlama MOF yapılarının sentezi için uygun görünmektedir. Fakat bu sentezlerin yapılmasında kesin olarak alt sınırları belirlenmiş bir sıcaklık ve basınç şartı bulunmamaktadır. Günümüzde ortak tanımlama olarak bilim insanları hidrotermal sentezi oda sıcaklığının üzerinde 1 atmosfer basınçtan daha yüksek basınçlarda, kapalı sistemlerde ve çözücü varlığında yapılan heterojen tepkimeler olarak adlandırmaktadırlar (Byrappa, 2001). Hidrotermal koşullarda çözücü olarak su kullanılmaktadır ve doğadaki en önemli çözücülerden birisidir. Su subkritik koşullarda değişik özellikler göstermektedir. Suyun en önemli avantajlarından biri doğaya ve insana zararlı olmayıp ekonomik oluşudur. Yanıcı değildir, mutajenik ve kanserojen özellik göstermez. MOF'ların ve organik-inorganik hibrit materyallerin sentezi veya kristal olarak elde edilmesi için kullanılan temel reaktörler en sık kullanılanlardır. Şekil 3-a'da çelik bir reaktör içerisinde

hidrotermal kristallenmenin nasıl meydana geldiği resmedilmiştir. Reaktör çelik bir silindirden yapılmıştır. Reaktörün en alt kısmındaki sıcak ve üst kısmındaki soğuk bölgeleri arasındaki sıcaklık farkı kristallenmenin meydana geleceği noktaya reaktiflerin bir araya gelmesi sonucu oluşan örneğin hareket etmesini sağlayarak çözünürlüğün değişmesine neden olur.



Şekil 3. Hidrotermal kristal büyümesinin gösterimi (a) ve sentezlerde kullanılan reaktör (b).

Sıcaklık, pH, stokiometri gibi kristal elde etme parametreleri optimize edildiğinde, minik kristaller giderek daha büyük büyüme bölgesinde oluşturulabilir. Genel kullanımda reaktörler programlanabilir etüv ya da kül fırını gibi sıcaklık programı uygulanacak sistemlere yerleştirilir. Tepkime veya kristallenme daha sonra yüksek saflıkta kristal ürünler elde etmek için devam eder (Chirayil, 1998). Bu çelik reaktörler içinde teflon kaplar bulunduğu için deformasyonu önlemek için 250 °C sıcaklık ve 1800 psi basıncın üzerine çıkılmaz. Bu sıcaklıktan sonra teflon kap deforme olmaya başlar. Bu tip reaktörler alt ve üst basınç dengeleyici plakalar, korozyon ve güvenlik disklerinden oluşmaktadır (Şekil 3-b). Teflon hatlı bu çelik reaktörlerde yapıları önceden tahmin edilemeyecek yüksek saflığa sahip MOF'lar üretilmektedir.

Enerji sarfiyatı, ülkelerin günlük faaliyetleri ve yaşamı için harcadığı enerji miktarını ifade eden küresel bir sorundur.

Enerji tüketiminin verimli bir şekilde yönetilmesi, hem ekonomik hem de çevresel açıdan kritik bir öneme sahiptir. Enerji verimli cihazlar kullanmak, izolasyonu iyileştirmek, yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanmak ve farkındalık yaratmak gibi önlemler, enerji tüketimini azaltmaya yardımcı olabilir. Enerjinin verimli kullanımı, çevrenin korunmasında, maliyetlerin düşürülmesinde ve sürdürülebilir bir geleceğin inşa edilmesinde hayati bir rol oynar. Grubumuzun önceki çalışmalarında termal kararlılıkları yüksek dikarboksilik asit ligandları kullanılarak hidrotermal şartlar altında sentezlenmiş ve karakterize edilmiş olan MOF'lar, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{pyrz})]_n$ (**MOF 1**), $\{[\text{Ni}_2(\text{NA})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**MOF 2**), $[\text{Ce}_2(2,5\text{-pydc})_2(2,5\text{-pip})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**MOF 3**), $(\text{H}_2\text{pip})_n[\text{Pr}_2(2,6\text{-pydc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**MOF 4**), $(\text{H}_2\text{pip})_n[\text{Sm}_2(2,6\text{-pydc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**MOF 5**) (pyrz: 2,3-pirazin dikarboksilik asit, 2,5-pydc: 2,5-piridin dikarboksilik asit, 2,6-pydc: 2,6-piridin dikarboksilik asit, H_2pip : 2,5-piperazin dikarboksilik asit, NA: Nikotinic asit), farklı yöntemlerde harcanan enerji miktarlarını karşılaştırmak amacı ile seçilmiştir (Ay, B., 2015, 2016). Bu koordinasyon polimerleri MOF yapılar olarak bilinmektedir. Sentezler iki farklı yöntem olarak tercih edilen hidrotermal ve konvansiyonel yöntemlerdir. Bu şekilde MOF yapılarının sentezinde en etkili metodun belirlenmesi amaçlanmış ve bu yöntemlerle elde edilen maddelerin yüksek çözünürlüklü mikroskop görüntüleri kıyaslanmıştır. Tepkime sıcaklığı ve süreleri harcanan enerji sarfiyatları açısından kıyaslandığında, ilgili kompleksler için hidrotermal yöntemde harcanan enerji miktarının %5-47 arasında değişen oranda daha az maliyetli olduğu tespit edilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Sentezlerde kullanılan kimyasallar hiçbir saflaştırma olmadan ticari olarak satın alınmıştır. Çözeltilerin pH ölçümleri pH 211 Hanna Instruments marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Yüksek çözünürlüklü (HD) mikroskop görüntüleri Leica EZ4 HD mikroskop cihazı ile konvansiyonel sentezler 630 Watt Velp marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal deney ortamı olarak 850 Watt Elektromag M 420 P marka etüvde, hidrotermal sentezler ise 23 mL hacimli teflon hatlı Parr Asit Digestion Bomb çelik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir.

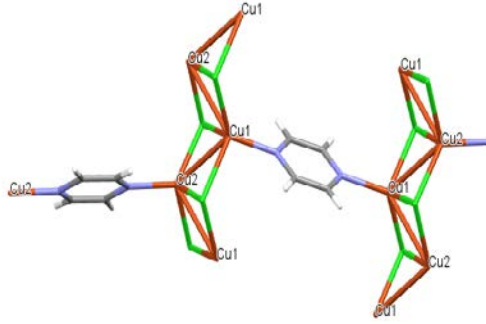
2.2. Metot

2.3. Genel Hidrotermal Sentezler

MOF'ların sentezi hidrotermal koşullarda subkritik su ortamında farklı tepkime sıcaklığı (160-180°C), tepkime süreleri (60-120 saat) ve farklı pH (2.00-7.00) değerlerinde, hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, farklı ligand grupları içeren Cu, Ni, Ce, Pr ve Sm metallerinin polimerik kompleksleri daha önce grubumuz tarafından sentezlenen ve yapıları karakterize edilen polimerlerdir (Ay, B., 2015, 2016).

2.3.1. MOF 1'in Hidrotermal Sentezi

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1023 g, 0.60 mmol), pyrz (0.1008 g, 0.60 mmol), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.0270 g, 0.30 mmol) ve H_2O (10.00 mL, 555.60 mmol) bileşikleri daha önce optimize edilmiş molar oranlarda (2.00: 1.00: 2.00: 1.00: 1858) alınarak hidrotermal şartları sağlayacak teflon içeren Parr reaktöre ilave edildi.

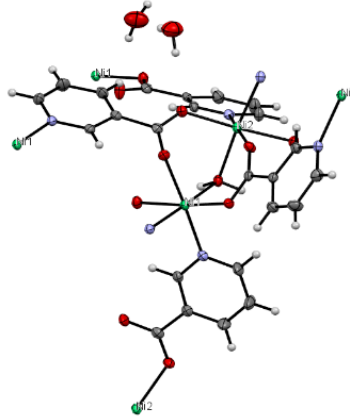


Şekil 4. MOF 1'e ait tek kristal X-ışını görüntüsü.

Heterojen karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. pH değeri ölçülen (pH: 2.00) çözelti 180 °C'de 120 saat etüvde ısıtıldı. Tepkime süresi tamamlandığında reaktör oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi. Homojen çözelti ve turuncu kristaller süzülerek son pH değeri 5.00 olan çözeltiden ayrıldı. Elde edilen madde saf su ile yıkandı. Parlak iğne kristaller oda sıcaklığında kurutuldu (Ay, 2016).

2.3.2. MOF 2'nin Hidrotermal Sentezi

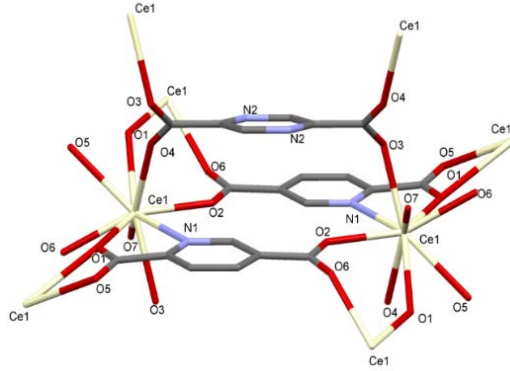
NiCl₂.6H₂O (0.1920 g, 0.80 mmol), 2,3-pydc (0.1340 g, 0.80 mmol), NaOH (0.0640 g, 1.60 mmol) ve H₂O (5.00 mL, 277.80 mmol) bileşikleri optimize edilmiş molar oranlarda (1.00:1.00:2.00:347.20) tartılarak oda sıcaklığında karıştırıldı. Yeşil renkli çözeltinin pH değeri (3.60) ölçüldükten sonra 160 °C'de etüv içinde 96 saat ısıtıldı. Tepkime süresi tamamlandığında reaktörün oda sıcaklığına kadar gelmesi beklendi. Turkuaz kristaller süzüldü ve son durumdaki çözelti pH:2.00 olarak ölçüldü. Oluşan kristaller saf su ile yıkandı ve kurutuldu (Ay, 2015).



Şekil 5. MOF 2'ye ait monomerin tek kristal X-ışını görüntüsü. Nikel: Yeşil, Azot: Mor, Karbon: Gri, Oksijen: Kırmızı, Hidrojen: Beyaz.

2.3.3. MOF 3'ün Hidrotermal Sentezi

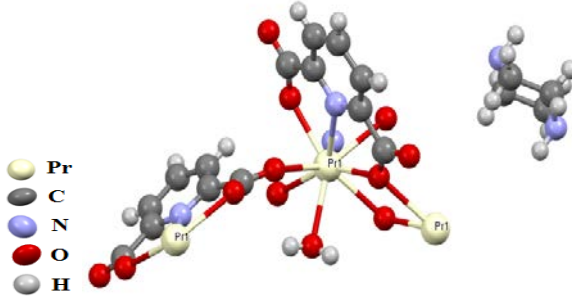
Ce(NO₃)₃.6H₂O (0.1303 g, 0.30 mmol), 2,5-pydc (0.1504 g, 0.90 mmol), piperazin (0.0258 g, 0.30 mmol) ve H₂O (5.00 mL, 277.80 mmol) bileşikleri optimize edilmiş molar oranlarda (1.00:3.00:1.00:926) alınarak reaktöre aktarıldı. Heterojen çözelti oda sıcaklığında 30 dakika maksimumu homojenizasyon için karıştırıldı. pH değeri ölçülen (pH: 2.50) çözelti 160 °C'de 72 saat etüvde ısıtıldı. Tepkime süresi tamamlandığında etüvdeki reaktörün oda sıcaklığına kadar gelmesi beklendi. Kristaller süzüldü ve son durumdaki çözelti pH'sı 4.60 olarak ölçüldü. Oluşan madde saf su ile yıkandı. Parlak ve sarı renkli kristaller oda sıcaklığında kurutuldu (Ay, 2016).



Şekil 6. MOF 3’e ait tek kristal X-ışını görüntüsü. Netlik olması açısından hidrojen atomları gösterilmemiştir.

2.3.4. MOF 4’ün Hidrotermal Sentezi

Pr(NO₃)₃.6H₂O (0.1305 g, 0.30 mmol), 2,6-pydc (0.1505 g, 0.90 mmol), piperazin (0.0775 g, 0.90 mmol) ve H₂O (5.00 mL, 277.80 mmol) bileşikleri optimize edilmiş molar oranlarda (1.00:3.00:3.00:926) tartılarak teflon hatlı çelik reaktöre ilave edildi. Heterojen çözelti maksimum homojenizasyon için oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. pH değeri ölçülen (pH: 6.00) çözelti etüvde 170 °C’de 60 saat boyunca ısıtıldı.



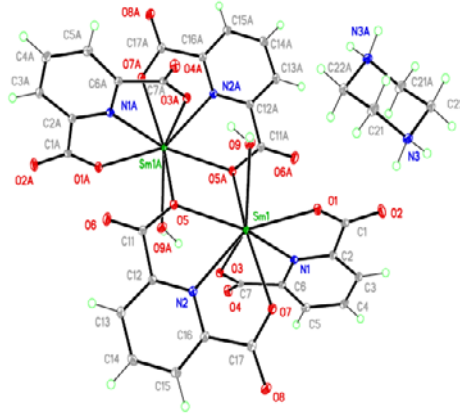
Şekil 5. MOF 4’e ait asimetrik birimin tek kristal X-ışını görüntüsü.

Tepkime süresi tamamlandıktan sonra reaktörün oda sıcaklığına gelmesi için beklendi. Reaktör açıldığında, pH değeri 6.55 olan homojen çözeltiden oluşan kristaller süzüldü. Elde

edilen madde saf su ile yıkandı. Parlak yeşil renkli kristaller oda sıcaklığında kurutuldu.

2.3.5. MOF 5'in Hidrotermal Sentezi

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1333 g, 0.30 mmol), 2,6-pydc (0.1504 g, 0.90 mmol), piperazin (0.0775 g, 0.90 mmol) ve H_2O (5.00 mL, 277.80 mmol) bileşikleri optimize edilmiş molar oranlarda (1.00:3.00:3.00:926) tartılarak teflon hatlı Parr reaktöre eklendi. Heterojen çözelti maksimum homojenizasyon için oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri (pH: 4.80) ölçüldükten sonra 180 °C'de etüv içerisinde 72 saat ısıtıldı. Tepkime süresi tamamlandığında reaktör soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelen kristaller süzüldü ve çözelti pH değeri 6.20 olarak ölçüldü (pH= 6.20). Elde edilen açık sarı parlak kristaller süzülüp kurutuldu (Ay, 2016).



Şekil 7. MOF 5'e ait $\text{Sm}(\text{III})$ dimerik biriminin X-ışını görüntüsü.

2.4. Konvansiyonel Sentezler

$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.30 mmol) (Ln: Pr^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+}), 2,3-pyrrz/2,3-pydc/2,5-pydc/2,6-pydc (0.90 mmol), piperazin (0.30/0.90 mmol) ve $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ (5.0 mL, 0.278 mmol) karışımı 1.00:3.00:1.00:926 ve 1.00:3.00:3.00:926 molar oranlarında

alınarak tek boyunlu cam reaksiyon balonuna eklendi. Çözelti oda koşullarında 30 dakika karıştırıldı. Çözeltilerin ilk pH değerleri ölçüldü. Tepkime sıcaklık ve süreleri hidrotermal koşullar ile aynı olacak şekilde ayarlandı. Sıcaklıkları önceden 160-180 °C ayarlanmış yağ banyosuna alınarak 60-120 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda sistem soğumaya bırakıldı. Balon içerisindeki çözeltinin son pH değeri ölçüldü. Elde edilen bileşikler süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. Son olarak örnekler hidrotermal koşullarda sentezlenen kristaller ile karşılaştırıldı.

2.5. Harcanan Enerji Miktarının Hesaplanması

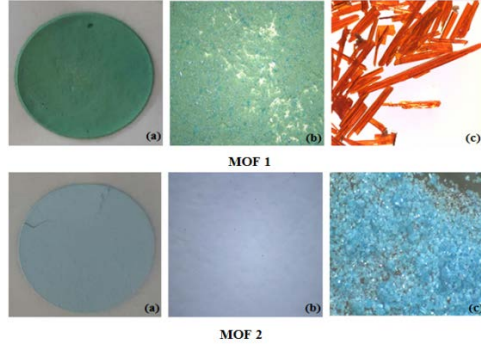
Enerji sarfiyatlarının belirlenmesi için hidrotermal yöntemle yapılan hesaplamalarda etüv, konvansiyonel yöntemle yapılan deneylerin hesaplanmasında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır. Enerji sarfiyatları KÖHLER marka (Ael.Mf.12) monofaze dijital elektrik sayacı kullanılarak yapılmıştır. Aynı olmak şartıyla etüv ve ısıtıcılar konvansiyonel ve hidrotermal deney süreleri (24-120 saat) boyunca ilgili sıcaklıklardaki (100-200 °C) ölçümler sonucunda sistemde harcanan toplam enerji tüketimi kWh cinsinden hesaplandı. Ölçümler üç paralel olacak şekilde yapılarak ortalamaları alındı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Hidrotermal ve Konvansiyonel Sentez Yöntemlerinin Karşılaştırılması

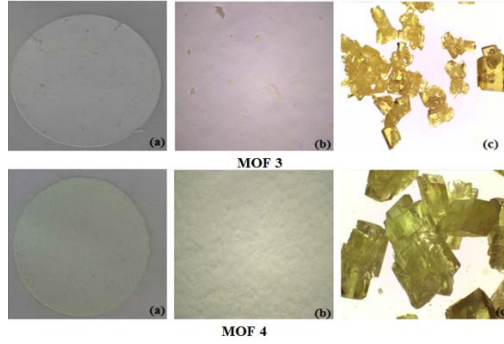
Bu çalışmanın temel amacı, hidrotermal tepkime koşullarını hem enerji harcanması hem de kristalinite açısından konvansiyonel yöntemlerle kıyaslamaktır. Literatür çalışmaları incelendiğinde hidrotermal yöntem ile mikrodalga destek hidrotermal (Trankle, 2013) ya da solvotermal yöntemlerin kıyaslanmaları yapılmıştır (Murugan, 2008). Bu yöntemler

birbirleriyle çözücü miktarı ve tepkime süreleri bakımından karşılaştırılmıştır. Mikrodalga destek hidrotermal tepkimelerde daha az çözücü kullanarak kısa sürelerde tepkimelerin gerçekleşebildiği rapor edilmiştir. Ancak geleneksel yaş yöntemlerle hidrotermal yöntemin gerek kristal fazlığı gerek enerji sarfiyatı bakımında kıyaslandığı bir çalışmanın olmadığı görülmüştür. Bu amaçla belirlenen ligand ve metaller kullanılarak hem hidrotermal koşullarda hem de konvansiyonel metot ile sentezler gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal şartlarda yüksek saflıkta tek kristaller elde edilirken, yaş yöntem ile yapılan denemeler sonucunda bu kristaller elde edilememiştir. Hidrotermal koşullar altında sentezlenen MOF'lara ait tek kristal X-ray görüntüleri **Şekil 4-7**'de görülmektedir. Her bir MOF yapısına ait detaylı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve çeşitli teknikler kullanılarak yapıları aydınlatılabilmektedir (Ay, 2015; 2016). Hidrotermal yöntem kullanarak yüksek saflıklarda MOF'lar elde edilmiştir. Aynı bileşiklerin konvansiyonel yöntemle sentezlenebilirliğini belirlemek için hidrotermal koşullarda optimize edilen tepkime koşulları kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar fotoğraflanarak ve yüksek çözünürlüklü mikroskop kullanarak karşılaştırılmıştır. **Şekil 8-10**'da her iki yöntemle elde edilmiş örneklerle ait görüntüler sunulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda konvansiyonel yöntem kullanarak hidrotermal şartlarda sentezlenen yüksek saflıktaki kristallerin elde edilemeyeceği belirlenmiştir. **Şekil 8-c**'de görünen **MOF 1**'e ait turuncu renkli iğne kristaller hidrotermal koşullarda elde edilmiş olup, konvansiyonel yöntemle karışım halinde yeşil toz madde elde edilmiştir.



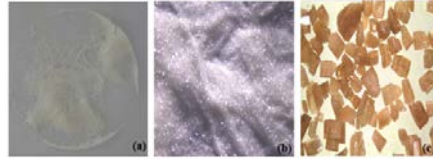
Şekil 8. MOF 1 ve 2'ye ait fotoğraf görüntüleri (a: Konvansiyonel Yöntem) ve HD mikroskop görüntüsü (b: Konvansiyonel Yöntem). MOF 1 ve 2'ye ait HD mikroskop görüntüsü (c: Hidrotermal Yöntem).

Bu heterojen karışım içinde başlangıçta kullanılan metal tuzu ile ligandın halen kaldığı ve koordinasyonun meydana gelmediği görülmüştür. **MOF 2'**ye ait turkuaz kristaller hidrotermal koşullarda elde edilmiş olup, konvansiyonel yöntemle açık mavi ve toz bir katı oluşmuştur. Burada da benzer şekilde hem renk hem de kristal kalitesi bakımında farklı maddeler oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 9. MOF 3 ve 4'e ait fotoğraf görüntüleri (a: Konvansiyonel Yöntem) ve HD mikroskop görüntüsü (b: Konvansiyonel Yöntem). MOF 3 ve 4'e ait HD mikroskop görüntüsü (c: Hidrotermal Yöntem).

Şekil 9-c’de MOF 3 ve MOF 4’e ait yüksek saflık ve kübik şekillere sahip sarı ve yeşil renkli kristaller hidrotermal koşullar altında sentezlenmiştir. Ancak benzer konvansiyonel koşullar altında karışım halinde olan beyaz ve açık sarı toz halinde maddeler elde edildiği gözlenmiş, yüksek saflıktaki kristalin MOF yapılarının bu yöntemle sentezlenemeyeceği anlaşılmıştır. Şekil 10’da farklı yöntemlerle elde edilmiş MOF 5’e ait görüntüler görülmektedir. Hidrotermal koşullarda sarı renkli kübik yapıda kristaller elde edilmiştir. Konvansiyonel yöntem ile beyaz ligand kristalleri elde edilmiş, çözelti fazında ise metal tuzunun çözünür formda kalarak bağlanma meydana gelmediği sonucuna varılmıştır. Hidrotermal sentezlerde çözücü olarak su kullanılarak Şekil 8-10’da görülen kristaller optimize edilmiş koşullar altında sentezlenmiştir. Çalışmanın amaçlarından biri olan konvansiyonel yöntemle sentezleme çalışmalarında çözücü olarak suyun yanı sıra etanol ve metanol ile de sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ne yazık ki her bir çözücüde benzer şekilde farklı renklerde ve yapılarda karakterize edilemeyen toz maddeler elde edilmiştir.



MOF 5

Şekil 10. MOF 5’e ait fotoğraf görüntüsü (a: Konvansiyonel Yöntem) ve HD mikroskop görüntüsü (b: Konvansiyonel Yöntem). MOF 5’e ait HD mikroskop görüntüsü (c: Hidrotermal Yöntem).

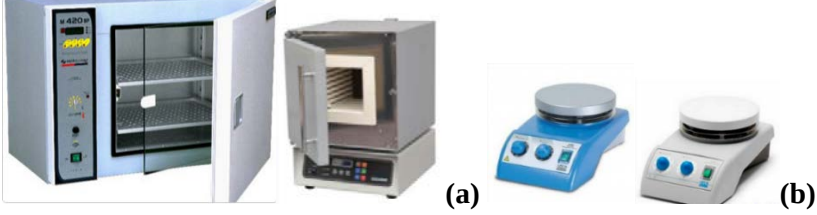
Subkritik hidrotermal reaksiyonlarda, su reaksiyona kimyasal bir bileşen olarak katılabildiği gibi ortamda katalitik etki de gösterebilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınçlı hidrotermal ortamda suyun çok farklı özellikleri bulunmaktadır. Arrhenius denkleminde göre, $\ln k / dt = E / RT^2$, reaksiyon hızı

sabiti artan sıcaklık ile üstel bir fonksiyona sahiptir. Bu nedenle, hidrotermal koşullardaki artışın ana nedeni artan sıcaklık ve basınç ile birlikte suyun iyonlaşma sabitinin artmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık arttıkça suyun viskozitesi ve yüzey gerilimi azalmaktadır (Yang, 2019). Bunun sonucunda moleküllerin ve iyonların çözelti içindeki hareketliliği de büyük ölçüde artar ve kristaller subkritik koşullarda geleneksel yöntemlere göre daha hızlı büyümeye başlar. Hidrotermal şartlarda dielektrik sabiti, artan basınç ve sıcaklıkla birlikte azalır. Bu azalma suyun çözücü özelliklerini etkiler ve organik bir çözücü gibi çözme yeteneği gösterir. Hidrotermal koşullar altında konvansiyonel yöntemlerde elde edilemeyecek yüksek saflıkta ve kalitede kristal fazların oluşmasında suyun subkritik ortamdaki bu özelliklerinin etkili olduğu görülmektedir.

3.2. Hidrotermal ve Konvansiyonel Yöntemlerde Harcanan Enerji Miktarlarının Kıyaslanması

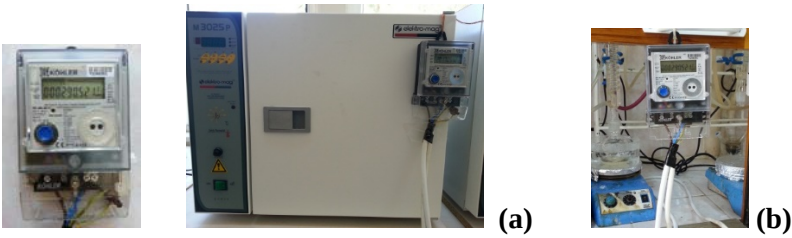
Konvansiyonel yöntemlerle yapılan deneylerde ısıtma işlemleri karıştırmalı manyetik ısıtıcı ya da mantolu ısıtıcılarda yapılırken, bu işlemler hidrotermal sentezlerde çoğunlukla atmosferik ortama kapalı olan etüv ya da kül fırınlarında yapılmaktadır (**Şekil 11**). Her bir yöntemin kendi içinde farklı dinamikleri ve prensipleri olup optimum koşullarının sağlanması sonucu uygun kristaller sentezlemek mümkündür. Ancak son yıllarda özellikle hidrotermal ve konvansiyonel yöntemlerde harcanan enerji miktarlarının farklı olduğu, hidrotermal yöntemlerde etüv ya da kül fırınlarında günlerce devam eden tepkimeler sonucunda çok fazla enerji harcandığı düşünülmektedir. Hidrotermal yöntemin yüksek sıcaklıklarda (100-200 °C) ve birkaç gün süren uzun tepkime sürelerinde (24-120 saat) gerçekleşmesi enerji sarfiyatının çok olduğu ve bunun bir dezavantaj olduğu öne sürülmektedir. Hidrotermal yolla elde edilen kristallerin benzer şartlarda konvansiyonel yöntemlerle de elde edilebileceğidir (Shandilya, 2016). Bu çalışmada

olumsuzluk ifade eden görüşlere deneysel verilerle daha somut verilerle açıklık getirmek amaçlanmış, iki yöntem; harcanan enerji miktarları ve benzer deney koşullarında karşılaştırılmıştır.



Şekil 11. Isıtma sistemleri (a:Hidrotermal, b:Konvansiyonel).

KÖHLER marka monofaze elektrik sayacı ile hidrotermal ve konvansiyonel yöntemlerde aynı şartlarda harcanan enerji miktarları ölçülmüştür. 850 Watt çıkışlı etüv hidrotermal yöntem için, 630 Watt çıkışlı manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ise konvansiyonel yöntem için kullanılmıştır. Sistemlere elektrik sayacı bağlanarak (Şekil 12) harcanan enerji sarfiyatları kWh cinsinden hesaplanmıştır. Adana iklim koşullarında gerçekleştirilen ölçümler Ocak-Mart ayları arasında yapılarak tamamlanmıştır. Sistem sıcaklığı 100-200 °C, tepkime süresi 6-120 saatleri arasında değişen iki farklı yöntem için kullanılan ısıtma sistemlerindeki harcanan enerji miktarları ölçülmüştür.



Şekil 12. Yöntemlerde harcanan enerji miktarlarını ölçen monofaze elektrik sayaçları (a: Hidrotermal, b: konvansiyonel).

Tablo 1'de her bir sıcaklık aralığında farklı sürelerde yöntemlerde harcanan enerji miktarları verilmiştir. Özellikle sıcaklık artışları ile birlikte her iki yöntemde de enerji sarfiyatı beklendiği üzere artmaktadır. Benzer şekilde aynı sıcaklıkta

sürenin artması ile de enerji sarfiyatı artmakta ancak hidrotermal yöntemdeki artış oranının konvansiyonel yöntemle göre daha az olduğu gözlenmiştir. Tüm sıcaklık ve sürelerde konvansiyonel yöntemde yani ısıtıcı kullanılarak yapılan ölçümlerde harcanan enerji sarfiyatının daha fazla olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve sürelerle ilgili olarak konvansiyonel yöntemde harcanan enerji miktarının hidrotermal yöntemle göre %5.87 ile %46.47 kWh arasında daha fazla olduğu görülmektedir. Hidrotermal yöntemde harcanan enerjinin yaklaşık %5 ile %47 arasında daha az olduğu anlamına gelmektedir. Yapılan ölçümler ile belirlenen tüm sıcaklık ve tepkime sürelerinde hidrotermal yöntemde kullanılan etüvün harcadığı enerjinin daha az olduğu görülmektedir. Etüvler dıştan yalıtımlı ve atmosfere kapalı kontrollü sistemlerdir. İstenilen sıcaklığa gelene kadar enerji harcamaya devam eder. İlgili sıcaklığa geldikten sonra enerji sarfiyatı olmayacaktır. Kapağı açılmadığı müddetçe iç sıcaklığı kolayca değişmez. Bu durum etüv ile yapılan ölçümlerde özellikle 24 saat sonunda harcanan enerjiye kWh olarak yansımıştır ve yukarıdaki durumu doğrulamaktadır (**Tablo 1**). Fakat bu konvansiyonel yöntemlerde kullanılan ısıtıcılarda gözlenmemiştir. Kullanılan manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar atmosfere açık sistemlerdir. Dolayısıyla etüv gibi yalıtılmış cihazlar olmadığından ve hava ile sürekli temas halindedirler. Ayarlanan sıcaklıkta sabit kalabilmesi için sürekli enerji sarf ederler. Sonuç olarak bu ölçümler sayesinde **hidrotermal yöntemde harcanan enerji sarfiyatının konvansiyonel yöntemlere göre daha az olduğu kanıtlanmıştır**. Ayrıca hidrotermal yöntemin yüksek ürün saflığı ve homojenite, simetrik ve kararlı kristaller elde edilmesi, tahmini zor, konvansiyonel yöntem ile sentezlenemeyen orijinal ve ilginç moleküler yapıların oluşması, çok düşük çözünürlüğe sahip kristallerin elde edilmesi gibi avantajlarıyla birlikte, daha az enerji sarfiyatı da göz önüne alındığında konvansiyonel yöntemlere göre oldukça üstün bir metod olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca karmaşık yapıların çözülmesinde en

güvenilir yöntemlerden biri olan X-ray analizi için kaliteli tek kristallerin sentezlenmesinde etkili bir yöntem olması da diğer bir önemi olarak dikkat çekmektedir.

Tablo 1. Yöntemlerde harcanan enerji miktarları.

Sıcaklık (°C)	Tepkime Süresi (Saat)	Harcanan Enerji Miktarı (kWh)		Fark (%kWh)
		Hidrotermal Yöntem	Konvansiyonel Yöntem	
100	6	1.023	1.236	20.82
	12	1.763	2.032	15.26
	24	2.832	3.702	30.72
	48	5.530	6.636	20.00
	72	8.262	9.264	12.13
120	6	1.205	1.427	18.42
	12	2.302	2.926	27.11
	24	3.718	4.813	29.46
	48	7.348	8.448	14.97
	72	11.001	12.197	10.87
140	6	1.358	1.546	13.84
	12	2.798	3.763	34.49
	24	4.662	5.866	25.83
	48	9.074	10.274	13.22
	72	13.588	14.789	8.84
160	6	1.560	1.737	11.35
	12	3.883	4.903	26.27
	24	5.631	6.667	18.39
	48	11.045	12.464	12.85
	72	15.173	16.574	9.23
	96	17.481	19.148	9.54
180	6	1.726	2.257	30.76
	12	4.826	5.830	20.80
	24	6.510	7.559	16.11
	48	12.915	14.834	14.86
	72	19.004	21.376	12.48
	120	24.634	26.257	6.59
200	6	2.348	3.439	46.47
	12	5.943	6.684	12.47
	24	7.575	8.020	5.87
	48	14.823	16.709	12.72
	72	22.270	24.550	10.24

4. SONUÇ

Bu çalışmanın ilk amacı, hidrotermal yöntem ile sentezlenen yüksek saflığa sahip kristal formdaki MOF bileşiklerinin konvansiyonel yöntem ile elde edilemeyeceğini araştırmaktır. Bunun için daha önce sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiş olan **MOF 1-5** olarak isimlendirilmiş koordinasyon polimerleri tercih edilmiş ve yeniden sentezlenmiştir. Hidrotermal koşullarda sentezlenen komplekslerin **konvansiyonel yöntem ile sentezlenemediği görülmüştür**. Hidrotermal koşullarda kullanılan sıcaklık, süre, çözücü ve metal-ligand stokiometrik oranları kullanıldığında kristal olmayan, karışım halinde karakterize edilemeyen ürünler elde edilmiştir. Metal ve ligand varlığında subkritik ortam olan hidrotermal reaksiyonların yeni ve ilginç özellikli malzemelerin yüksek saflıkta ve tek kristalleri halinde elde edilmesinde etkili bir metot olduğu gözlenmiştir. Çalışmanın ikinci amacı ise enerji sarfiyatı açısından hangi yöntemin daha az enerji harcadığını belirlemektir. Ölçümler Ocak-Mart ayları arasındaki mevsim koşullarında gerçekleştirilmiştir. Etüv ve ısıtıcı sıcaklığı 100-200 °C, sürelerin 6-120 saat arasında belirlenen koşullarında iki cihazda harcanan enerji miktarları eş zamanlı olarak kWh cinsinden ölçülmüştür. Hidrotermal yöntemde kullanılan etüv ile yapılan farklı sıcaklık ve sürelerdeki denemelerde, konvansiyonel yöntemde kullanılan ısıtıcıya göre harcanan enerji sarfiyatlarının %5-47 arasında değişen oranlarda daha düşük olduğu görülmüştür. Hidrotermal şartlarda sentezlenen yüksek saflıktaki tek kristallerin konvansiyonel yöntem ile sentezlenemeyeceği gerçeği ile MOF'ların üretiminde hidrotermal yöntemin hem çok daha etkili hem de daha az enerji sarfiyatı olan bir metot olduğu sonucuna varılmıştır. Sentezlenen MOF yapılarının tek kristal formda olmasının yanı sıra sentez aşamasında sadece su kullanılıp herhangi bir organik ya da inorganik çözücü kullanılmaması, kristallerin çok yüksek saflıkta elde edilmesi, su

içerisinde elde edilen kristallerin birçok organik ve inorganik çözücüde çözünmemesi çevre dostu olarak yöntemin tercih edilebilirliğini de arttırmaktadır. Çalışma bu belirsizlikleri gidererek literatürdeki boşluğu doldurması açısından da değerlidir.

KAYNAKÇA

- Ay, B., Karaca, S., Yıldız, E., Lopez, N., Nanao, M. H., & Zubieta, J. (2016). In situ hydrothermal syntheses, structures and photoluminescent properties of four novel metal-organic frameworks constructed by lanthanide (Ln = Ce(III), Pr(III), Eu(III)) and Cu(I) metals with flexible dicarboxylate acids and piperazine-based ligands. *Journal of Solid State Chemistry*, 233, 415-421
- Ay, B., Yağ, G., Yıldız, E., & Rheingold, A. L. (2015). Hydrothermal synthesis and characterization of $\{[Ni_2(NA)_4(\mu-H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ (HNA = nicotinic acid) and its heterogeneous catalytic effect. *Polyhedron*, 88, 164-169.
- Ay, B., Yıldız, E., Felts, A. C., & Abboud, K. A. (2016). Hydrothermal synthesis, structure, heterogeneous catalytic activity and photoluminescent properties of a novel homoleptic Sm(III)-organic framework. *Journal of Solid State Chemistry*, 244, 61-68.
- Ay, B., Yıldız, E., & Kani, İ. (2016). Novel heteroleptic lanthanide organic frameworks containing pyridine-2,5-dicarboxylic acid and in situ generated piperazine-2,5-dicarboxylic acid from piperazine: Hydrothermal synthesis and luminescent properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 233, 44-51.
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2001). *Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and material processing* (p. 502). New Jersey, USA.
- Chirayil, T., Zavalij, P. Y., & Whittingham, M. S. (1998). Hydrothermal synthesis of vanadium oxides. *Chemistry of Materials*, 10(10), 2629-2640.

- Darling, K. A. (2012). *Hydrothermal chemistry of the M(I,II)polyazaheteroaromic/anion system: Structural consequences of coordinating anions* (Doktora tezi). Syracuse University Science and Arts Faculty.
- Lobachev, A. N. (1973). *Crystallization processes under hydrothermal conditions* (p. 255). Consultants Bureau, New York, USA.
- Murugan, A. V., Muraliganth, T., & Manthiram, A. (2008). Comparison of microwave assisted solvothermal and hydrothermal syntheses of LiFePO₄/C nanocomposite cathodes for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 14665-14671.
- Rabenau, A. (1985). The role hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24, 1026-1040.
- Roy, R. (1994). Acceleration the kinetics of low-temperature inorganic syntheses. *Journal of Solid State Chemistry*, 111, 11-17.
- Shandilya, M., Rai, R., & Singh, J. (2016). Review: Hydrothermal technology for smart materials. *Advances in Applied Ceramics*, 115(6), 354-376.
- Trankle, S., Jahn, D., Neumann, T., Nicoleau, L., Hüsing, N., & Volkmer, D. (2013). Conventional and microwave assisted hydrothermal syntheses of 11 Å tobermorite. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 10318-10326.
- Yang, G., & Park, S. (2019). Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials*, 12, 1177-1195.
- Yoshimura, M., & Suda, H. (1994). Hydrothermal processing of hydroxyapatite: Past, present, and future. In P. W. Brown

& B. Constanx (Eds.), *Hydroxyapatite and related materials* (pp. 45-72). CRC Press.

ALZHEIMER'S DISEASE AND ALZHEIMER BIOMARKERS: AMYLOID β PEPTIDES

Esra ÖRÜM¹

Derya KOYUNCU ZEYBEK²

1. INTRODUCTION

Alzheimer's disease (AD), a type of dementia, occurs due to neuron and synapse losses in various parts of the central nervous system. In this disease, decreased cognitive functions, self-care deficits, and different neuropsychiatric and behavioral disorders can be observed (Lleo et al., 2006; Monteiro et al., 2023; Krishnamurthy et al., 2024).

Pathological and clinical factors seen in AD are oxidative stress, increased acetylcholinesterase activity, mitochondrial dysfunction, neuroinflammation and genotoxicity, deposition of amyloid β peptides, hyperphosphorylation of tau proteins, neurofibrillary tangles, massive neuronal death, and inflammation. These factors increase neurodegeneration (Castillo et al., 2024).

Biomarkers are biological molecules or signals that show molecular differences at physiological and pathological levels. The most expected characteristics of biomarkers are that they are reproducible, cost-effective, quick, and easy to measure, can

¹ MSc, Kütahya Dumlupınar University, Institute of Graduate Education, Department of Biochemistry, esra.orum@ogr.dpu.edu.tr, ORCID: 0009-0007-9709-2990.

² Prof. Dr., Kütahya Dumlupınar University, Science and Art Faculty, Department of Biochemistry, derya.kzeybek@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0003-4214-1744.

discriminate in similar situations, and give highly accurate responses (Varesi et al., 2022).

It offers an active research area for the identification of AD through different biomarkers. Among these markers, amyloid β ($A\beta$) peptides have been one of the reliable molecular biomarkers for the detection, early screening, and diagnosis of AD (Ke et al., 2018; Santillán-Morales et al., 2024). It highlights the importance and necessity of identifying biomarkers for early diagnosis of the disease (Fereshetian et al., 2021). For the quantification of $A\beta$, various imaging techniques, mass spectroscopy, biosensor systems, microarrays, and ELISA methods can be used (Ramesh and Govindaraju, 2022). In this book chapter, the pathology of AD and the properties of $A\beta$ peptides, one of the main biomarkers, will be discussed.

2. ALZHEIMER'S DISEASE (AD)

AD was named after the German doctor Alois Alzheimer, who first described the disease in 1906 (Prasansuklab and Tencomnao, 2013). Dr. Alzheimer conducted studies to associate the behaviors of a patient named Augusta Deter, who was faced with progressive cognitive disorders, concentration problems, hallucinations, psychosocial inadequacy, and forgetfulness, with the brain structure. After the patient's necropsy, he showed the presence of plaques, neurofibrillary tangles, arteriosclerotic changes, and significant cell loss (atrophy) in the cerebral cortex (Maurer et al., 1997). Dr. Emil Kraepelin, a colleague of Dr. Alzheimer, gave the name Alzheimer's disease in a medical book published in 1910.

AD is the most common type of dementia. The World Health Organization's 2013 epidemiology update predicts that the number of people suffering from the disease will rise to

more than 152 million by 2050 (Van Oostveen and de Lange, 2021; Khan and Kumar, 2020).

It causes a range of biological, cognitive, and physical changes and accounts for 60-80% of dementia cases. AD, which is a common disease generally seen in older adults, is rarely seen in young people. The symptoms of the disease, which progresses at a different rate in everyone, are almost the same (Prasansuklab and Tencomnao, 2013; Raskin et al., 2015). Some of the symptoms seen in sick individuals are difficulties in language and problem-solving skills, memory loss and difficulty in thinking, cognitive decline, as well as clinical symptoms such as apoptosis and oxidative stress resulting in synaptic terminal loss and neuronal death (Gallucci et al., 2022; Chen et al., 2025).

The disease can be divided into various stages. In the first stage, people have difficulty remembering past events or the names of people close to them, in addition to apathy and depression in their daily lives. In the early stages, the individual's mental functioning is usually preserved, but cognitive flexibility and sensory memory begin to deteriorate. In later stages, memory loss deepens, long-term memory is affected, and the individual may not even recognize their immediate surroundings. The perception of time and space gradually diminishes and collapses, confusion increases, and cognitive abilities decline (Van Oostveen and de Lange, 2021). The interval between the onset of pathophysiologic change and clinical symptoms in Alzheimer's patients is approximately 20 years. In this time interval, the use of biomarkers to follow the early pathologic distribution of clinical managers offers an essential opportunity (Grigoli et al., 2024).

In Alzheimer's disease, clinical symptoms usually do not appear until later in life. However, the pathological process of

the disease starts decades before clinical symptoms. Several stages are observed before the onset of clinical symptoms. These include memory and language changes in the patient. This stage is characterized by subjective memory complaints (Fulop et al., 2021). In addition to aging, many biological and environmental factors can lead to the development of disease. These include genetic changes, polymorphisms, abnormal immune and inflammatory responses, and biological factors. Another factor is the environment, including education level, traumatic brain injury, oxidative stress, medications, and hormone replacement therapy (Dong et al., 2012).

The mechanism of AD has been widely studied in recent years. The most recognizable anatomical manifestation of the disease is senile plaques, which are usually due to the increase of A β peptides. Neurons generally produce amyloid-beta peptides, and these peptides become harmful through agglomeration, i.e., deposition, forming folded beta sheets linked by hydrogen bonds. (Zaretsky and Zaretskaia, 2021). Another change is the intracellular accumulation of Tau proteins, which abnormally form neurofibrillary tangles (Bowirrat, 2022).

Biomarkers that are prominent in applications for early detection of AD generally show two main neurological features. Early diagnosis of AD has focused on detecting the pathological assembly of A β plaques and neurofibrillary tangles. Studies are conducted to measure the amount of A β peptides and total and/or phosphorylated tau proteins in the cerebrospinal fluid (CSF) with the help of advanced imaging methods, especially magnetic resonance imaging and positron emission tomography (MRI and PET) (Villa, 2020). However, these methods also have limitations. Clinical diagnosis is subjective due to the high heterogeneity of patients and has accuracy problems. Cognitive screening tools cannot accurately detect cognitive decline. In

addition, imaging modalities are expensive and of limited use due to radiation (Gao et al., 2023).

The most investigated biological fluid for the detection of biomarkers of AD has been CSF, where changes in brain physiology can be directly examined due to its proximity to the central nervous system (CNS). The three primary CSF markers for AD that have been extensively investigated are amyloid- β 1-42 (A β 42) and Tau proteins (Lista et al., 2024). Blood (plasma or serum) is also used to obtain biochemical markers. However, the biochemical values found in blood are not only related to the CNS but also to many non-neurological factors in different parts of the body. This makes them less specific for the diagnosis of neurological diseases such as AD (Riverol and López, 2011).

AD is a long process that includes preclinical, prodromal, and dementia stages. As the disease progresses, there is a broader deterioration in cognitive functioning, further impairing thinking, reasoning, problem-solving, communication, self-care, and basic skills (Hampel et al., 2023).

2.1. Main Pathologic Changes in the Brain

The main pathological changes in the brain in AD are A β plaques, neurofibrillary tangles, and brain atrophy.

A β plaques In most patients diagnosed with AD, postmortem examinations, amyloid positron emission tomography (PET) imaging, and low levels of A β (1-42) in CSF indicate the presence of plaques deposited outside the brain. These plaques are formed by the deposition of amyloid peptides between nerve cells and are the most crucial pathological marker of AD (Monteiro et al., 2023).

Neurofibrillary tangles Tau proteins are microtubule-associated proteins found in neurons that interact with microtubules. The primary function of tau proteins is to stabilize

microtubules and hold this basic structure together. In this way, microtubules help maintain neuronal structures with the correct structure and function. Abnormal accumulation of tau protein is essential in the pathology of neurodegenerative diseases such as AD. Increased levels of tau in the cerebrospinal fluid are not specific to AD but are associated with disease severity. Phosphorylated tau is an Alzheimer-specific marker and is a significant component of neurofibrillary tangles (Raskin et al., 2015; Krishnamurthy et al., 2024).

Brain Atrophy is seen in the later stages of AD. Brain volume loss is directly related to cognitive impairment and dementia. Atrophy patterns obtained using volumetric magnetic resonance imaging should be considered as a potential marker for AD (Raskin et al., 2015).

2.2. Biomarkers in Alzheimer's Disease

Biomarkers have selective properties that can be objectively measured and evaluated. In other words, critical biological indicators predict the frequency, progression, or outcome of diseases measured in the body or its products (Ahmad et al., 2023).

Biomarkers are significant in the early stages of AD diagnosis. They give us a measurable characteristic to describe the state of the disease. Figure 1 shows attributes of ideal biomarkers in AD and the main biomarkers of the disease (Riverol and López, 2011).

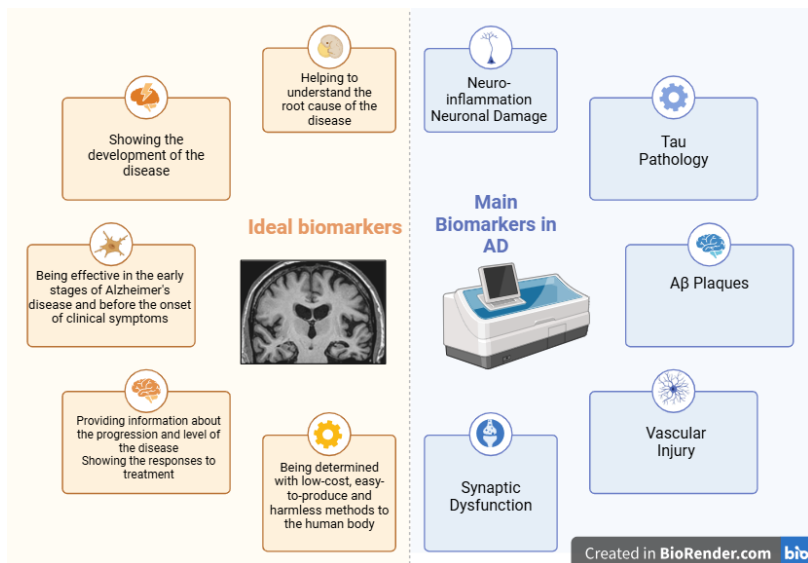


Figure 1. Attributes of ideal biomarkers and main biomarkers in AD.

AD markers can be classified as CSF, blood and plasma, and noninvasive markers, depending on the sample analyzed. The most preferred CSF biomarkers are A β peptides, phosphorylated and/or total tau proteins, some synaptic, vascular, and neuronal markers, cytokines, and inflammatory mediators. Some of the markers determined from blood and plasma are A β peptides, Tau proteins, neurofilament light chain, inflammatory and vascular markers, and various metabolites. Some other markers that do not provide as precise analyses as CSF and blood/plasma markers may also be preferred. Some types of biological structures, such as saliva, hair, nails, and urine, can be used in the diagnosis of AD disease by determining them non-invasively. In addition to all these, iron overload can also be used as a marker (Marcucci¹ and Kleiman, 2021)

Alzheimer's disease (AD) is mainly characterized by the abnormal accumulation of amyloid- β (A β) proteins in the form of plaques and tau proteins in the form of neurofibrillary tangles (NFTs) in cortical regions involved in cognitive functions and

memory. Amyloid- β deposition leads to the formation of toxic oligomers that impair synaptic function and cause neuronal damage (Jamerlan et al., 2024).

3. AMYLOID β PEPTIDES

The main cause of AD is the accumulation of A β peptides in the brain. Amyloid plaques are structures that accumulate outside brain cells and contain A β peptides (Figure 2).

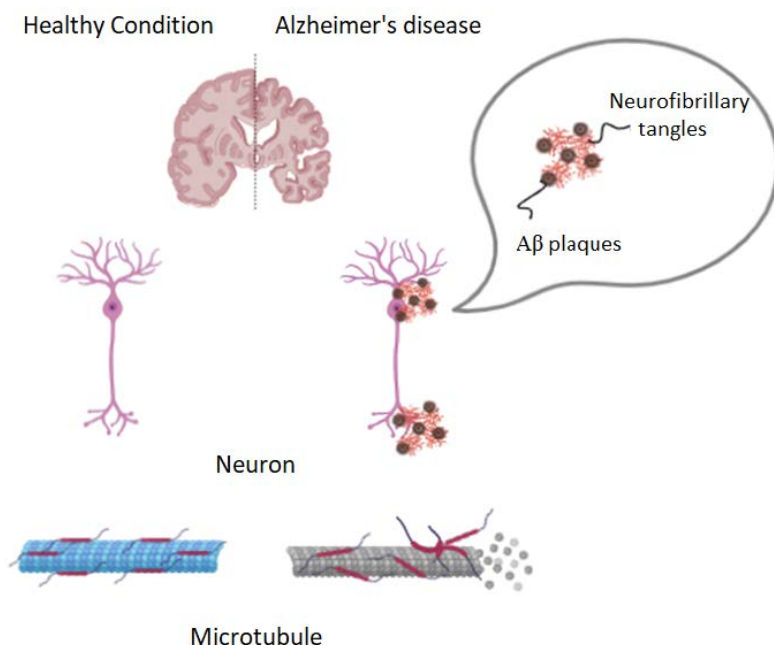


Figure 2. Amyloid β plaques in AD.

The amyloid precursor protein (APP) can undergo processing via two distinct pathways: the non-amyloidogenic pathway and the amyloidogenic pathway. In the amyloidogenic pathway, APP is cleaved by the enzymes β -secretase and γ -secretase, resulting in the production of A β peptides. However, in the non-amyloidogenic pathway, although APP is also

processed by γ -secretase and β -secretase, the formation of $A\beta$ peptides does not occur. Under normal circumstances, APP is primarily processed via the non-amyloidogenic pathway, helping maintain a balance between $A\beta$ production and clearance in the brain. During this pathway, the α -secretase enzyme cleaves the $A\beta$ domain of APP, producing the C-terminal fragment (C83) and soluble APP α (sAPP α) (Krishnamurthy et al., 2024).

The peptides produced by the BACE (β -site APP cleaving enzyme) gene, consisting of 37 to 49 amino acids, are primarily responsible for the formation of amyloid plaques in Alzheimer's disease (AD). APP is cleaved by the β -secretase and γ -secretase proteases, leading to the generation of $A\beta$ 40 and $A\beta$ 42 peptides. These peptides subsequently cause the release of amyloid plaques from the cells and their accumulation in the brain. The cleavage site of γ -secretase determines the length of the $A\beta$ peptide, which ranges from 37 to 49 amino acids. The most common $A\beta$ isoforms found in CSF include $A\beta$ 1-42, $A\beta$ 1-40, and $A\beta$ 1-38. The $A\beta$ 1-42/ $A\beta$ 1-40 ratio ($A\beta$ 1-42/ $A\beta$ 1-40) is a key focus of studies investigating the structural details of AD (Reddy et al., 2025).

Briefly, the role of $A\beta$ in AD can be explained via the amyloid cascade hypothesis. According to this theory, the disease is caused by the production and accumulation of $A\beta$, leading to the formation of amyloid plaques. The plaques disrupt homeostasis in the brain structure and cause mitochondrial and synaptic damage. Activation of microglia and astrocytes leads to inflammation and oxidative stress, resulting in neuronal death. In addition, $A\beta$ is thought to stimulate hyperphosphorylation of tau proteins. However, this hypothesis cannot explain the entire pathogenesis of AD; it seems that amyloid-dependent memory and synaptic plasticity disorders can be observed without tau disease (Wilczyńska and Waszkiewicz, 2020).

4. METHODS FOR IDENTIFYING AMYLOID β

Postmortem confirmation remains essential for a definitive diagnosis of AD. Current methods are either not specific enough for an accurate diagnosis, only applicable in the later stages of the disease, or may involve highly invasive procedures. The methods used for the diagnosis of AD are summarized in Figure 3 (Ramesh and Govindaraju, 2022).

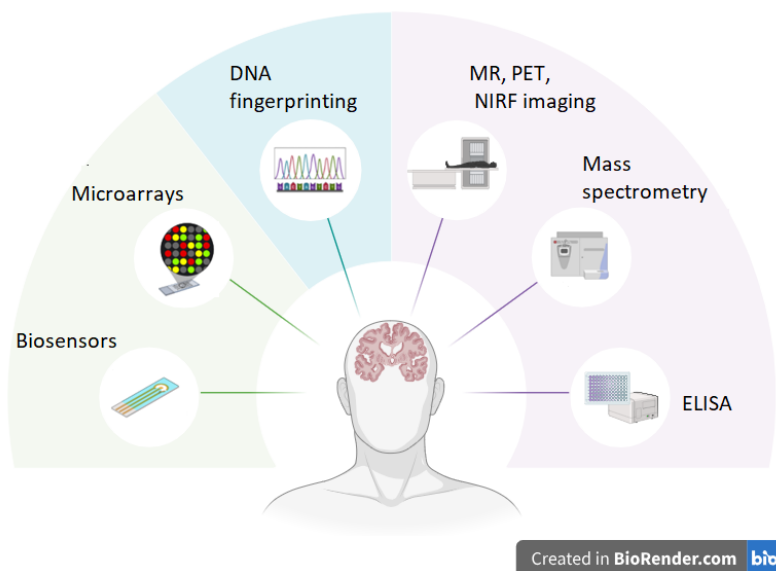


Figure 3. Some methods used for the diagnosis of AD. (Positron emission tomography, PET; Magnetic resonance imaging, MRI, Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay, ELISA, Near-Infrared fluorescence, NIRF, Liquid chromatography, LC, Immunoprecipitation liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS).

Various imaging techniques (PET, MRI, and NIRF), spectrometric methods (LC-MS/MS, IP-MS), calorimetric methods, biosensors, and immunoassay-based methods are used in the determination of A β (Ganguly et al., 2025). Among the various neuroimaging modalities, magnetic resonance imaging (MRI) has been reported to provide more data for the diagnosis

of Alzheimer's disease and the detection of disease stages. Especially in advanced stages of Alzheimer's disease, instead of examining a specific region of the brain, T1-weighted sequences can be used to obtain a broader perspective on the progression of the disease through detailed analysis of the white and gray matter of the brain (Mohammadi et al., 2024). NIRF imaging is considered a promising method for detecting amyloid-beta deposits. Its advantages include noninvasiveness, high sensitivity, rapid data analysis, high spatial resolution, and the absence of ionizing radiation (Ganguly et al., 2024).

Positron emission tomography (PET) scans with A β -specific radioactively labeled tracers to visualize amyloid deposition have been widely used in Alzheimer's disease (AD) research. Positron emission tomography imaging has also been used to study brain glucose abnormalities in aging, mild cognitive impairment (MCI), and AD (Bjorkli et al., 2020).

Colorimetric detection techniques are used to detect A β , a protein found in Alzheimer's disease (AD) and other forms of dementia. These techniques are based on the apparent color changes associated with specific chemical reactions or interactions between A β and color-forming agents (Ganguly et al., 2024).

Immunoassay methods are based on antibody-antigen interaction and can be used to determine amyloid beta. Immunoassay is the general name of biochemical determination methods that use the specificity of the antibody to detect the presence of molecules (protein or a specific chemical substance) found in low concentrations in the blood. Immunosensors are systems where the antigens and antibodies from the immune system elements are used in the recognition layer, and the signals from this layer are converted into appropriate data in the

converter section and transferred to the digital environment (Ramírez et al., 2009; Ganguly et al., 2025).

5. CONCLUSION

Alzheimer's disease (AD) is a primary global public health concern. AD is characterized by symptoms such as gradual memory loss, abnormal brain neurons, and cognitive decline. Previously, a brain autopsy was used to demonstrate the presence of senile plaques and neurofibrillary tangles for a definitive diagnosis of Alzheimer's disease. However, various imaging methods like PET and MRI have been used to visualize them (Kantarci et al., 2000). Nowadays, reliable molecular biomarkers are used to detect, screen, and diagnose AD (Ke et al., 2018). Determination of amyloid β ($A\beta$) peptides, one of the markers that can be used for diagnostic purposes in Alzheimer's, is essential in the early diagnosis of the disease and subsequent management of the treatment process. Mass Spectroscopy, biosensors, and ELISA are the most used methods for the determination of $A\beta$ (Xing ve Xia, 2015).

REFERENCES

- Ahmad, A., Imran, M., & Ahsan, H. (2023). Biomarkers as biomedical bioindicators: Approaches and techniques for the detection, analysis, and validation of novel biomarkers of diseases. *Pharmaceutics*, 15(6), 1630.
- Bjorkli, C., Sandvig, A., & Sandvig, I. (2020). Bridging the gap between fluid biomarkers for Alzheimer's disease, model systems, and patients. *Frontiers in aging neuroscience*, 12, 272.
- Bowirrat, A. (2022). Immunosenescence and aging: neuroinflammation is a prominent feature of Alzheimer's disease and is likely contributor to neurodegenerative disease pathogenesis. *Journal of personalized medicine*, 12(11), 1817.
- Castillo-Ordoñez, W. O., Cajas-Salazar, N., & Velasco-Reyes, M. A. (2024). Genetic and epigenetic targets of natural dietary compounds as anti-Alzheimer's agents. *Neural regeneration research*, 19(4), 846-854.
- Chen, X., Wei, Y., Wang, X., Liu, X., & Wang, X. (2025). An overview in interactions and biosensors of multiple biomarkers of Alzheimer's disease. *Chemical Engineering Journal*, 161121.
- Dong, S., Duan, Y., Hu, Y., & Zhao, Z. (2012). Advances in the pathogenesis of Alzheimer's disease: a re-evaluation of amyloid cascade hypothesis. *Translational neurodegeneration*, 1, 1-12.
- Fereshetian, S., Agranat, J. S., Siegel, N., Ness, S., Stein, T. D., & Subramanian, M. L. (2021). Protein and imaging biomarkers in the eye for early detection of Alzheimer's disease. *Journal of Alzheimer's Disease Reports*, 5(1), 375-387.

- Fulop, T., Tripathi, S., Rodrigues, S., Desroches, M., Bunt, T., Eiser, A., ... & Witkowski, J. M. (2021). Targeting impaired antimicrobial immunity in the brain for the treatment of Alzheimer's disease. *Neuropsychiatric disease and treatment*, 1311-1339.
- Gallucci, M., Cenesi, L., White, C., Antuono, P., Quaglio, G., & Bonanni, L. (2022). Lights and Shadows of Cerebrospinal Fluid Biomarkers in the Current Alzheimer's Disease Framework. *Journal of Alzheimer's Disease*, 86(3), 1061-1072.
- Ganguly, A., Babu, S. S., Ghosh, S., Velyutham, R., & Kapusetti, G. (2024). Advances and Future Trends in the Detection of Beta-Amyloid: A Comprehensive Review. *Medical Engineering & Physics*, 104269.
- Gao, F., Li, F., Wang, J., Yu, H., Li, X., Chen, H., ... & Wang, Z. H. (2023). SERS-based optical nanobiosensors for the detection of Alzheimer's disease. *Biosensors*, 13(9), 880.
- Grigoli, M. M., Pelegrini, L. N., Whelan, R., & Cominetti, M. R. (2024). Present and future of blood-based biomarkers of Alzheimer's disease: beyond the classics. *Brain research*, 1830, 148812.
- Hampel, H., Hu, Y., Cummings, J., Mattke, S., Iwatsubo, T., Nakamura, A., ... & Schindler, S. E. (2023). Blood-based biomarkers for Alzheimer's disease: Current state and future use in a transformed global healthcare landscape. *Neuron*, 111(18), 2781-2799.
- Jamerlan, A. M., An, S. S. A., & Hulme, J. P. (2024). Current status of fluid biomarkers for early Alzheimer's disease and FDA regulation implications. *Journal of the Neurological Sciences*, 467, 123325.

- Kantarci, K. J. C. J., Jack Jr, C. R., Xu, Y. C., Campeau, N. G., O'Brien, P. C., Smith, G., ... & Petersen, R. C. (2000). Regional metabolic patterns in mild cognitive impairment and Alzheimer's disease: a 1H MRS study. *Neurology*, 55(2), 210-217.
- Ke, H., H. Sha, Y. Wang, W. Guo, X. Zhang, Z. Wang, C. Huang and N. Jia (2018). "Electrochemiluminescence resonance energy transfer system between GNRs and Ru(bpy)3(2+): Application in magnetic aptasensor for beta-amyloid." *Biosens Bioelectron* 100: 266-273.
- Khan, S., Barve, K. H., & Kumar, M. S. (2020). Recent advancements in pathogenesis, diagnostics and treatment of Alzheimer's disease. *Current neuropharmacology*, 18(11), 1106-1125.
- Krishnamurthy, H. K., Jayaraman, V., Krishna, K., Wang, T., Bei, K., Changalath, C., & Rajasekaran, J. J. (2024). An overview of the genes and biomarkers in Alzheimer's disease. *Ageing Research Reviews*, 102599.
- Lista, S., Mapstone, M., Caraci, F., Emanuele, E., López-Ortiz, S., Martín-Hernández, J., ... & Imbimbo, B. P. (2024). A critical appraisal of blood-based biomarkers for Alzheimer's disease. *Ageing Research Reviews*, 102290.
- Lleo, A., Greenberg, S. M., & Growdon, J. H. (2006). Current pharmacotherapy for Alzheimer's disease. *Annu. Rev. Med.*, 57(1), 513-533.
- Marcucci, V., & Kleiman, J. (2021). Biomarkers and their implications in Alzheimer's disease: a literature review. *Exploratory Research and Hypothesis in Medicine*, 6(4), 164-176.
- Maurer, K., Volk, S., & Gerbaldo, H. (1997). Auguste D and Alzheimer's disease. *The lancet*, 349(9064), 1546-1549.

- Mohammadi, H., Ariaei, A., Ghobadi, Z., Gorgich, E. A. C., & Rustamzadeh, A. (2024). Which neuroimaging and fluid biomarkers method is better in theranostic of Alzheimer's disease? An umbrella review. *IBRO Neuroscience Reports*.
- Monteiro, A. R., Barbosa, D. J., Remião, F., & Silva, R. (2023). Alzheimer's disease: Insights and new prospects in disease pathophysiology, biomarkers and disease-modifying drugs. *Biochemical pharmacology*, 211, 115522.
- Prasansuklab, A., & Tencomnao, T. (2013). Amyloidosis in Alzheimer's disease: the toxicity of amyloid beta (A β), mechanisms of its accumulation and implications of medicinal plants for therapy. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2013(1), 413808.
- Ramesh, M., & Govindaraju, T. (2022). Multipronged diagnostic and therapeutic strategies for Alzheimer's disease. *Chemical science*, 13(46), 13657-13689.
- Ramírez, N. B., Salgado, A. M., & Valdman, B. (2009). The evolution and developments of immunosensors for health and environmental monitoring: Problems and perspectives. *Brazilian journal of chemical engineering*, 26(2), 227-249.
- Raskin, J., Cummings, J., Hardy, J., Schuh, K., & A Dean, R. (2015). Neurobiology of Alzheimer's disease: integrated molecular, physiological, anatomical, biomarker, and cognitive dimensions. *Current Alzheimer Research*, 12(8), 712-722.
- Reddy, H., Kshirsagar, S., Islam, M. A., Baig, J., & Pradeepkiran, J. A. (2025). Amyloid- β and

phosphorylated tau are the key biomarkers and predictors of Alzheimer's disease. *Aging and disease*, 16(2), 2.

Riverol, M. ve López, OL (2011). Alzheimer hastalığında biyobelirteçler. *Nörolojideki sınırlar* , 2 , 46.

Santillán-Morales, V., Rodriguez-Espinosa, N., Muñoz-Estrada, J., Alarcón-Elizalde, S., Acebes, Á., & Benítez-King, G. (2024). Biomarkers in Alzheimer's Disease: Are Olfactory Neuronal Precursors Useful for Antemortem Biomarker Research?. *Brain Sciences*, 14(1), 46.

van Oostveen, W. M., & de Lange, E. C. (2021). Imaging techniques in Alzheimer's disease: a review of applications in early diagnosis and longitudinal monitoring. *International journal of molecular sciences*, 22(4), 2110.

Varesi, A., Carrara, A., Pires, V. G., Floris, V., Pierella, E., Savioli, G., ... & Pascale, A. (2022). Blood-based biomarkers for Alzheimer's disease diagnosis and progression: an overview. *Cells*, 11(8), 1367.

Villa, C. (2020). Biomarkers for Alzheimer's disease: where do we stand and where are we going?. *Journal of Personalized Medicine*, 10(4), 238.

Wilczyńska, K., & Waszkiewicz, N. (2020). Diagnostic utility of selected serum dementia biomarkers: amyloid β -40, amyloid β -42, tau protein, and YKL-40: a review. *Journal of Clinical Medicine*, 9(11), 3452.

Xing, Y., & Xia, N. (2015). Biosensors for the determination of amyloid-beta peptides and their aggregates with application to Alzheimer's disease. *Analytical Letters*, 48(6), 879-893.

Zaretsky, D. V., & Zaretskaia, M. V. (2021). Mini-review: Amyloid degradation toxicity hypothesis of Alzheimer's disease. *Neuroscience Letters*, 756, 135959.

KİMYA KONULARI

yaz
yayınları

YAZ Yayınları

M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3

İscehisar / AFYONKARAHİSAR

Tel : (0 531) 880 92 99

yazyayinlari@gmail.com • www.yazyayinlari.com