



**YÜZEY SULARINDAKİ BAZI ORGANOFOSFORLU
PESTİSİTLERİN GC-MS İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR
KATI FAZ EKSTRAKSİYON METODUNUN
GELİŞTİRİLMESİ**

BUSE PARLAK



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜZEY SULARINDAKİ BAZI ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN
GC-MS İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR KATI FAZ EKSTRAKSİYON
METODUNUN GELİŞTİRİLMESİ**

Buse PARLAK

Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER
Orcid No: 0000-0002-5225-0146
(Danışman)

Doç. Dr. Bilgen OSMAN
Orcid No: 0000-0001-8406-149X
(İkinci Danışman)
(Bursa Uludağ Üniversitesi)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2019
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Buse PARLAK tarafından hazırlanan “YÜZEY SULARINDAKİ BAZI ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN GC-MS İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR KATI FAZ EKSTRAKSİYON METODUNUN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER

Orcid No : 0000-0002-5225-0146

İkinci Danışman : Doç. Dr. Bilgen OSMAN

Orcid No : 0000-0001-8406-149X

Başkan : Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı
Orcid No: 0000-0002-5225-0146

İmza

Üye : Doç. Dr. Saliha ŞAHİN
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı
Orcid No: 0000-0003-2887-5688

İmza

Üye : Doç. Dr. Gamze KOZ
Bursa Teknik Üniversitesi,
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı
Orcid No: 0000-0003-3276-1413

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.././.....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

25.08.2019



İmza

Buse PARLAK

Yüksek Lisans Tezi

YÜZEY SULARINDAKİ BAZI ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN GC-MS İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR KATI FAZ EKSTRAKSİYON METODUNUN GELİŞTİRİLMESİ

Buse PARLAK

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER

İkinci Danışman: Doç. Dr. Bilgen OSMAN (Bursa Uludağ Üniversitesi)

Bu çalışmada, yüzey sularındaki bazı organofosforlu pestisitlerin gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon metodu geliştirilmiştir. Süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile mikroküreler hazırlanıp taramalı elektron mikroskobu (SEM), infrared spektroskopisi (FTIR,) elementel analiz, şişme testi ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) azot izoterm yöntemi gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. Fonksiyonel monomer olarak metakriloil-amidotriptofan metil esteri (MATrp), çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB) ve başlatıcı olarak da 2,2'-azobis(izobutironitril) (AIBN) kullanılmıştır. Sentezlenen mikroküreler ile katı faz ekstraksiyon (SPE) kartuşları hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorbanın katı faz ekstraksiyon malzemesi olarak kullanılmasıyla, geliştirilen metot optimize edilmiştir. SPE koşullarının optimizasyonunda kemometrik yüzey yanıt sistemi ile merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. 11 adet organofosforlu pestisit in eş zamanlı olarak GC-MS ile tayininde istenebilirlik faktörü (D) kullanılmıştır. Geliştirilen yeni tayin metoduna ilişkin gözlenebilirlik sınırı (LOD), doğrusal çalışma aralığı, günler içi ve günler arası tekrarlanabilirlik gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Çalışmada LOD değerleri, 11 adet organofosforlu pestisit için 0,002-0,597 µg/L aralığında bulunmuştur. Korelasyon katsayısı değerleri 0,987-0,999 aralığında, yüzde bağıl standart sapma (%RSD) verileri gün içi çalışmalar için % 0,69-4,27 ve günler arası çalışmalar için % 0,60-4,94 aralığında bulunmuştur. Kendi hazırladığımız SPE kolonunun C18 kolonla karşılaştırılma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Son olarak metodun gerçek örneklere uygulanmasında çeşme suyu ve gölet suyu numuneleri ile çalışılmıştır. Gölet ve çeşme suyu için geri kazanım değerleri sırasıyla % 78-125 ve % 79-139 arasında değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pestisit, katı faz ekstraksiyon, adsorban, gaz kromatografi

2019, ix + 74.

ABSTRACT

MSc Thesis

DEVELOPMENT OF A NEW SOLID PHASE EXTRACTION METHOD FOR DETERMINATION OF SOME ORGANOPHOSPHOROUS PESTICIDES WITH GC-MS IN SURFACE WATERS

Buse PARLAK

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Elif TÜMAY ÖZER

Second Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bilgen OSMAN (Bursa Uludag University)

In this study, a new solid phase extraction method has been developed for the determination of some organophosphorus pesticides in surface waters by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Microspheres were prepared by suspension polymerization technique and characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis, swelling test and Brunauer-Emmett-Teller (BET) nitrogen isotherm method. Methacryloyl-amidotriophane methyl ester (MATrp) was used as functional monomer, divinylbenzene (DVB) as crosslinker and 2,2-azobis (isobutyronitrile) (AIBN) as initiator. Solid phase extraction (SPE) cartridges were prepared with synthesized microspheres. By using the prepared adsorbent as a solid phase extraction material, the developed method was optimized. Chemometric surface response system and central composite design were used to optimize SPE conditions. Desirability factor (D) was used for the simultaneous determination of 11 organophosphorus pesticides by GC-MS. In the study, LOD values were found in the range of 0.002-0.597 µg / L for 11 organophosphorus pesticides. Correlation coefficient values were in the range of 0.987-0.999, and percent relative standard deviation (RSD) data were between 0.69-4.27% for intraday studies and 0.60-4.94% for interdisciplinary studies. Comparison studies were made for SPE column and C18 column. Finally, in the application of the method to real samples, tap water and pond water samples were studied. The recovery values for pond and tap water vary between 78-125% and 79-139%, respectively.

Key words: Pesticide, solid phase extraction, adsorbent, gas chromatography

2019, ix + 74.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen, yüksek lisans öğrencisi olmaktan onur duyduğum saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER'e,

Gerek tez çalışmamda gerek farklı çalışma alanlarında beraber çalışma şansı bulduğum, bana verdiği değerli bilgilerden mesleki hayatımda da faydalanacağımı düşündüğüm saygıdeğer eş danışmanım Doç. Dr. Bilgen OSMAN'a,

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca değerli bilgilerini esirgemeyen Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün değerli hocalarına,

Bu süreçte bana destek olan ilk iş hayatı deneyimimi yaşadığım kurumum RUDOLF DURANER'e,

Bu yolda beraber yürüdüğümüz, labortuvar ortamında birlikte çalıştığım hepsi birbirinden kıymetli arkadaşlarım Tuğçe YAZICI DEDE, Merve GÜMRÜKÇÜ, Tuğba YAPICI, Recep KARALI ve Büşra KARKAR'a, ayrıca bu mesleğe gönülünü vermiş tüm yüksek lisans arkadaşlarıma,

Çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan, en kıymetlilerim, sevgili annem Bahar PARLAK'a, sevgili babam Dinçer PARLAK'a, canım kardeşim Mert PARLAK'a ve yoğun çalışmalarım sırasında benden sabrını esirgemeyen hayat arkadaşım Ünal Kubilay ACAR'a

Bu çalışmayı, TÜBİTAK 118Z021 nolu proje ile destekleyen TÜBİTAK'a, teşekkür ederim.


Buse PARLAK

25.09.2019

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------------------------------------|
| ÖZET..... | Error! Bookmark not defined. |
| ABSTRACT..... | Error! Bookmark not defined. |
| ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR..... | Error! Bookmark not defined. |
| SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ..... | iii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | v |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | vi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 4 |
| 2.1. Endokrin Bozucular..... | 4 |
| 2.2. Endokrin Bozucu Kimyasallardan Pestisitler..... | 5 |
| 2.3. Pestisitlerin Tayininde Kullanılan Ölçüm ve Örnek Hazırlama Metotları..... | 11 |
| 2.3.1. Pestisitlerin tayininde kullanılan örnek hazırlama metotları..... | 11 |
| 2.3.2. Su matrisinde kullanılan örnek hazırlama metotları..... | 17 |
| 2.3.3. Örnek hazırlama metotları ile ilgili literatür..... | 19 |
| 2.3.4. Organofosforlu pestisitlerin tayininde kemometrik metotların kullanımı..... | 25 |
| 2.3.5. Pestisit analizinde kullanılan tayin metotları..... | 29 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 32 |
| 3.1. Materyal..... | 32 |
| 3.1.1. Gaz kromatografi- kütle spektrometre (GC-MS)..... | 32 |
| 3.1.2. Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektrometre..... | 33 |
| 3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)..... | 33 |
| 3.1.4. pH-metre..... | 33 |
| 3.1.5. Terazî..... | 33 |
| 3.1.6. Saf su cihazı..... | 34 |
| 3.1.7. Vakum manifold ve pompası..... | 34 |
| 3.1.8. Etüv..... | 34 |
| 3.1.9. Kullanılan gerçek su örnekleri..... | 34 |
| 3.1.10. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve sarf malzemeler..... | 34 |
| 3.2. Yöntem..... | 35 |
| 3.2.1. N-metakriloil-amido l-triptofan metil ester (MATrp) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu..... | 35 |
| 3.2.2. Poli (DVB-MATrp) kürelerin sentezi..... | 36 |
| 3.2.3. Poli (DVB-MATrp) kürelerin karakterizasyonu..... | 36 |
| 3.2.4. FTIR analizleri..... | 36 |
| 3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri..... | 36 |
| 3.2.6. Elemental analiz..... | 37 |
| 3.2.7. Şişme testi..... | 37 |
| 3.2.8. BET analizi..... | 37 |
| 3.2.9. Sentezlenen adsorbanlar ile SPE optimizasyonu..... | 37 |
| 3.2.10. Optimize edilen metodun validasyonu..... | 39 |

| | |
|---|----|
| 3.2.11. Poli(DVB-MATrp) dolgulu kolonunun ticari C18 kolon ile karşılaştırılması.... | 40 |
| 3.2.12. Metodun gerçek örneklere uygulanması | 40 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA..... | 41 |
| 4.1. N-Metakriloil-Amido L-Triptofan Metil Ester (MATrp) Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu..... | 41 |
| 4.2. Poli(DVB-MATrp) Kürelerin Sentezi ve Karakterizasyonu..... | 42 |
| 4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri | 45 |
| 4.4. Elementel Analiz Sonuçları | 45 |
| 4.5. Şişme Testi..... | 46 |
| 4.6. BET Analizi | 46 |
| 4.7. Sentezlenen Adsorbanlar ile SPE Optimizasyonu | 48 |
| 4.7.1. Elüsyon çözücüsünün seçimi | 48 |
| 4.7.2. SPE kolonlarının hazırlanması ve parametrelerin kemometrik optimizasyonu | 50 |
| 4.7.3. Örnek hacmi | 55 |
| 4.8. Optimize Edilen Metodun Validasyonu..... | 56 |
| 4.9. Poli(DVB-MATrp) Kolonun Ticari C18 Kolon ile Karşılaştırılması..... | 58 |
| 4.10. Metodun Gerçek Örneklere Uygulanması | 60 |
| 5. SONUÇ | 62 |
| KAYNAKLAR | 64 |
| ÖZGEÇMİŞ | 72 |

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

%R
AIBN
ANOVA
BET
BPA
C18
C₁₈H₃₇-SH
C8
CMF
CMK-3
CNP_rTEOS
DAD
DCM
DES
DNA
DVB
DZN
ECD
EDC
EGDMA
EPA
Fe₃O₄@G-TEOS-MTMOS
FPD
FST
FTIR
GC
GC-MS
HPLC
HPLC-UV
LLE
LOD
LOQ
MAA
MAE
MAT_rp
MCNT
MIP
MP
MRMS
MS
MS/MS
MSPD
MTMOSCNP_rTEOS
NMR

Açıklamalar

Yüzde Geri Kazanım
N,N'-azobisisobütironitril
Varyans Analizi
Spesifik Yüzey Alanı
Bisfenol A
Oktadesil
Oktadekantiyol
Oktil
Kumafos
Karbon Mezogözenekli Adsorban
Siyanopropiletoksisilan
Diyot Dizinli Dedektör
Diklorometan
Dietilstilbestero
Deoksiribonükleik Asit
Divinil Benzen
Diazinon
Elektron Yakalama Dedektör
Endokrin Bozucu Kimyasallar
Etilen Glikol Dimetakrilat
Çevre Koruma Örgütü
Grafen Bazlı Tetraetoksisilan Metiltrioksisilan
Manyetik Nano Kompozit
Alev Fotometrik Dedektör
Fensulfotyon
Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometri
Gaz Kromatografi
Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi-
Ultraviyole Spektrometri
Sıvı – Sıvı Ekstraksiyon
Tespit Limiti
Tayin Limiti
Metakrilik Asit
Mikrodalga Yardımlı Ekstraksiyon
Metakriloil Amido L-Triptofan Metil Esteri
Manyetik Karbon Nanotüpleri
Moleküler Baskılanmış Polimer
Paration Metil
Çoklu Kalıntı Metodu
Kütle Spektrometri
Tandem Kütle Spektrometri
Matris Katı Faz Dispersiyon
Metiltrimetoksisilan Siyanopropil
Trietoksisilan
Nükleer Manyetik Rezonans

NPD
OPPs
PBB
PCB
PCIHPMA
PIPs
PS
PSE
PVA
PVI
SCE
SEM
SPE
SPME
TOF/MS
USE
VPA

Azot – Fosfor Dedektör
Organofosforlu Pestisitler
Polibromlu Bifenil
Poliklorlu Bifenil
Poli(3-kloro-2-hidroksil propil metakrilat)
Bitki İçeren Protistanlar
Polistiren
Basınçlı Çözücü Ekstraksiyonu
Polivinil Alkol
Polivinilimidazol Hibrit Polimeri
Süperkritik ve Basınçlı Sıvı Ekstraksiyon
Taramalı Elektron Mikroskobu
Katı Faz Ekstraksiyon
Katı Faz Mikroekstraksiyon
Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometri
Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon
Vinil Fosforik Asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. Dünya’da pestisit kullanımı..... | 9 |
| Şekil 2.2. Katı faz ekstraksiyon adımları..... | 15 |
| Şekil 2.3. Su örneğinden pestisit analizi için kullanılan örnek hazırlama metotları..... | 17 |
| Şekil 2.4. Pestisit tayinlerinde metot parametrelerinin optimizasyonu için kullanılan kemometrik metotlar..... | 25 |
| Şekil 2.5. Gaz kromatografi cihazının diyagramı..... | 30 |
| Şekil 2.6. Enjeksiyon bölmesinin kesiti..... | 30 |
| Şekil 3.1. MATrp monomerinin kimyasal yapısı..... | 36 |
| Şekil 4.1. MATrp monomerinin sentezi..... | 42 |
| Şekil 4.2. MATrp monomerine ait FT-IR spektrumu..... | 42 |
| Şekil 4.3. MATrp ‘nin ¹ H-NMR spektrumu..... | 43 |
| Şekil 4.4. Poli (DVB-MATrp) polimerizasyon reaksiyonu..... | 44 |
| Şekil 4.5. Poli(DVB-MATrp) kürelere ait FTIR spektrumu..... | 45 |
| Şekil 4.6. Poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin optik profilometredeki görüntüsü..... | 45 |
| Şekil 4.7. Poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin SEM görüntüsü(700X)..... | 46 |
| Şekil 4.8a. 77.40 K'da azotun adsorpsiyon / desorpsiyon izotermi..... | 48 |
| Şekil 4.8b. Ortalama gözenek çapına göre dV/d(log D) ile elde edilen gözenek büyüklüğü dağılımı..... | 49 |
| Şekil 4.9. Pestisitlerin tayini için uygun çözücünün seçimi (100 mL örnek; 25 µL standart pestisit ilavesi, 0,2 g adsorban, akış hızı 4,6, 25°C, 1 saat vakum altında kurutma, 10 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon) | 50 |
| Şekil 4.10. Ortak optimum şartlarda hesaplanan istenebilirlik(d) değerleri grafiği..... | 54 |
| Şekil 4.11. Adsorban miktarı ve elüsyon hızı arasındaki ilişkiyi gösteren üç boyutlu istenebilirlik(d) fonksiyon grafiği..... | 54 |
| Şekil 4.12. pH ve elüsyon hızı arasındaki ilişkiyi gösteren üç boyutlu istenebilirlik(d) fonksiyon grafiği | 55 |
| Şekil 4.13. pH ve adsorban miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren üç boyutlu istenebilirlik(d) fonksiyon grafiği..... | 55 |
| Şekil 4.14. Pestisit tayininde örnek hacminin etkisi (100-200-300-500 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi, 0,365g adsorban, 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon)..... | 56 |
| Şekil 4.15. poli(DVB-MATrp) kolonu ve C18 kolonundan ilk ekstraksiyon sonucu elde edilen pik alanları (200 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi, 0,365g adsorban, 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon ve SampliQ C18, 200 mg, 3mL, katı faz ekstraksiyon kolonu için 200 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon)..... | 60 |
| Şekil 4.16. poli(DVB-MATrp) kolonu ve C18 kolonundan ikinci ekstraksiyon sonucu elde edilen pik alanları (200 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi, 0,365g adsorban, 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon ve SampliQ C18, 200 mg, 3mL, katı faz ekstraksiyon kolonu için 200 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon)..... | 61 |
| Şekil 4.17. Göl suyuna 5 µg/L pestisit mix standart katılmasıyla hazırlanan örneğin SPE sonrası elde edilen GC-MS/SIM kromatogramı (1:Dichlorovos 2:Mevinphos 3:ISTD (diethyl fitalat) 4:Dimethoate 5:Diazinon 6:Disulfoton 7:Methyl Parathion 8:Malathion 9: Fenthion 10:Chlorpyrifos 11:Bromofos 12:Clofeninfos 13:Bromophos ethyl 14: Ethion)..... | 62 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1 Başlıca Endokrin Bozucu Kimyasallar ve Kullanım Alanları..... | 5 |
| Çizelge 2.2. Pestisitlerin sınıflandırılması..... | 6 |
| Çizelge 2.3. Bazı organofosforlu pestisitlere ait fizikokimyasal özellikler ve moleküler yapıları..... | 10 |
| Çizelge 2.4. Katı - sıvı ekstraksiyon teknikleri..... | 13 |
| Çizelge 2.5. Diğer ekstraksiyon teknikleri ve avantajları..... | 16 |
| Çizelge 2.6. Pestisitlerin analizinde kullanılan örnek hazırlama metotlarının karşılaştırılması..... | 18 |
| Çizelge 2.7. Bazı organofosforlu pestisitlerin tayini için kullanılan polimerik malzemeler..... | 24 |
| Çizelge 2.8. Dolgulu ve kapiler kolon özellikleri..... | 31 |
| Çizelge 2.9. Suda pestisit tayininde sıkça kullanılan GC ve LC yöntemlerinin karşılaştırılması..... | 32 |
| Çizelge 3.1. Pestisitlere ait alıkonma zamanları ve selektif iyon kütle/yük değerleri... | 33 |
| Çizelge 3.2. Kompozit dizayn değerleri..... | 39 |
| Çizelge 3.3. SPE koşullarının optimizasyonunda kullanılan merkezi kompozit dizayn | 40 |
| Çizelge 4.1. poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin elementel analiz yüzdeleri..... | 47 |
| Çizelge 4.2. poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin BET analizi..... | 48 |
| Çizelge 4.3. Kullanılan çözücülerin polarite indeksleri ve kaynama noktaları..... | 50 |
| Çizelge 4.4. Geri kazanım değerleri (y değerleri)..... | 52 |
| Çizelge 4.5. Kuadratik polinom denklemleri (akış hızı; x1, adsorban miktarı; x2, pH; x3)..... | 53 |
| Çizelge 4.6. Optimum koşullar..... | 56 |
| Çizelge 4.7. Metot validasyon parametreleri..... | 58 |
| Çizelge 4.8. Pestisitlerin tayinine yönelik geliştirilen metodun tespit limiti değerlerinin literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması..... | 59 |
| Çizelge 4.9. Gölet ve çeşme suyuna ait pestisit geri kazanım çalışması sonuçları (n=3)..... | 62 |

1. GİRİŞ

Günümüz modern dünyasında tarım, sanayi ve insanların günlük faaliyetlerinden kaynaklanan çeşitli kirleticiler nedeniyle çevresel su kalitesinin izlenmesi ve kontrolü insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır.

Endokrin bozucular, vücutta doğal olarak oluşan bazı hormonları taklit ederek metabolizmayı etkileyen ve endokrin sistemin gelişimini değiştiren maddelerdir (Estrada ve ark. 2017). Endokrin bozucu olarak bilinen pestisitler de diğer kimyasal madde gruplarıyla birlikte insanların ve diğer organizmaların endokrin sistemini etkilemektedir (Morgan ve Tsai 2015; Chormey ve ark 2017). Pestisitler; insanlara zarar veren, bitki ve hayvanları etkileyen zararlıları ortadan kaldırmak için tarımsal ilaç olarak kullanılan bileşiklerdir (Songa ve Okonkwo 2016; Chormey ve ark 2017).

Dünyada ve ülkemizde tarımdaki zararlıları yok ederek daha kaliteli ürünler elde etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak pestisitler hedef organizmaları yok ettiği gibi hedef dışı canlılara da zarar verebilmektedir. Bu maddeler ilk olarak tarımsal faaliyetler yoluyla çevreye (hava, su, toprak); sonrasında da insan vücuduna çeşitli yollardan nüfuz ederek sinir, endokrin, immün, gastrointestinal ve kardiyovasküler sistem üzerinde kronik ve akut etkilere neden olmaktadır (Chormey ve ark. 2017).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO)'nun bünyesinde bulunan Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), Avrupa Birliği (AB) Komisyonu gibi kurumlar tarafından, ülkemizde ise Tarım ve Köyişleri Bakanlığı (TKB) pestisit kalıntı limitleri, Türk Gıda Kodeksi (TGK) ile limitler belirlenerek yönetmelikler düzenlenmektedir (Aksu 2005).

Bileşimindeki etkin madde içeriğine göre sınıflandırıldığında organofosforlu pestisitler olarak adlandırılan pestisit grubu, tarım alanında kullanımı en yaygın olan kimyasallardır. Tüm pestisitler toprak, göl, nehir, dere yatağı, yer altı ve yüzeysel su kaynaklarına taşınmakta ve su kaynaklarını kirletmektedir. Ancak organofosforlu pestisitler sudaki çözünürlüklerinin nispeten yüksek oluşu, geniş kullanım alanları ve yüzeysel ya da yeraltı sularında eser miktarda ($\mu\text{g/L}$) bulunmaları nedeniyle, sudaki

tainleri için hızlı, seçici, kesinliği ve doğruluğu yüksek analitik tekniklerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Son yıllarda, organofosforlu pestisitlerin çevre, gıda veya biyolojik örneklerde tayinine yönelik analitik cihazların duyarlılığında büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Organofosforlu pestisitlerin tayininde genellikle geleneksel dedektörlere (UV, floresans, vb.) sahip kromatografik cihazlar kullanılırken, son zamanda daha seçici ve duyarlılığı yüksek olan kütle spektrometrik (MS) veya tandem MS içeren kromatografik cihazlar (gaz ya da sıvı) kullanılmaya başlanmıştır (Martins ve ark. 2017). Ancak, matriks bileşenlerinin analitin iyonizasyonuna pozitif veya negatif girişimde bulunması sebebiyle, duyarlılığı yüksek olan tekniklerde bile ön bir ayırma veya zenginleştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Örnek hazırlama, analitlerin kesin olarak tanımlanması, doğrulanması ve miktarının belirlenmesi için en kritik basamaktır ve analiz sürecinde takip eden tüm aşamaları etkilemektedir. Organofosforlu pestisitlerin tayininde kullanılan örnek hazırlama metotları matriks ve analite göre farklılıklar göstermekle birlikte; genel olarak süper kritik akışkan ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve katı faz mikroekstraksiyonudur.

SPE metodu basit oluşu nedeniyle özellikle su ve gıda örneklerinde pestisitlerin zenginleştirmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Silika jel, aktif kömür ve oktadesil (C18) ve oktil-silika (C8) gibi silika fazları SPE metodunda sıklıkla ve başarıyla kullanılan adsorbanlardır. Ancak günümüzde araştırmacılar dikkatini daha üstün özelliklere sahip (seçicilik, afinite ve geniş yüzey alanı, manyetiklik vb.) mikro ya da nanoboyutta adsorbanların sentezi ve SPE materyali olarak kullanımına yoğunlaştırmıştır. Sentezlenen yeni adsorbanlar ile SPE metodunda tekrarlanabilirlik ve seçiciliğin iyileştirilmesi, daha düşük tayin limitlerine ulaşılması ve adsorbanın etkinliğini kaybetmeden tekrar kullanımı hedeflenmektedir. Bununla beraber bazı ticari adsorbanların yüksek maliyetli olması alternatif olarak daha düşük maliyetli adsorbanların sentezlenerek kullanımını arttırmaktadır (Loffredo ve Taskin 2017). Özellikle son yıllarda, pestisitlerin analizinde yeni nesil polimerlerin SPE metodunda adsorban olarak kullanıldığı araştırma sayısı giderek artmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, endokrin sistemi bozucu özelliği ile bilinen aynı zamanda tarımsal mücadelede yoğun olarak kullanılan bromophos-ethyl, ethion, bromophos-methyl, fenthion, chlorfenvinphos, malathion, chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, parathion methyl, disulfoton organofosforlu pestisitlerin sulu ortamdan uzaklaştırılarak GC-MS ile tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon metodunun geliştirilmesi hedeflenmiştir. Polimerik yapıya yeni bir katı faz ekstraksiyon materyali sentezlenerek zenginleştirme amaçlı kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak N-metakriloil-amido L-triptofan metil esteri (MATrp) monomer ve divinilbenzen (DVB) çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak poli(divinilbenzen-N-metakriloil-amido-L-triptofan metil ester) [poli(DVB-MATrp)] mikroküreler süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile sentezlenmiş ve FTIR, SEM, elementel, BET ve şişme testi analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ardından sentezlenen poli(DVB-MATrp) mikroküreler kullanılarak hazırlanan katı faz ekstraksiyon (SPE) kolonunun belirtilen 11 adet organofosforlu pestisit GC-MS analizi öncesinde zenginleştirilme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan SPE kolonun ayırma şartlarının optimizasyonunda kemometrik yüzey yanıt sistemi ile merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. Bunun yanı sıra, 11 adet organofosforlu pestisit eş zamanlı olarak GC-MS ile tayininde istenebilirlik faktörü (D) kullanılmıştır. Optimizasyonu hedeflenen parametreler poli(DVB-MATrp) miktarı (g), kolon akış hızı (mL/dk) ve pH olarak belirlenmiştir. Kemometrik yaklaşımın kullanılması ile 11 adet organofosforlu pestisit eş zamanlı olarak en etkin şekilde zenginleştirildiği adsorban miktarı, kolon akış hızı ve pH belirlenmiştir. Geliştirilen metodun kalibrasyon grafikleri oluşturularak tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik çalışmaları ile metod validasyonu yapılmıştır. Kendi hazırladığımız SPE kolonunun, C18 kolonu ile karşılaştırılma çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliği ile gerçek su örneklerindeki kullanılabilirliği belirlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışma ile 11 adet organofosforlu pestisit analizi için yeni bir SPE metodu geliştirilmiştir.

Bu tez çalışması bursiyer olarak yer aldığım, TÜBİTAK 118Z021 nolu 'Bazı Organofosforlu Pestisitlerin GC-MS İle Tayini İçin Yeni Bir Katı Faz Ekstraksiyon Metodunun Geliştirilmesi' isimli, 3001 TÜBİTAK Başlangıç AR-GE Projeleri Destekleme programı ile desteklenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Endokrin Bozucular

Endokrin sistem; salgılarını, vücudun başka bölgelerindeki hedef hücrelere ulaştırabilmek için doğrudan kana veya lenfe veren glandların (bezlerin) bir araya gelmesi ile oluşan sistemdir. Endokrin sistem; vücudun dengesini koruması, uygun büyüme ve gelişmeyi sağlaması gibi metabolik süreçlerin düzenlenmesinde önemli ve yaygın bir rol oynamaktadır. İnsanların ve yaban hayatın hormonal kontrol süreçlerini etkilediği gibi kimyasal kirleticilerin bazıları endokrin sistemi de etkileyebilmektedir (Kortenkamp ve ark. 2011).

Endokrin bozucu, endokrin sistemin işlevini değiştiren karışım ya da eksojen bir maddedir dolayısıyla sağlam bir organizmada olumsuz sağlık etkilerine neden olmaktadır (Yeşilkaya 2008). Endokrin bozucular, organizmadaki bir hormonun sentez, sekresyon (salgılama), taşınma ve reseptöre bağlanmasını engelleyen kimyasal maddelerdir. Ayrıca hormonların sentezi, taşınması, metabolizması ve ortadan kaldırılmasına müdahale ederek doğal hormonların konsantrasyonunu düşürebilmektedir (Mnif ve ark. 2011).

Doğal endokrin bozucu bileşiklerin; yarı ömürleri kısadır, dokularda birikmez ve önemli yan etkileri yoktur. Bunlardan en iyi bilineni, fitoöstrojenlerdir. Fitoöstrojenler, vücutta üretilen östrojenlere göre daha zayıf etki gösterirler ve günlük hayatta sık olarak tüketilen besinlerde (sarımsak, maydanoz, hububat, havuç, patates, vişne, elma ve kahve) bulunurlar. Sentetik endokrin bozucu bileşikler ise yağda çözünürler, yağ dokusunda birikirler, vücuttan atılma işlemi zordur, endüstriyel tarım ve evlerde kullanılan değişik ürünlerin içinde bulunurlar. Güçlü östrojenik etkisi olan dietilstilbesterol (DES) en çok tanınanıdır. Temizlik malzemeleri, fungusitler (mantar ilaçları), pestisitler (zararlı canlıları öldüren ilaçlar), herbisitler (yabani otları yok eden ilaçlar), boyalar, plastikler, çözücüler gibi organik kimyasallar bu gruba örnek verilebilmektedir (Yeşilkaya 2008).

Endokrin bozucuların, doku üzerinde spesifik etkiler göstermesinin yanında üreme sistemini, cinsel gelişimi ve tiroid fonksiyonlarını da etkilediği bilinmektedir. Bu etkilerin başında obezite, diyabet, endometriyoz, prostat ve meme kanseri gelmektedir.

Endokrin bozucu kimyasallara (EDC); ev ve iş ortamında, tıp alanında, hobi faaliyetlerini gerçekleştirirken ve en çok da yiyecek, içecek yoluyla maruz kalmaktayız. Başlıca endokrin bozucu kimyasallar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Başlıca endokrin bozucu kimyasallar ve kullanım alanları

| Kullanım Alanları | Endokrin Bozucu Kimyasallar (EDC) |
|---------------------------------|--|
| Plastikler | BPA, Fitalatlar |
| Endüstriyel Çözücüler ve Yağlar | PCB, PBB, Dioksin |
| Pestisitler | Diazinon, Chlorpyrifos, Parathion |
| İlaçlar | Doğum kontrol hapları, dietilstilbestrol (DES) |
| Ağır metaller | Arsenik, Kadmiyum, Uranyum, Kurşun, Civa |
| Doğal Ürünler | Fitoöstrojenler |
| Diğerleri | Bisfenol A, B ve F, nonilfenol, stiren, 4-nitro toluen, 2,4-diklorofenol |

2.2. Endokrin Bozucu Kimyasallardan Pestisitler

Pestisitler, hastalık yayan herhangi bir zararlıyı engellemek, kontrol altına almak ya da zararlarını azaltmak amacıyla kullanılan her türlü kimyasal madde ve preparatlardır. Aynı zamanda zirai mücadele araştırma ve uygulamalarında kullanılan pestisitler, bazen antimikrobik, dezenfektan, virüs veya bakteri gibi biyolojik bir ajan olmasının yanında genellikle kimyasal maddeler olarak kullanılmaktadır (Tadeo ve ark. 2008).

Ayrıca pestisitler sadece profesyonel olarak tarım yapan kullanıcılara değil küçük paketler halinde normal toplum bireylerinin kullanımına da sunulmaktadır. Pestisitlerin başlıca kullanım alanları tarımsal üretim, bahçecilik, balık yetiştiriciliği, ormancılık, süs amaçlı bölgelerde (parklar, bahçeler, oyun alanları), tütsüleme ve kereste korumacılığı,

inşaat (duvar kağıdı yapıştırıcıları, boyalar, sıvacılık vb), ev ve bahçeler, gıda saklanması, hayvancılık, toplum hijyeni, böcek kontrolü ve beşeri ilaçtır.

Pestisitler görünüşlerine, fiziksel yapılarına, kullanım şekillerine ve etkili maddelerine göre sınıflandırılmaktadır. Pestisitlerin sınıflandırılmasında hedef alınan organizma dikkate alınarak gerçekleştirilen sınıflandırma, diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak pestisitlerin sınıflandırılması Çizelge 2.2 'de görülmektedir.

Çizelge 2.2. Pestisitlerin sınıflandırılması

| | |
|--------------------------------------|--|
| Hedef alınan organizmaya göre | Akarasitler (örümcekleri öldüren), İnsektisitler (böcekleri öldüren), Nematositler (nematodları öldüren), Rodentisitler (kemirgenleri öldüren), Fungusitler (mantarları öldüren), Herbisitler (yabancı otları öldüren), Bakterisit (bakterileri öldüren), Afisit (yaprak bitlerini öldüren), Mollussisit (salyangozları öldüren), Algisit (algleri öldüren), Auensit (kuşları kaçırarak veya öldüren), Repellent (Kaçırıcılar), Atrakant (Çekiciler) |
| Kullanma şekillerine göre | Gaz, Toz, Püskürtme |
| Etkili maddelerine göre | İnorganik maddeler, Doğal organik maddeler (bitkisel maddeler, petrol yağları vb.), Sentetik organik maddeler (klorlu hidrokarbonlar, organik fosforular, azotlu bileşikler, piretroidler) |

Mikrobik pestisitler, aktif maddeler olarak bakteri, mantar, virüs veya protozoa gibi mikroorganizmalardan oluşur. Bitki içeren protistanlar (PIPs) genetik olarak modifiye edilmiş bitkiler tarafından üretilen pestisit maddelerdir. Biyokimyasal pestisitler, toksik olmayan mekanizmalarla zararlıları kontrol eden doğal maddelerdir. Biyopestisitler, bitkiler ve hayvanlar için çevresel olarak güvenilir olup toksik özellikleri bulunmamaktadır (Farina ve ark. 2016).

Pestisitler, yüksek girdili tarımın en önemli bileşenlerinden biridir. Artık insanlar pestisitlerin; hasara neden olduğunun, insanlara ve evcil hayvanlara zarar verdiğinin farkına varmaktadır (Nollet ve Rathore 2010). Günlük hayatta, pestisitleri birçok yolla

vücudumuza almaktayız. Bu yolların başında hava, toprak, su ve yiyecekler gelmektedir. Farklı pestisit türleri için toksikokinetik değişimler incelendiğinde sırasıyla; vücuda alınım, dağılım ve depolanma, biyolojik dönüşümler ve vücuttan atılımı şeklinde gerçekleşmektedir. Dünya çapında tespit edilen çok çeşitteki pestisitlerin uygulama sürecinde ve sonrasında partiküllerin buharlaşmasıyla ki bu dağılım yolu oldukça önemlidir ve rüzgar yoluyla havaya karıştığı bilinmektedir (Binici ve ark. 2014). Dünya Sağlık Örgütü, yılda yaklaşık üç milyon pestisit zehirlenmesinin bulunduğunu ve dünya çapında bu zehirlenmelerin 220.000 ölümlle sonuçlandığını bildirmektedir (Mnif ve ark. 2011).

Çiftçiler tarafından genellikle çevreden görme ve duyma yolu ile kullanılan pestisitlerin hem ürün, hem de çevre ve insan sağlığı açısından tehlike arz ettiği bilinmektedir. Pestisit maruziyeti, insan sağlığı üzerinde; cildin ve gözlerin tahriş olmasından sinir sistemini etkilemeye, üreme problemlerine neden olan hormonları taklit etmekten kanser gibi hastalıklara kadar ciddi etkilere neden olmaktadır. Pestisit maruziyetinden kaynaklanan diğer olumsuz sonuçlara bakıldığında, nörolojik doğum kusurları ve nöro-gelişimsel bozukluklar gibi etkilerin geldiği görülmektedir. İnsektisitler insanların sinir sistemlerini etkilemekte olup birçok çalışmada pestisit maruziyetine bağlı gelişen kronik sinir sistemi hasarının en sık görülen şeklinin Parkinson olduğu söylenmektedir. Yeni kuşak nikotinoidler ve fiproniller gibi, yeni kullanıma giren pek çok pestisit merkezi sinir sistemi üzerinde etkileri olduğu bilinmektedir (İstanbuluoğlu ve ark. 2009).

Avrupa çapında pestisit maruziyeti ile tümör ilişkisi incelenerek yapılan bir araştırmada, iş ortamında pestisitlere maruz kalan insanların çocuklarında da bu tür sağlık sorunlarının oluşabileceği tespit edilmiştir. Bununla beraber, atrazin ve nitratlar ile mide kanseri arasındaki ilişki araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki sulardaki atrazin kontaminasyonunun yüksek olduğu yerlerde mide kanseri oranı daha yüksektir. Sonuç olarak pestisitlere maruz kalmanın neden olduğu sağlık problemleri özellikle kanser gibi kötü hastalıkların artışına, özellikle de çocuklar üzerinde büyük riskler oluşturmasına sebep olmaktadır (Bassil ve ark. 2007).

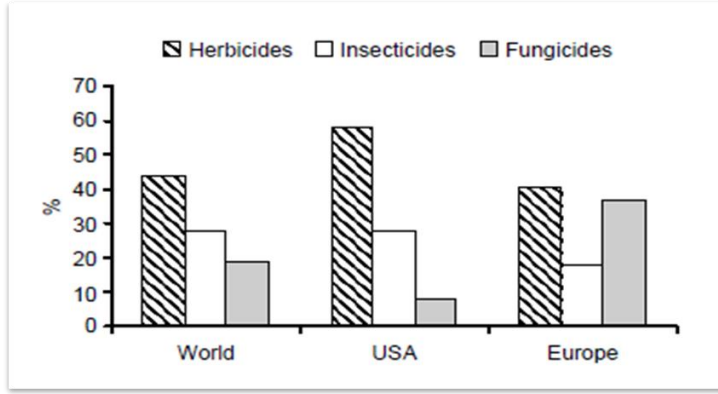
Pestisitler genellikle tarımsal alanlardaki bilinçsiz uygulamalardan, pestisitle kirlenmiş malzemelerin yıkama sularının direkt olarak toprağa boşaltılması ya da pestisit üretim tesislerinden kaynaklanan atıksuların alıcı ortamlara deşarjı sonucu çevreye

bulaşmaktadır. Her pestisitın yüzeysel ve yer altı sularına taşınımı olmayabilir. Ancak pestisitlerin kimyasal yapılarına (sudaki çözünürlüğü, derişimi, uçuculuğu, parçalanma ömrü), bölgenin coğrafik özelliklerine (eğim, toprak yapısı, bitkisel örtü özellikleri, yer altı ve yüzey suyu seviyesi vb.), iklimsel özelliklere (yağış sıklığı, şiddeti, etkin rüzgâr hızları ve yönleri), mevsimsel kullanım miktarlarına, sıklığına ve uygulama şekline, kullanıcıların bilgi ve eğitim düzeyine bağılı olarak toprağı, yer altı ve yüzeysel sulara geçme potansiyelleri oldukça fazladır (Arias-Estevez ve ark. 2008).

İnsan sağığı açısından en fazla tehlike potansiyelini içme suyu maksatlı kullanılan yeraltı sularına ve yüzeysel sulara karışan pestisitler oluşturmaktadır. Bu risk son yıllarda ülkemizde de dikkate alınmaktadır. T.C. Sağılık Bakanlığı tarafından, 17.02.2005 tarih ve 25730 nolu Resmi Gazete’de yayımlanan insani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından yayımlanan, TS 266 insani tüketim amaçlı sular (Nisan-2005) standardı içerisinde, pestisitlerin aktif maddelerinin, parçalanma ya da reaksiyon ürünlerinin kaynak ve içme/kullanma sularında olabilecek maksimum değerleri (limit değer), hem her bir pestisit için (0,1 µg/L), hem de toplamı için (0,5 µg/L) ayrı ayrı verilmiştir. Suda aldrin, dieldrin, heptachlor ve heptachlor epoksit bulunması halinde limit değer 0,03 µg/L’dir. Standartta verilen bu değerler 1.Sınıf sular (kaynak suları), 2.Sınıf 1.Tip sular (işlem görmüş kaynak suları) ve 2.Sınıf 2.Tip sular (içme ve kullanma suları) için geçerlidir.

Pestisitlerin insan sağığı ve çevre üzerindeki olası toksik etkileri nedeniyle, tüm dünyada özellikle de gelişmiş ülkelerde kullanımları için sıkı düzenlemeler bulunmaktadır. Bununla birlikte, biyolojik mücadelede ve bitkilerin zararlılara karşı direnç geliştirilmesinde bazı ilerlemeler kaydedildiyse de pestisitler tüm ülkeler için vazgeçilmezdir. Pestisit kullanımı 1950 yılından beri 50 kat artmış olup günümüzde yılda 2,5 milyon ton endüstriyel pestisit kullanılmaktadır.

Batı Avrupa hektara düşen pestisit miktarı en yüksek olan ülkeler Hollanda ve Yunanistan’dır. Yıllık pestisit kullanımı, iklim koşullarına bağılı olarak sürekli değişmesinden ötürü ülkemizdeki pestisit pazarı Avrupa ülkelerine oranla son derece küçüktür. Bununla birlikte, herbisitler dünya çapında kullanılan pestisitlerin ana grubunu oluşturmaktadır ve bunu insektisit ve fungusit izlemektedir (Tadeo ve ark. 2008). Dünya’daki pestisit kullanımı Şekil 2.1 ‘de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Dünya 'da pestisit kullanımı (Tadeo ve ark. 2008)

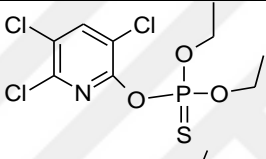
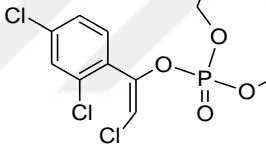
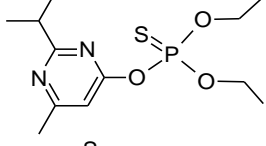
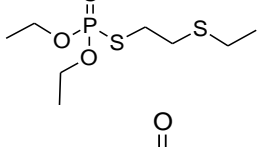
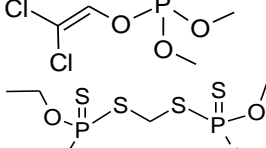

Organofosforlu pestisitler ve fizikokimyasal özellikleri

Organofosforlu pestisitler (OPP), dünyada pestisit tüketiminin yaklaşık %45'ini oluşturduğundan en çok kullanılan pestisit grubudur. Sentezlenmelerinin kolay oluşu organofosforlu bileşiklerin çeşitlenmesine neden olmuştur. Grup içerisindeki etken maddelerin buharlaşma, suda çözünme, kalıcılık gibi fizikokimyasal özellikleri dikkate değer farklılık gösterir. Bu nedenle de hemen hemen her zararluya uygun özellikte organofosforlu bir etken madde bulunabilir.

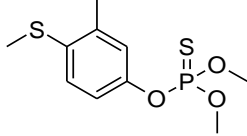
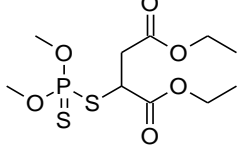
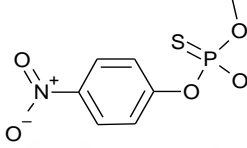
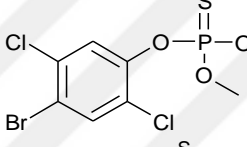
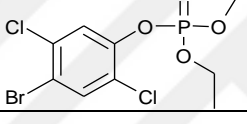
Organofosforlu pestisitler deri, sindirim ve solunum yoluyla etkili olur. Organik fosforlu pestisitlerin etki mekanizması ve kalıcılığı genellikle fosfor atomuna bağlanan kimyasal yapının özelliğine bağlıdır. Bu grup hidroliz ve oksidasyon gibi kimyasal reaksiyonlardan büyük ölçüde etkilenir. Asetilkolin esteraz enzimini inhibe ettiklerinden asetilkolin artışı vücutta parasempatik sistemin aşırı çalışması, kalbin uyarılmasına bağlı olarak kan basıncının yükselmesi, çizgili kas kasılması ve kaslarda hissizlik ve felce kadar varan olumsuz etkilere neden olur (Çevre Sağlığı 2012). Pestisitlerin insektisit grubunda yer alan organofosforlu pestisitlerin, hayvanların büyüme ve gelişimine olumsuz etkileri olduğu belirlenmiştir. Beyin asetilkolinesterazı inhibisyonu ve beyin DNA sentezinde azalma gibi olası olumsuz etkiler meydana gelebilmektedir (Eskenazi ve ark. 1999). Bilinçsiz kullanımdan kaynaklanan kirlilikten en fazla toprak, yeraltı ve yüzey suları etkilenmektedir. Sularda en sık karşılaşılan organofosforlu pestisitler; chlorpyrifos, diazinon, malathion ve dimethoate olmuştur. (Kratzer ve ark. 2002; Kolpin ve ark. 2000; Gilliom ve ark. 2007; Arias-Estevez ve ark. 2008; Laetz ve ark. 2009; Johnson ve ark. 2011).

Molekül ağırlığı arttıkça çözünürlük azalmaktadır ve buna bağlı olarak sudaki çözünürlüğü oldukça düşük olan pestisitlerin bazı türleri, suda çözünmeyip aseton, diklorometan, etil asetat gibi çözücüler içinde çözünmektedir. Sudaki çözünürlüklerinin düşük olması, yüksek oktanol/su katsayısına ($\log k_{ow}$) sahip olduğunu göstermektedir. Bu faktör oktanol içerisindeki kimyasal denge konsantrasyonunun sudakine oranı olarak ifade edilmekte olup $\log k_{ow}$ değerinin artması, hidrofilisitenin azalmasından ötürü gerçekleşmektedir (Mnif ve ark. 2011). Bazı organofosforlu pestisitlerin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.3 'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı organofosforlu pestisitlere ait fizikokimyasal özellikler ve moleküler yapıları

| Pestisit | Kimyasal formülü | Yapısı | Moleküler ağırlığı (g/mol) | Suda çözünürlüğü (mg/L) | Log $K_{o/w}$ |
|----------------|------------------------|---|----------------------------|-------------------------|---------------|
| Chlorpyrifos | $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ |  | 350,59 | 2 | 4,96 |
| Chlorfenvinfos | $C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$ |  | 359,57 | 124 | 3,81 |
| Diazinon | $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ |  | 304,35 | 40 | 3,81 |
| Disulfoton | $C_8H_{19}O_2PS_3$ |  | 274,39 | 16,3 | 4,02 |
| Dichlorovos | $C_4H_7Cl_2O_4P$ |  | 220,97 | 8000 | 1,43 |
| Ethion | $C_9H_{22}O_4P_2S_4$ |  | 384,50 | 2 | 5,07 |

Çizelge 2.3. Bazı organofosforlu pestisitlere ait fizikokimyasal özellikler ve moleküler yapıları (devamı)

| | | | | | |
|------------------|---------------------------|--|--------|------|------|
| Fenthion | $C_{10}H_{15}O_3PS_2$ |  | 278,32 | 2 | 4,09 |
| Malathion | $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ |  | 330,35 | 143 | 2,36 |
| Methyl parathion | $C_8H_{10}NO_5PS$ |  | 263,20 | 37,7 | 2,86 |
| Bromofos | $C_8H_8BrCl_2O_3PS$ |  | 365,99 | 40 | 5,21 |
| Bromophos ethyl | $C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$ |  | 394,04 | 0,44 | 6,15 |

Kullanım miktarları ve çevre ile insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri dikkate alındığında pestisitlerin özellikle su kaynaklarından uzaklaştırılmasının ve farklı matrislerdeki (su, gıda ürünleri vb.) derişimlerinin belirlenmesinin büyük bir öneme sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu amaçla duyarlılığı ve kesinliği yüksek, hızlı analitik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

2.3. Pestisitlerin Tayininde Kullanılan Ölçüm ve Örnek Hazırlama Metotları

2.3.1. Pestisitlerin tayininde kullanılan örnek hazırlama metotları

Gıda ve çevre örneklerinde pestisitlerin, düşük konsantrasyonlarda belirlenmesi çevre ve halk sağlığı açısından önem arz etmektedir. Seçilen analitin tayin tekniği (GC veya HPLC) ile yeteri kadar düşük derişimlerde belirlenmesi için bazı örnek hazırlama ve deriştirme tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından gıda ve çevre örneklerinin, pestisitler tarafından kontamine olmasını önlemeye yönelik kısıtlayıcı düzenlemeler, hedef analitlerin çok düşük konsantrasyon seviyelerinde tespiti için uygun analitik yöntemlerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır.

Ayrıca analitin bulunduğu matris ortamında, girişim yapabilecek bileşiklerin yanında seçilen tayin tekniğinin gerekli duyarlılığın, seçiciliğın sağlanması ve ekstraksiyon, zenginleştirme, temizleme adımlarını kapsayan uygun bir numune hazırlama prosedürünün geliştirilmesi gerekmektedir (Tadeo ve ark. 2008). Enstrümantal analiz öncesi örnek hazırlama, en önemli ve kritik adımlardan biridir. Örnek hazırlama metotlarının temel hedefleri; (1) analitin matris ortamından ayrılması ve (2) düşük derişimlerdeki analitin zenginleştirilmesidir.

Pestisitlerin deriştirilmesi amacıyla birçok modern ekstraksiyon tekniğı geliştirilmiştir. Bunlar temel olarak iki grupta incelenebilir: Sıvı faz dağılma metotları ve sorpsiyon-membran bazlı ekstraksiyon metotları.

Sıvı Faz Dağılma Metotları:

- 1) Basit sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE)
- 2) Süperkritik ve basınçlı sıvı ekstraksiyonu (SCE)
- 3) Tek damla ve sıvı mikroekstraksiyon metotları
- 4) Mikrodalga yardımcı ekstraksiyon (MAE)

Sorpsiyon ve membran bazlı ekstraksiyon metotları:

- 1) Katı faz ekstraksiyonu (SPE)
- 2) Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME)
- 3) Diğer özel sorpsiyon teknikleri
- 4) Hallow fiber membran ekstraksiyonu
- 5) Diğer membran teknikleri

Sıvı örneklerde (yani çevresel sularda) bulunan pestisitlerin ekstraksiyonunda, düşük hacimli numuneler için sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin kullanılmasının yanında tercihen katı faz ekstraksiyon yöntemi veya katı faz mikroekstraksiyon yöntemi kullanılmaktadır. Bazı uygulamalar için, matris katı faz dispersiyonu (MSPD) da iyi bir alternatif olabilir. Her durumda, sıvı bir ekstrakt elde edilmesinin ardından genellikle SPE veya LLE tarafından gerçekleştirilen bir saflaştırma adımına (yani temizleme) tabi tutulur.

Çevresel sorunlara sebep olmasından dolayı pestisit kalıntı limitlerinin düşürülmek istenmesi ve buna bağlı olarak daha duyarlı ve hassas metotların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu bilgiler ışığında pestisit kalıntı tayinlerinin gerçekleştirilmesinde kromatografik yöntemler yaygın olarak kullanılmıştır (Aksu 2007).

Katı-sıvı ekstraksiyon

Katı-sıvı ekstraksiyon, katı numunelerden pestisit tayini için kullanılan en yaygın prosedürdür. Katı-sıvı ekstraksiyon, belirli bir miktarda numunenin uygun bir çözücüyle temas etmesine dayanan çeşitli ekstraksiyon tekniklerini içerir. Katı-sıvı ekstraksiyon teknikleri ile bu tekniklerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.4 'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Teknikleri (Tadeo ve ark. 2008)

| Teknik | Tanımı | Avantajları | Dezavantajları |
|--|---|--|---|
| Çalkalama | Numuneler ve çözücü bir cam kaba yerleştirilir. Çalkalama elle veya mekanik olarak yapılabilir. | Basit, Hızlı (15-30 dk), Düşük maliyetli | Ekstraktın filtrasyonu gerekli, Matris türüne bağlı, Orta çözücü tüketimi (25-100 mL) |
| Sokslet | Numune, gözenekli bir kartuşa yerleştirilir ve çözücü, damıtma-yoğunlaşma döngüleri ile sürekli olarak tekrar dolaştırır. | Standart yöntem, Daha fazla filtrelemeye gerek yok, Matris çeşitlerinden bağımsız, Düşük maliyetli | Zaman alıcı (12-48 saat), Yüksek çözücü hacmi (300-500mL), Çözücüyü buharlaştırma ihtiyacı vardır |
| Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon (USE) | Numuneler ve çözücü, bir cam kaba yerleştirilir ve bir ultrasonik banyoda tutulur. | Hızlı (15-30dk), Düşük çözücü tüketimi (5-30 mL), Banyo sıcaklığı ayarlanabilir, Düşük maliyetli | Ekstraktın filtrasyonu gerekli, Matris türüne bağlı |
| Mikrodalga Yardımlı Ekstraksiyon (MAE) | Numune ve çözücü bir reaksiyon kabına yerleştirilir. Mikrodalga enerjisi, karışımın ısıtılması için kullanılır. | Hızlı (~15dk), Düşük çözücü tüketimi (15-40 mL), Programlanması kolay, | Ekstraktın filtrasyonu gerekli, Polar çözücü ilavesi gereklidir, Orta seviyede maliyet |
| Basınçlı Çözücü Ekstraksiyon (PSE) | Numune bir kartuşa yerleştirilir ve yüksek sıcaklıktaki bir çözücü ile basınç altına alınır. | Hızlı (20-30dk), Düşük çözücü tüketimi (30mL), Ekstraksiyon parametrelerinin kontrolü kolay (Sıcaklık, basınç) | Başlangıçta yüksek maliyet, Matris türüne bağlı |

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu, her türlü katı numuneden çok çeşitli organik bileşiklerin izolasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Süperkritik sıvılar, katı numunelerden pestisitlerin ekstraksiyonu için ideal özelliklere sahiptir. Bunların başında kolayca erişilemeyen gözeneklerde bulunan analitlerin ekstraksiyonunu kolaylaştıran numune boyunca dağılılabılme özelliğine sahiptir. Buna ek olarak, süperkritik akışkanların çözme gücü sıvılardan daha fazladır ve numuneden sıvıya hedef analitlerin geçişine izin verir. Süperkritik sıvı ekstraksiyon tekniği pestisit ekstraksiyonu için ideal olmasına rağmen maliyet açısından değerlendirildiğinde diğer ekstraksiyon tekniklerine oranla daha az tercih edilmektedir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE)

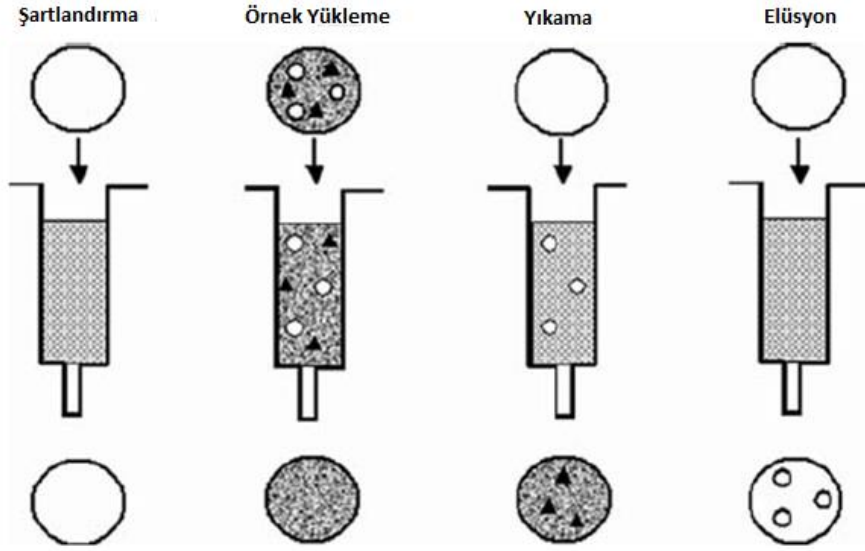
Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniği, organik ekstraktların saflaştırılması için ve pestisitlerin sıvı örneklerden ekstraksiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon, iki karışmayan sıvı arasında hedef analitin dağılmasına dayanır.

LLE uygulamalarının çoğu, çevresel sulardan pestisitlerin ekstraksiyonu ile ilgilidir. Basit olması ve aynı zamanda EPA metotlarını içermesi LLE'nin pestisit analizi için en çok kullanılan yöntemlerden biri olduğunu göstermektedir. Analit türüne bağlı olarak, farklı çözücüler veya başka koşullar kullanılabilir (Tadeo ve ark. 2008). Organoklorlu ve organofosforlu pestisit gibi polar olmayan bileşiklerin ekstraksiyonu için genellikle hekzan veya siklohekzan gibi organik çözücüler kullanılırken; triazinler ya da fenilüre herbisitleri gibi orta polariteli organik bileşikler için ise diklorometan ya da kloroform kullanılmaktadır. Bununla birlikte, polar bileşiklerin LLE ile geri kazanımlarının gerçekleştirilmesi zordur aynı zamanda zaman alıcı ve masraflı bir teknik olarak kabul edilmektedir.

Katı faz ekstraksiyon

SPE, aynı LLE gibi iki farklı faz için hedef analitlerin farklı afinitesine dayanmaktadır. Öncelikle, adsorbanın analitlerin çözüldüğü bir çözücü veya çözücü karışımı ile şartlandırılması yapılır. Ardından, sıvı numune veya bir sıvı numune ekstraktı kolona yüklenmektedir. Genellikle, hedef analitler örnek matrisin diğer bileşenleri ile birlikte

tutulmaktadır. Matris bileşenleri bir yıkama çözücüsü uygulanarak uzaklaştırılabilir. Son olarak, analitler uygun bir çözücünün küçük bir hacmi ile elüe edilmektedir. Standart SPE'de bulunan adsorbanlar arasında, sıvı kromatografide (LC) kullanılan silika jel gibi aktif inorganik adsorbanların yanı sıra aktif kömür, silika fazları ve polimerler bulunmaktadır. En yaygın kullanılan fazlar, oktadesil (C18) ve oktil-silika (C8), stiren-divinilbenzen kopolimerleri ve grafitlenmiş karbon siyahıdır (Tadeo ve ark. 2008). Basit kullanımı, SPE'yi çeşitli örneklerden pestisit analizinde yaygın olarak kullanılan bir teknik haline getirmiştir. Birkaç aşamayı içeren tipik SPE dizilimi Şekil 2.2 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyon Adımları (Tadeo ve ark. 2008)

Katı faz mikroekstraksiyon

Arthur ve Pawliszyn tarafından diğer tekniklerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla 1989'da geliştirilmiştir. İşlem kolaylığı ve solvent içermeyen doğası SPME'nin analitik laboratuarlarda hızla uygulanmasına neden olmuştur. SPME cihazı oldukça kolaydır ve sadece gaz kromatografi kolonlarında kullanılanlara benzer bir polimerik sabit faz ile kaplanmış bir silis elyafından oluşmaktadır.

Katı-katı ekstraksiyon: Matriks katı faz dağılımı (MSPD)

MSPD, Barker ve ark. tarafından 1989'da numunenin (sıvı, viskoz, yarı katı ya da katı) tamamen parçalanması üzerine kurulmuştur. Çoğu yöntem, katı destek olarak C8 ve C18'e bağlı silikayı kullanmaktadır. Florisil ve silika gibi diğer adsorbanlar da daha az oranda olsa da kullanılmaktadır.

Deneysel olarak, numune bir cama yerleştirilir, adsorban ile tam bir bozulma ve numunenin adsorban üzerindeki dağılımı elde edilene kadar karıştırılır. Sonra, karışım doğrudan SPE'de kullanılanlar gibi boş bir kolona doldurulur. Son olarak analitler, müdahale eden bileşiklerin uzaklaştırılması için yıkama adımından sonra elüe edilir. MSPD ve SPE arasındaki en büyük fark, numunenin adsorbanın ilk katmanları yerine kolondan dağıldığı ve bu da tipik olarak daha temiz bir ekstraktın elde edilmesine olanak sağlaması ve daha sonra başka bir temizleme yapılması gerekliliğini ortadan kaldırmasıdır.

MSPD meyve suları, bal, portakal, tahıl ve topraklardaki çeşitli pestisitlerin ekstraksiyonu için başarılı bir şekilde uygulanmıştır ve elde edilen performans diğer klasik ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla çoğu durumda daha üstün bulunmuştur.

Diğer ekstraksiyon teknikleri

Örnek hazırlama basamaklarında yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon yöntemleri dışında kalan diğer ekstraksiyon teknikleri ve bu tekniklerin avantajları Çizelge 2.5 'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Diğer ekstraksiyon teknikleri ve avantajları (Zhang ve ark. 2012)

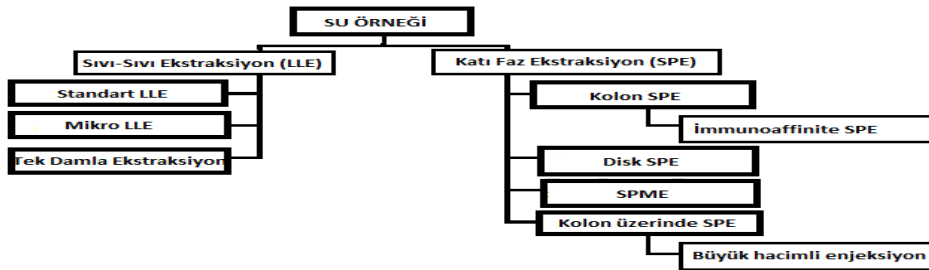
| Diğer ekstraksiyon teknikleri | Avantajları |
|--------------------------------------|--|
| Bulutlanma noktası ekstraksiyonu | Ucuz maliyetli, Kısa süreli, Pratik ve etkili, |
| Jel-geçirgenlik kromatografisi | Pestisitlerin çoklu kalıntı tayini için kullanılan en uygun yöntemlerden, |
| Ultrason destekli ekstraksiyon | Kararsız bileşenlerin ekstraksiyonu için daha kısa ekstraksiyon zamanı, Daha düşük çözücü tüketimi, Daha düşük sıcaklık, |

Çizelge 2.5. Diğer ekstraksiyon teknikleri ve avantajları (Zhang ve ark. 2012)(devamı)

| Diğer ekstraksiyon teknikleri | Avantajları |
|--------------------------------------|--|
| Mikrodalga destekli ekstraksiyon | Farklı çeşitteki analitlerin eş zamanlı ekstre olma ihtimali, Yüksek ekstraksiyon verimi, |
| Moleküler baskılanmış polimerler | Hedef analitler için yüksek ilgi, Hazırlanması kolay, Düşük maliyetli, |
| QuEChERS | Hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli, Basit ve zamandan tasarruf, Az organik çözücü tüketimi. |

2.3.2. Su matrisinde kullanılan örnek hazırlama metotları

İnsan ve çevre sağlığını tehdit eden pestisitlerin özellikle içme suyu maksatlı kullanılan yüzeysel ve yeraltı sularındaki derişimlerinin tespit edilmesi büyük bir öneme sahiptir. Bu amaçla duyarlılığı ve kesinliği yüksek, hızlı analitik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Pestisitlerin tayininde genel olarak kullanılan enstrümental analiz teknikleri gaz kromatografi ile birlikte elektron yakalamalı dedektör (ECD), azot-fosfor dedektörü (NPD), alev fotometrik dedektör (FPD), kütle spektrometri (MS) ve tandem kütle spektrometri (MS/MS) ve de sıvı kromatografi ile birlikte diyot dizinli (DAD), triple-kadropol (MS/MS/MS) ve uçuş zamanlı MS (TOF/MS) 'dir (Capriotti ve ark. 2013). Gaz kromatografisi ya da sıvı kromatografisi tekniklerinin duyarlılığı farklı detektörler kullanılarak arttırılsa da sularda izin verilen en yüksek pestisit değerleri ppb seviyesinde olduğu için enstrümental analiz öncesi bazı örnek hazırlama ve deriştirme (zenginleştirme) tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Suda pestisit analizinde kullanılan hazırlama yöntemlerini açıklayan genel bir şema Şekil 2.3 'de verilmektedir.



Şekil 2.3. Su örneğinden pestisit analizi için kullanılan örnek hazırlama metotları (Tadeo ve ark. 2008)

Pestisitlerin tayininde kullanılan örnek hazırlama metotları matriks ve analite göre farklılıklar gösterse de; genel olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon, mikro sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE), süper kritik akışkan ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon, tek damla sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu (SPE) (C8, C18, florisil, amino propil silika kolonlar) ve katı faz mikroekstraksiyonu (MSPE)'dur. Herbir örnek hazırlama metodunun kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Pestisitlerin tayininde kullanılan örnek hazırlama metotlarının avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.6 'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6. Pestisitlerin analizinde kullanılan örnek hazırlama metotlarının karşılaştırılması

| Örnek hazırlama metodu | Ekstraksiyon çözücüsü | Dedektör | Tespit Limiti (ng/L) | Avantaj | Dezavantaj | Kaynak |
|-----------------------------|--------------------------|----------|----------------------|---|---|----------------------------|
| Cleanert-PEP SPE | Etil asetat | MS | 4-10 | Hızlı, düşük solvent tüketimi, iyi bir tekrarlanabilirlik | Çözücü kullanılması | Ma ve ark. 2009 |
| C ₁₈ SPE | Diklorometan | ECD | 1-4 | Düşük tespit limiti | Toksik çözücü kullanılması | Guardia-Rubio ve ark. 2007 |
| Moleküller baskılanmış SPE | Diklorometan/ metanol | NPD | 10-32 | Seçici | Toksik çözücü kullanılması | Zhu ve ark. 2005 |
| Sıvı faz mikroekstraksiyon | Toluen-heksan | MS | 0,3-11,4 | Düşük solvent tüketimi | El becerisi, solvent kısıtlamaları | Basheer ve ark. 2007 |
| Katı faz mikroekstraksiyon | Çözücüsüz | MS | 5 | Çözücüsüz ve pik belirlemesi kolay | Kötü tekrarlanabilirlik, SPME kartuşlarının pahalı olması | Used ve ark. 2005 |
| Tek damla mikroekstraksiyon | Karbontetrakl orür | FPD | 3-5 | Kolay ve ucuz | Damla stabilitesi | Ahmadi ve ark. 2006 |

2.3.3. Örnek hazırlama metotları ile ilgili literatür

Katı faz ekstraksiyonu için sık kullanılan C8, C18, PH gibi ticari polimerlerin yanısıra son yıllarda, malzeme bilimindeki gelişmelere paralel olarak daha üstün özelliklere sahip (seçicilik, afinite ve artmış yüzey alanı, manyetik alan uygulanarak adsorbanın uzaklaştırılması vb.) mikro ya da nanoboyutta adsorbanların sentezi ve SPE materyali olarak kullanılmasına ilişkin çok sayıda çalışma rapor edilmektedir (Zhu ve ark. 2005; Tavakoli ve ark. 2014; Xie ve ark. 2013). Bu çalışmaların ortak amacı pestisitlerin tayininde daha iyi bir tekrarlanabilirlik ve seçicilik sağlanması, daha düşük tayin limitlerine ulaşabilmesi ve adsorbanın etkinliğini kaybetmeden tekrar kullanımı ile maliyetin düşürülmesidir. Bu amaçla ilk çalışmalar mevcut katı faz materyallerinin modifikasyonuna yönelmiş ve pestisitlere olan afinitenin ve adsorbanın yüzey alanının artırılması sağlanmıştır. Diazinon, parathion-methyl, chlorpyrifos-methyl, pirimiphos-methyl, malathion ve parathion pestisitlerinin analit olarak seçildiği bir çalışmada, GC-MS ile tayin öncesi katı faz ekstraksiyon materyali olarak Fe₃O₄@mSiO₂ ile fonksiyonlaştırılmış C18 adsorban kullanılmıştır. Silanol gruplarının yüksek dış yüzeyi, C18 gruplarının yüksek iç yüzey fonksiyonu ve manyetik özelliği sebebiyle, modifiye edilen adsorban suda hızlı ve iyi bir dağılılabirlik göstermiş ve analizi yapılan pestisitler için tespit limitleri 1,8-5,0 µg L⁻¹ aralığında bulunmuştur (Xie ve ark. 2013).

Montesinos ve ark. (2015), yaptığı bir çalışmada bazı klorlu ve organofosforlu pestisitlerin sulardan gaz kromatografisi kütle spektrometrisi (GC-MS) ile tayini için adsorban olarak grafen kaplı pamuk lifleri kullanılmıştır. Geri kazanım değerleri %83-107 aralığında ve tespit limitleri 0,02-0,09 µg L⁻¹ aralığında bulunmuştur. İlgili metodun hedeflenen pestisitler için metot validasyon parametreleri kabul edilebilir analitik özelliklerinden dolayı sularda belirlenen pestisitlerin tayini için kullanılabilceği vurgulanmıştır.

Başka bir çalışmada ise, bazı organofosforlu pestisitlerin elma, salatalık ve su gibi matrislerden analizi için; GC-MS öncesi ZnO nanokompozitleri ile kaplı indirgenmiş grafen oksit adsorban olarak kullanılmıştır. Kullanılan parametreler incelendiğinde RGO-ZnO miktarı, ekstraksiyon süresi, örnek hacmi, pH, elüent türü ve hacmi gibi ekstraksiyon verimliliğini etkileyen birçok deneysel parametre bu çalışmada araştırılmış ve optimize edilmiştir. Uygun deneysel koşullar altında, bütün analitler için iyi bir

doğrusallık (0,5-200 ng g⁻¹) bulunmuştur ve metodun geri kazanımları (%75-104,2) ise oldukça yüksektir. Tespit limitleri ise 0,01-0,05 ng g⁻¹ olarak bulunmuştur. Grafenin sahip olduğu özellikler, kullanılan materyali oldukça avantajlı kılmıştır (Sun ve ark. 2015).

Hou ve ark. (2013), tarafından grafenle aşılınmış ferroferrik oksit mikrokürelerin adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada; gıda örneklerindeki bazı pirethroid pestisitlerin (bifenthrin, λ -cyhalothrin, cyfluthrin, cypermethrin, fenvalerate ve deltamethrin) manyetik katı faz ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. GC-MS ile tayini yapılmıştır. Adsorban miktarı, numune pH'ı, ekstraksiyon zamanı ve tuz konsantrasyonu gibi ekstraksiyonu etkileyebilecek olan deneysel parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Geri kazanımları ve tespit limitleri %90,0-103,7 ve 0,01-0,02 ng g⁻¹ aralığında bulunmuştur.

Organofosforlu pestisitlerin (OPPs) su numunelerinden tayini için karışık hemimiseller ve setiltrimetilamonyum ile modifiye edilmiş manyetik titanyum dioksit nanopartikülleri (Fe₃O₄@TiO₂) adsorban olarak sentezlenmiş ve yeni geliştirilen bu yöntemde kullanılmıştır. Çevresel sulardan chlorpyrifos, dimethoate ve trichlorfon isimli üç pestisit HPLC-UV ile izlenmesinde deneysel ekstraksiyon parametreleri optimize edilmiştir. Tespit limitleri 26-30 ng L⁻¹ olarak bulunmuştur. Bununla beraber geri kazanımları incelendiğinde %88,5-96,7 aralığında bulunması yöntemin geçerli kılınması açısından önemlidir (Li ve ark. 2013).

Manyetik nanopartikül (Fe₃O₄), grafen (G) ve siyanopropiletoksisilan (CNPrTEOS) içeren yeni bir malzeme ile bazı organofosforlu pestisitlerin (phosphamidon, dimethoate, diazinon ve chlorpyrifos) taze inek sütünden zenginleştirilmesinin yapıldığı çalışmada, düşük tespit limitlerine (0,01-0,6 ng/mL) ulaşılmıştır. Sentezlenen adsorban 10 kez adsorpsiyon kapasitesinde değişiklik olmadan tekrar tekrar kullanılabilmiş ve ticari olarak satılan kolonlarla karşılaştırıldığında (siyanopropil-SPE (%42-59) ve C18-SPE (%58-68)) daha yüksek geri kazanım değerleri sağlamıştır (Nodeh ve ark. 2016).

İçeceklerden bazı organofosforlu bileşiklerin HPLC ile tayini öncesi zenginleştirilmesi amacı ile Nie ve ark.(2017), tarafından yeni bir adsorban geliştirilmiştir. Bu amaçla çıt çıt kimyası (click chemistry) kullanılarak, vinil fosforik asit (VPA) manyetik Fe₃O₄

nanopartiküller ve oktadekantiyolün ($C_{18}H_{37}-SH$) kullanıldığı yeni bir kompozit materyal olan $Fe_3O_4@VPA@C18$ sentezlenerek, karakterize edilmiştir. Sentezlenen manyetik kompozitin çay içeceklerindeki dört pestisit (parathion, phentriazophos, parathion-methyl ve phoxim) tayininde katı faz ekstraksiyon malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmış ve geri kazanım değerleri ve tespit limitleri sırasıyla %81,7-92,8; 0,01-0,05 $\mu g L^{-1}$ aralığında bulunmuştur.

Sentezlenen kompozit malzemelere ilave edilen manyetik özellikli bileşenler sayesinde (Fe_3O_4 vb.) kazandırılan manyetik özelliklerden faydalanarak matriks ortamından adsorbanın bir dış manyetik alan varlığında kolayca ayrılması hedeflenen bu çalışmada, çevresel sulardan pestisitlerin ön deriştirme basamakları uygulanarak tayini yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonrası analitler, az miktarda çözücü ile desorbe edilerek GC-MS ile analizi gerçekleştirilmektedir. Kullanılan manyetik karbon nanotüplerin (MCNT) miktarı, desorpsiyon sıcaklığı ve desorpsiyon süresi gibi bazı parametreler optimize edilmiştir. Tespit ve tespit limitleri sırasıyla 0,51-2,29 $\mu g L^{-1}$ ve 1,19-5,35 $\mu g L^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Geri kazanımlarının da oldukça yüksek çıkması (%79,9 - %111,6) yöntemin uygulanabilirliğini göstermektedir (Barbosa ve ark. 2017). Karbon nanotüplerin hafif, sert, yüksek yüzey alanına sahip olması ve termal iletkenliğinin iyi olması gibi özelliklerinden dolayı katı faz materyali olarak kullanımı birçok uygulama için elverişli olarak rapor edilmiştir (Jakubus ve ark. 2017).

Polar ve polar olmayan organofosforlu pestisitlerin (diazinon, chlorpyrifos, monocrotophos, dimethoate ve phosphamidon) eş zamanlı analizi için manyetik katı faz ekstraksiyonunda (MSPE) kullanılmak üzere yeni bir grafen bazlı tetraetoksisilan-metiltrimetoksisilan sol-jel hibrid manyetik nanokompozit ($Fe_3O_4@G-TEOS-MTMOS$) sentezlenmiştir. Sentezlenen materyalin pestisitler için adsorpsiyon kapasitesi 37,18-76,34 $mg g^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Tespit limitleri phosphamidon, dimethoate, diazinon ve chlorpyrifos için sırasıyla 19,8; 23,7; 1,4 ve 2,9 $pg mL^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Nodeh ve ark. 2017).

Katı faz ekstraksiyon malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan farklı bir yöntem olan sol-jel ile materyal sentezi yapılan bir çalışmada ise; metiltrimetoksisilan-siyanopropiltrioksisilan (MTMOSCNPrTEOS) sol-jeli hazırlanmış ve diazinon, malathion, chlorpyrifos pestisitlerinin GC-MS ile analizi öncesi örnek hazırlama

işleminde kullanılmıştır. Tespit limit değerleri 10-70 pg mL⁻¹ olarak bulunmuştur (Ismail 2016).

Sol-jel tekniğinin kullanıldığı farklı bir çalışmada ise; TiO₂ partiküllerinin kaplanmasında polistiren (PS) ve poli (3-kloro-2-hidroksil propil metakrilat) (PClHPMA) kullanılmış ve sentezlenen yeni malzeme ile yapılan katı faz ekstraksiyonu sonrası fensulfothion (FST), parathion methyl (MP), diazinon (DZN) ve coumaphos (CMF) pestisitleri sıvı kromatografi ile tayin edilmiştir. Spesifik yüzey alanı (BET) 225,7 m² g⁻¹ olarak bulunmuş ve pestisitlerin sudan gideriminde yüksek verim sağlamıştır (Alejo-Molina ve ark. 2016).

Bazmandegan-Shamili ve ark. (2017), tarafından gerçekleştirilen sol-jel yöntemi ile malathion ve diazinon pestisitlerinin manyetik katı faz ekstraksiyonu için yeni bir manyetik mezo-gözenekli silis materyali sentezlenmiş ve adsorban olarak kullanılmıştır. Karakterizasyonu gerçekleştirilen materyal, diazinon ve malathion için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Tespit limitlerine bakıldığında sırasıyla diazinon ve malathion için 0,09 ve 0,14 µg L⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem birçok gıda ve su matrisinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Dichlorovos, methyl parathion, malathion ve parathion gibi organofosforlu pestisitlerin yeraltı sularından, katı faz ekstraksiyon (SPE) sonrası gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile belirlenmesinde hızlı ve yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyon adsorbanı olarak Cleanert-PEP polimer kullanılmıştır. Yaygın olarak kullanılan C18 kolonu ile karşılaştırıldığında daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür. Tespit limitleri 4–10 ng L⁻¹ aralığında bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin, yeraltı suları uygulamalarında oldukça pratik ve uygun olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda geri kazanım değerlerinin yüksek olması (%59,5-94,6) ve tekrarlanabilirliğin iyi olması bu yöntemin avantajları arasındadır (Ma ve ark. 2009).

Süspansiyon polimerizasyon tekniğinin kullanıldığı bu çalışmada, etilakrilat-divinilbenzen kopolimerinden türetilen iki işlevli bir adsorbanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda yeni bir hidroliz tekniği kullanılan bu çalışmada; sentezlenen kopolimer, beş pestisit (chlorfenvinfos, endosulfan sulfate, chlorpyrifos, fenvalerate ve diuron) su örneklerinden ekstraksiyonunda SPE malzemesi olarak

kullanılmıştır. Chlorfenvinfos, endosulfan sulfate, chlorpyrifos, fenvalerate ve diuron pestisitlerinin geri kazanım değerleri %28-62 arasında olup tespit ve tespit limitleri sırasıyla 37-118 μgL^{-1} ve 123-395 μgL^{-1} olarak bulunmuştur. Sentezlenen adsorban ile elde edilen geri kazanımlar, ticari C18 kolonuyla karşılaştırıldığında daha düşük çıkmasına rağmen sentezlenen polimer tekrar kullanılabilirliğine sahiptir (Jan ve ark. 2012).

Medina-Dzul ve ark. (2015), tarafından yapılan bir çalışmada seçilen beş organofosforlu pestisit (dichlorvos, diazinon, metil parathion, malathion, cumaphos) zenginleştirilmesinde adsorban olarak sentezlenen yeni bir hibrit polimer ile matris katı faz dispersiyonu gerçekleştirilmiştir. SiO_2 / polivinilimidazol hibrit polimeri (SiO_2 -PVI), sol-jel yöntemi ve serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Geri kazanım değerleri, %81-122 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak geri kazanım değerleri incelendiğinde sentezlenen adsorbanın, ticari olarak kullanılan C-18'den daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Üç adet organofosforlu pestisit (phosmet, pirimiphos-methyl ve chlorpyrifos) sularda HPLC-DAD ile izlenmesinde katı faz ekstraksiyonunun yapıldığı bir çalışmada ise; adsorban olarak manyetik nanopartiküller ile modifiye edilmiş polimetakrilat temelli bir polimer sentezlenmiştir. Elüsyon solventi, elüsyon hacmi, pH yüklemesi ve yük akış oranı gibi çeşitli ekstraksiyon parametreleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sentezlenen polimerin kolona doldurulması ile hazırlanan katı faz kolonları ile zenginleştirme gerçekleştirilmiş ve 0,01 – 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında dedeksiyon limitlerine ulaşılmıştır. Ayrıca geri kazanım değerleri %71-98 olarak tespit edilmiştir (Meseguer-Lloret ve ark 2017).

Son yıllarda, moleküler baskılanmış polimerler (MIPler) katı faz ekstraksiyon materyalleri olarak kullanılarak adsorbana seçicilik özelliği kazandırılmaktadır (Tümay Özer ve ark. 2017). MIPler hedef analit molekül ile polimerin sentezinde kullanılan monomer arasında kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerin oluşturulması ile hazırlanır. Polimerizasyonun gerçekleştirilmesinden sonra kalıp molekülün çapraz bağlı polimer yapısından uzaklaştırılması ile polimerik malzemede hedef analiti şekil, boyut ve fonksiyonel grup olarak tamamlayan tanıma bölgeleri oluşur. MIPlerin SPE

materyali olarak kullanılması ile belirli bir analit grubu ya da tek bir hedef analit zenginleştirilebilmektedir.

Yapılan bir çalışmada, kompleks matrikslerden diazinonun seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için diazinon varlığında metakrilik asit (MAA), 2-hidroksietil metakrilat ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) polimerleştirilerek modifiye $Fe_3O_4@polietilenglikol$ nanopartikül yüzeyine kaplanmıştır. Diazinon baskılanmış nanoküreler dispersif katı-faz ekstraksiyon materyali olarak kullanıldığında yüksek verim (%77-89) elde edilmiştir. Tespit limit değeri ise $5 \mu g mL^{-1}$ olarak bulunmuştur (Zare ve ark. 2015).

Çizelge 2.7 'de bazı organofosforlu pestisitlerin tayini için son yıllarda geliştirilen mikro ve nanomalzemelere ve bu malzemelerin analiz öncesi ayırma ve zenginleştirme amacıyla kullanılması ile elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı organofosforlu pestisitlerin tayini için kullanılan polimerik malzemeler

| Analitik metot | Ekstraksiyon prosedürü | Pestisit | Tespit limiti (ng/mL) | Eklenen derişim (ng/mL) | Geri kazanım(%) | Referans |
|----------------|---|--------------|-----------------------|-------------------------|-----------------|----------------------------------|
| LC-MS/MS | SPE, C18 (500mg) | Chlorpyrifos | 8,6 | 20-100 | 37-51 | Rocha ve ark. 2015 |
| LC-UV | SPE, C18 (500mg) | Chlorpyrifos | 3 | 1000 | 85 | Hadjmohammadi ve ark. 2010 |
| | | Chlorpyrifos | 0,004 | 1000 | 94 | |
| LC-UV | nanotüp (100 mg) MSPE, Fe_3O_4/C MNPs (97.4 mg) | Chlorpyrifos | 0,0043 | 2 | 90,6–101,4 | Heidari ve Razmi 2012 |
| GC-MS | SPE, PA- Fe_3O_4 -MNPs (400 mg) | Chlorpyrifos | 0,03 | 0,2 | 68,6–71,7 | Tavakoli ve ark. 2014 |
| LC-CLD | SPE, Strata X (200 mg) | Chlorpyrifos | 0,01 | 0,7–1,4 | 40,4–81,7 | Catalá-Icardo ve ark. 2014 |
| LC-UV | SPME, magnetic mesoporous silica material | Diazinon | 0,09 | 1-20 | 96-104 | Bazmandegan-Shamili ve ark. 2017 |
| | | Malathion | 0,14 | 1-20 | 96-104 | |
| GC-MS | Fe_3O_4 -Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA)@Zr(IV) nanokompozit (NPs) | Chlorpyrifos | 10,30 | 250 | 97,77 | Jiang ve ark. 2016 |
| | | Fenthion | 0,10 | 250 | 103,52 | |

2.3.4. Organofosforlu pestisitlerin tayininde kemometrik metotların kullanımı

Bir adsorbanın SPE materyali olarak kullanılmasında ana hedef analitler için etkin bir zenginleştirme sağlamaktır. Bu açıdan bakıldığında SPE prosedürünü etkileyebilecek çok sayıda parametre mevcuttur. Bu parametreler kullanılan adsorban ile analit yada analit grubunun kimyasal yapısına ve adsorban ile analit arasındaki etkileşiminin fizikokimyasal doğasına bağlı olarak değişmektedir. Ancak bir SPE prosedürünü etkileyen genel parametrelerin adsorban miktarı, ortamın pH'si, iyonik şiddeti, sıcaklık, temas süresi, elüsyon çözücüsünün türü olduğu bilinmektedir. SPE prosedürünü etkileyen her bir parametrenin tek tek incelenmesi oldukça zaman alıcı olmakla birlikte parametrelerin aynı anda birlikte varolması durumunda ortaya çıkacak sonuçların öngörülememesi nedeniyle optimizasyon çalışmaları sırasında yanıltıcı sonuçlar elde edilebilmektedir. Deneysel prosedürlerde etkili parametrelerin (değişkenlerin) eş zamanlı ve daha az sayıda deney yaparak optimizasyonunu hedef alan kemometrik yaklaşımlar, çalışmanın planlı bir şekilde ve zaman kaybı olmadan yapılmasını sağlamakla kalmayıp söz edilen dezavantajları da ortadan kaldırmaktadır (Carro ve Lorenzo 2001; Maddah ve ark. 2016; Beirami ve ark. 2016; Maddah ve ark. 2017). Kemometrik metotların etkin olarak kullanımı ile değişkenlerin her birinin ne kadar öneme sahip olduğunu ve optimum deneysel koşullarını belirlenmek mümkündür. Kemometrik optimizasyon tekniklerinde optimum koşulların sağlanabilmesi için deneysel dizaynlar oluşturulur. Farklı amaçlara yönelik çeşitli deneysel dizayn yöntemleri mevcuttur. Şekil 2.4. 'de pestisit tayinlerinde metot parametrelerinin optimizasyonu için kullanılan kemometrik metotlar özetlenmiştir.



Şekil 2.4. Pestisit tayinlerinde metot parametrelerinin optimizasyonu için kullanılan kemometrik metotlar (Narendaran ve ark. 2019)

Tez kapsamında da uygulanan merkezi kompozit dizayn; her bir değişkenin optimum koşullarının bulunması amacıyla uygulanır. Merkezi kompozit dizaynda deney sayısı aşığıdaki Eşitlik (1) ile belirlenir.

$$\text{Deney sayısı} : 2^k + 2k + 1 \text{ (k=faktör sayısı)} \quad (1)$$

Formüldeki 2^k full faktoriyel veya fraksiyonlu faktöriyel dizayndaki deney sayılarını, $2k$ star dizayn sayısını ve 1 ise orta seviyedeki deney sayısını gösterir. 2^k 'daki seviyeler (-1) ve (+1), $2k$ 'dakiler $\pm\alpha$, 1' dekiler ise (0) dır. Alfa değeri ise dairesel ve ortagonal dizayna göre farklı seviyeler alır. Ortagonal dizaynda ise α Eşitlik (2) ye göre hesaplanır.

$$\alpha = \pm \sqrt{k} \quad (2)$$

Dizayn istenilen şartlarda oluşturulduktan sonra; verimi etkileyen parametrelerin etkisi ve değerlerini belirlemek için Eşitlik (3) ile verilen doğrusal denklemdeki b katsayıları hesaplanır.

$$y = b X \quad (3)$$

X burada dizayn matriksini göstermektedir. Buradan b katsayısı;

$$b = (X'X)^{-1}X'y \quad (4)$$

Eşitlik (4) ile hesaplanır. b katsayıları doğru denklemde kullanılarak (Eşitlik 5) y denkleminin her bir parametre için türevi alınır ve sifıra eşitlenir. Elde edilen üç bilinmeyenli denklemin çözümünden optimum kodlanmış değerlere ulaşılır. Daha sonra bu değerler gerçek değerlere çevrilerek optimum deneysel koşullar belirlenmiş olur. Dizayn sayesinde verime etki eden parametrelerin önemine ek olarak birbiriyle olan etkileşimleri de hesaplanır.

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_1x_3 \quad (5)$$

Ancak eş zamanlı çoklu bileşen analizinde önemli bir problem, birden çok bileşenin (cevap değişkenlerinin(y)) aynı anda arzu edilen değerlerini sağlayacak faktörlerin (x_1, x_2, \dots, x_n) seviyelerinin seçimidir. Örneğin, pestisit kalıntı analizlerinin örnek hazırlama

basamağında tek bir deneysel parametre seçimi ile (pH, adsorban miktarı, kolon akış hızı seçimi vb.) tüm analitlerden maksimum geri kazanım sağlayacak faktör seviyelerinin seçimidir.

r adet cevap değişkeninin her birisinin k adet faktör ile ilişkili olduğu varsayımı altında,

$$y_{ui} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_k) + \epsilon_{ui}, \quad u=1,2,\dots, N_i, \quad i=1,2,\dots,r \quad (6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada f_i , cevap değişkeni y_i ile faktörler x_1, x_2, \dots, x_k arasındaki fonksiyonel ilişkidir ve her bir y_i için farklı yapıda olabilir. Her bir i için $E(\epsilon_{ui}) = 0$ genel varsayımı yapılırsa, ortalama veya beklenen cevaplar olan η_i 'nin k adet faktör ile ilişkisi,

$$\eta_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad i=1,2,\dots,r \quad (7)$$

olur. f_i fonksiyonuna yaklaşmak için genellikle bir polinomial fonksiyon (birinci veya ikinci derece bir cevap yüzeyi modeli) kullanılır. Ardından η_i yerine regresyon teknikleri ile elde edilen tahminleyicisi olan \hat{y}_i kullanılır.

Önce Harrington (1965) ve ardından Derringer ve Suich (1980) tarafından geliştirilen istenebilirlik (desirability) fonksiyonu, her bir tahminleşmiş cevap değişkeni \hat{y}_i 'yi, bir istenebilirlik (desirability) d_i 'ye dönüştürür. Burada istenebilirlik değeri $0 \leq d_i \leq 1$ aralığındadır. Söz konusu cevabın istenebilirliği arttığında (cevap, arzu edilen değerine yaklaştığında), karşılık geldiği istenebilirlik değeri d_i 'de artmaktadır. Ardından bireysel istenebilirlik değerleri, geometrik ortalama kullanılarak birleştirilebilir (Derringer ve Suich, 1980, s.215).

$$D = (d_1 x d_2 x \dots x d_r)^{1/r} \quad (8)$$

Burada tek bir D değeri, birleşik cevap seviyelerinin istenebilirliğinin genel bir değerini vermektedir. D , $[0,1]$ aralığında bir değer alır ve karakteristikler daha arzu edilir seviyede olduklarında D 'nin değeri artar.

Derringer yaklaşımının kullanıldığı bir çalışmada, malathion, diazinon, phosalone ve chlorpyrifos isimli organofosforlu pestisitlerin sulardan eş zamanlı HPLC ile tayini öncesi manyetik katı faz ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve katı faz materyali olarak

karbon kaplı Fe₃O₄ nanopartiküller kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimine etki eden pH, adsorban miktarı, temas süresi ve tuz miktarı parametreleri yüzey yanıt sistemi ile optimize edilirken, istenebilirlik fonksiyonu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; düşük dedeksiyon limitleri (4,3–47,4 pg/mL) ve yüksek zenginleştirme faktörlerine (330-1200) ulaşılmıştır (Heidari ve Razmi 2012) .

Maddah ve ark. (2016), yaptığı çalışmada karbon kaplı Fe₃O₄ nanopartikülleri sentezlenerek organofosforlu pestisitlerin çevresel su örneklerinden ekstraksiyonu için manyetik katı faz ekstraksiyon materyali olarak kullanılmış ve HPLC-DAD ile tayini gerçekleştirilmiştir. Merkezi kompozit dizayna dayanan yüzey yanıt modeli; pH, temas süresi, nanopartikül ve tuz miktarı gibi ekstraksiyon verimine etki eden bazı önemli değişkenlerin kantitatif olarak etkisini araştırmak ve en yüksek ekstraksiyon verimini sağlayan optimize koşulları bulmak için uygulanmıştır. Optimize edilen koşullar altında fenitrothion, diazinon ve ethion pestisitleri için regresyon katsayıları sırasıyla 0,9948, 0,9958 ve 0,9931 olarak bulunmuştur. Bununla beraber tespit ve tayin limitleri sırasıyla 0,1084-0,097-0,124 ng mL⁻¹; 0,3613-0,3233-0,4133 ng mL⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak elde edilen sonuçlar, pestisitlerin çeşme suyunda saptanması için uygun, güvenilir ve basit bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Başka bir çalışmada ise eser miktarlardaki diazinon pestisitinin doğal sulardan ve biyolojik örneklerden HPLC ile ön deriştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda yapılan çalışmada, merkezi kompozit dizayna dayanan deneysel tasarım kullanılarak diazinon ekstraksiyon veriminin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen karbon mezogözenekli CMK-3 materyalinin karakterizasyon çalışmaları yapılarak adsorban olarak CMK-3'ün miktarı, pH'si, eluent türü / hacmi ile eluent ve numunenin akış hızının etkisi incelenmiştir. Tespit limit değerleri 0,09-0,23 µg L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde bu yöntemin, gerçek suda ve biyolojik numunelerde ön deriştirme ve diazinon tayini için uygun olduğu tespit edilmiştir (Beirami ve ark. 2016).

Carro ve ark. (1999), tarafından gerçekleştirilen kemometrik tekniklerin uygulandığı başka bir çalışmada 18 organoklorlu ve 9 organofosforlu olmak üzere toplamda 27 pestisit katı faz ekstraksiyonu ile sulardan tayini yapılmıştır. Öte yandan, bu pestisitlerin sulu numunelerden nicel olarak geri kazanılmasına izin vermek için, hedef

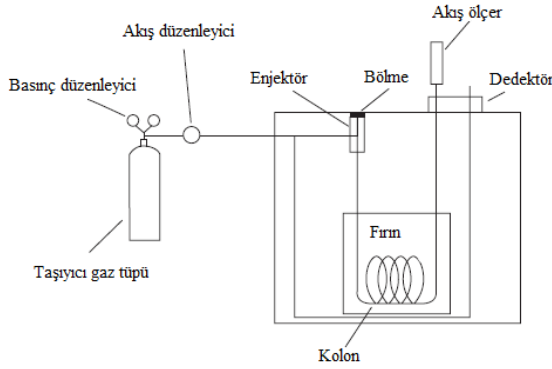
bileşiklerin katı faz ekstraksiyonu (SPE) iki ardışık deney tasarımı kullanılarak optimize edilmiştir. Örnek hacmi, elüsyon solventi içindeki diklorometan yüzdesi ve hacmi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Merkezi kompozit dizayn, 27 bileşik için SPE koşullarını iyileştirmek üzere optimize edilmek için kullanılmıştır. Geri kazanım değerleri incelendiğinde %49,8-112,3 aralığında olduğu tespit edilmiştir.

2.3.5. Pestisit analizinde kullanılan tayin metotları

Numunelerin hazırlanmasından sonra, su numunelerindeki pestisitlerin tayininde çok çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerin başında GC ve LC gibi kromatografik yöntemler ve immünoassay teknikleri gibi diğer yöntemler gelmektedir.

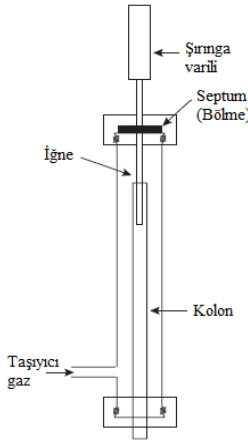
GC tayin metodu

Hareketli fazın gaz olduğu, sabit fazın ise katı bir adsorban veya katı bir destek yüzeyine kaplanmış sıvı olduğu kromatografik yöntemlere *gaz kromatografisi (GC)* adı verilir (Ersöz 2010). Gaz kromatografi cihazı şematik olarak Şekil 2.5. 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Gaz kromatografi cihazının şematik diyagramı (Harvey 1996)

Gaz kromatografi sisteminin çalışma prensibini özetleyecek olursak, gaz silindirlerinden gelmekte olan taşıyıcı gazların akış hızları vanalarla ayarlanır. Kolon, enjektör ve dedektör bölmeleri istenilen sıcaklığa getirilerek kolondan sürekli olarak geçmekte olan taşıyıcı gaza örnek enjekte edilir (Özcimder ve Demirci 2004). Gaz kromatografisi için enjeksiyon işleminin bir bölümü şekil 2.6. 'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Enjeksiyon bölgesinin kesiti (Harvey 1996)

GC’de dolgulu ve kapiler (kılcal) kolon olmak üzere iki tür kolon kullanılmaktadır (Çizelge 2.8). Bu kolonların doğru seçilmesi ayırma işleminin doğruluğu açısından oldukça önemlidir.

Çizelge 2.8. Dolgulu ve kapiler kolon özellikleri (Skoog ve ark. 1998)

| | Dolgulu kolon | Kapiler kolon |
|----------------------------|----------------------|----------------------|
| Uzunluk (m) | 0,5 – 5 | 5 – 10 |
| İç çap (mm) | 2 - 4 | 0,1 – 0,7 |
| Akış (mL/dk) | 10 – 60 | 0,5 – 15 |
| Basınç (psi) | 10 – 40 | 3 – 40 |
| Plaka sayısı | 4000 | 250.000 |
| Kapasite | 10 mg/pik | 100 ng/pik |
| Film kalınlığı (mm) | 1 - 10 | 0,1 – 8 |

Gaz kromatografisinin önemli kısımlarından biri de dedektörlerdir. İdeal bir dedektör; kararlılığı ve tekrarlanabilirliği yüksek, 500°C’ye kadar varan sıcaklık aralığına sahip, cevap verme zamanı kısa, dayanıklı, kullanılması kolay ve güvenilirliği yüksek gibi özelliklere sahip olmalıdır (Skoog ve ark. 1998).

Gaz kromatografi, 1950 yılında Martin ve James tarafından ilk kez uçucu yağların analizinde kullanılmıştır. Bu tarihten sonra yöntem büyük gelişmeler göstererek kolay buharlaşabilen ve ısıya dayanıklı maddelerin analizinde vazgeçilmez hale gelmiştir. Gaz kromatografisindeki gelişmenin önemli bir basamağı da kütle spektrometresinin dedektör olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Özcimder ve Demirci 2004).

1970'lerin başından 1990'ların başlarına kadar çoğu rutin pestisit kalıntı tayinleri, elektron yakalama dedektörü (ECD), azot fosfor dedektörü (NPD) , alev iyonizasyon dedektörü (FID) veya alev fotometrik dedektörü (FPD) gibi farklı GC dedektörleri tarafından gerçekleştirilmiştir. GC dedektörlerinin hassasiyeti analiz edilen pestisit tiplerine göre farklılık göstermektedir. ECD, halojenli pestisitler için yüksek duyarlılıkta iken FID daha az duyarlıdır ve NPD ise N ve P içeren pestisitler için daha hassastır. GC dedektörleri, çoklu kalıntı analizi için çok tercih edilmez. Daha da önemlisi, bu tespit yöntemleri, analiz edilecek yapılar hakkında niteliksel bilgi sağlamaz (Tadeo ve ark. 2008). Son yıllarda, farklı seçici detektörlerle yapılan ardışık analizlerden kaçınarak, çok sayıda pestisit için eşzamanlı tanımlanması ve nicelenmesi için GC-MS, pestisit kalıntılarının tespitinde kullanışlı bir araç haline gelmiştir (Toledano ve ark. 2010).

Suda pestisit analizinde sıkça kullanılan GC ve LC yöntemlerinin karşılaştırılması aşağıdaki Çizelge 2.9 'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Suda pestisit tayininde sıkça kullanılan GC ve LC yöntemlerinin karşılaştırılması (Tadeo ve ark. 2008)

| Dedeksiyon metodu | Duyarlılık | Evrensel uygulanabilirliği | Matristen bağımsızlık | Doğruluk |
|-------------------------------|------------|----------------------------|-----------------------|----------|
| Gaz Kromatografi (GC) | | | | |
| GC-FID | * | *** | * | * |
| GC-NPD | ** | * | * | * |
| GC-ECD | *** | * | ** | ** |
| GC-FPD | ** | * | * | * |
| GC-MS (SIM) | * | *** | *** | *** |
| GC-MS (CI) | **** | *** | **** | **** |
| GC-MS/MS | *** | *** | **** | **** |
| Sıvı Kromatografi (LC) | | | | |
| LC-UV | * | ** | * | * |
| LC-fluoresans | ** | * | * | ** |
| LC-MS | ** | **** | *** | *** |
| LC-MS/MS | **** | **** | **** | **** |

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Gaz kromatografi- kütle spektrometre (GC-MS)

Pestisitlerin belirlenmesinde Agilent 7890A model gaz kromatografisi 5975C model Kütle spektrometresi kullanıldı. Cihaza Agilent 7693 model oto örnekleyici ile splitless modda otomatik enjeksiyon yapıldı. Ayırmada kullanılan kolon (30 m uzunluk, 0,25 mm çap) HP-5MS'dir. Cihazda kullanılan fırın programı; 60°C, 5 dk boyunca, 10°C/dk artış hızı ile 180°C'ye, 2°C/dk artış hızı ile 210°C'ye ısınma ve 10°C/dk artış hızı ile 280°C'de 2 dk bekleme şeklindedir. Enjektör sıcaklığı 280°C, detektör sıcaklığı 230°C, enjeksiyon hacmi 1 µL'dir. Taşıyıcı gaz (helyum) akışı 1,394 ml/dk'dır. Dr. Ehrenstorfer DRE-XA18000235AC pesticide-mix 235 standardı (200 µg/mL) aseton ile seyreltilerek, pik ayrımları ve kütle spektrometresi için selektif iyon modundaki kütle/yük (m/z) oranlarının belirlenmesinde kullanıldı. İç standart olarak dietil fitalat kullanıldı. Pestisitlere ait alıkonma zamanları ve selektif iyon m/z değerleri aşağıda belirtildiği gibi Çizelge 3.1 'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Pestisitlere ait alıkonma zamanları ve selektif iyon kütle/yük değerleri

| İsim | Alıkonma zamanı (tr) (dk) | m/z |
|-----------------------|---------------------------|---|
| Dichlorovos | 13,078 | 47; 78,9; 108,9;144,9; 184,9; 186,9; 219,9 |
| Dietil Fitalat (ISTD) | 17,653 | 65; 76; 93; 105; 120,9; 131,9; 149; 177; 222 |
| Diazinon | 21,207 | 93; 137; 152; 179; 199; 227; 248; 276; 304 |
| Disulfoton | 21,351 | 60,9; 88; 89; 96,9; 124,9; 141,9; 152,9; 185,9; 274 |
| Methyl Parathion | 23,148 | 78,9; 92,9; 108,9; 124,9; 200; 245,9; 262,9 |
| Malathion | 25,146 | 43,9; 78,9; 92,9; 98,9; 124,9; 127; 143; 157,9; 173 |
| Fenthion | 25,496 | 78,9; 92,9; 108,9; 124,9; 152,9; 168,9; 278 |

Çizelge 3.1. Pestisitlere ait alıkonma zamanları ve selektif iyon kütle/yük değerleri (devamı)

| | | |
|------------------------|--------|--|
| Chlorpyrifos | 25,638 | 96,9; 108,9; 124,9; 196,9; 198,9; 209,9; 257,8; 291; 313,9 |
| Bromofos | 26,508 | 78,9; 93; 108,9; 124,9; 328,8; 330,8 |
| Clofenvinfos | 28,025 | 43,9; 80,9; 108,9; 169,9; 192,9; 205,8; 294,9; 266,9; 323 |
| Bromophos ethyl | 29,113 | 96,9; 108,9; 124,9; 241,8; 300,8; 302,8; 330,8; 358,9 |
| Ethion | 34,597 | 64,9; 96,9; 124,9; 153; 199; 230,9; 384 |

3.1.2. Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektrometre

ThermoScientific, Nicolet 6700 model Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) Spektrometresi ile elde edilen kürelerin kimyasal yapısı incelendi.

3.1.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Hazırlanan materyalin yüzey ve yığın yapıları yüksek büyütme sağlamaları nedeniyle Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan taramalı elektron mikroskopu CARL ZEISS EVO 40 model ile incelendi. Cihazın çözünürlüğü 3,0 nm 30 kV (SE), 4,5 nm 30 kV (BSD), voltajı 0,2-30 kV, büyütmesi 7-1000000 x , görüntü ise 3072 x 2304 piksel, TIFF, JPEG olarak verildi.

3.1.4. pH-metre

pH ölçümlerinde cam elektroda sahip, Hanna Instruments pH 211 marka pH metre kullanıldı. Ölçümler öncesi cihaz pH 4,01, 7,00 ve 9,21 tamponları ile kalibre edilerek kullanıldı.

3.1.5. Terazı

Kütle ölçüm işlemleri için Radwag (AS/220/C/2 model) analitik terazı kullanıldı. Ölçümler 0,0000 g \pm 0,0001 hassasiyetinde gerçekleştirildi.

3.1.6. Saf su cihazı

İşlemler sırasında kullanılan saf su cihazı ELGA PURELAB flex marka ultra saf su cihazıdır.

3.1.7. Vakum manifold ve pompası

Deneysel çalışmalarda Agilent VacElut 20 Manifold ve vakum pompası kullanıldı.

3.1.8. Etüv

Çalışmalardaki kurutma ve inkübasyon işlemleri için Binder Redline 53 model etüv kullanıldı.

3.1.9. Kullanılan gerçek su örnekleri

Geliştirilen metodun gerçek su örneklerine uygulaması için; Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Gaz Kromatografi Laboratuvarı musluk suyu ve Bursa/Nilüfer/Yolçatı Göleti'nden (40°15' 23.4" kuzey ile 28° 51' 25.0" doğu gps koordinatlarıdır) yüzey suyu örnekleri toplandı. Gölet yüzey suyu örneklerini toplamak amacıyla T.C.Orman ve su İşleri Bakanlığı Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü'nden 72784983-448.04-19413 sayı ve 22.01.2018 tarihli araştırma izni alınmıştır.

3.1.10. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve sarf malzemeler

| Marka | Katalog no | Kimyasal madde |
|----------------|------------|---|
| Aldrich | 364517 | L-triptofan metilester hidroklorür (C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ .HCl) |
| Fluka | 64120 | Metakriloil klorür (C ₄ H ₅ ClO) |
| Merck | 8.22333 | Hidrokinon (C ₆ H ₄ (OH) ₂) |
| AcrosOrganics | 157910010 | Trietilamin (C ₆ H ₁₅ N) |
| Merck | 8.01595 | N,N'-azobisisobütironitril (AIBN) |
| Riedel-de Haën | 24529 | Toluen (C ₇ H ₈) |
| Aldrich | 341564 | Polivinil alkol (PVA) |
| Merck | 8.03598 | Divinil benzen (DVB) |
| Acros Organics | 196640010 | Sodyum sülfat (susuz) |
| Sigma-Aldrich | 06203 | Sodyum hidroksit (NaOH) |

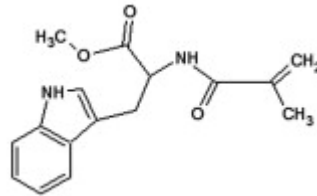
| | | |
|-----------------------|------------------|--|
| Merck | 303871 | Hidroklorik asit (HCl), %37, d=1,19 g/cm ³ |
| Merck | 1.06054 | Diklorometan (CH ₂ Cl ₂) |
| Sigma- Aldrich | 1.00013 | Aseton ((CH ₃) ₂ CO) |
| Merck | 1.06018 | Metanol (CH ₃ OH) |
| Merck | 1.10972 | Etil asetat (C ₄ H ₈ O ₂) |
| Merck | 1.00971 | Etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| Merck | 1.04371 | n-Heksan (C ₆ H ₁₄) |
| Merck | 8.22323 | Dietil fitalat (C ₁₂ H ₁₄ O ₄) iç standart |
| Dr. Ehrenstorfer GmbH | DRE-XA18000235AC | Pestisit mix 235 (200 ng / µL asetonda) |

MilliporeMillex HV Hidrofilik 0,45 µm'lik PVDF enjektör tipi filtre kartuş
 SampliQ C18, 200 mg, 3mL, katı faz ekstraksiyon kolonu
 Ayset tek kullanımlık şırıngalar (10 mL'lik)

3.2. Yöntem

3.2.1. N-metakriloil-amido l-triptofan metil ester (MATrp) monomerinin sentezi ve karakterizasyonu

N-metakriloil-amido L-triptofan metil ester (MATrp) monomerinin sentezi için uygulanan yöntem kısaca şöyledir: 5 g L-triptofan metil ester ve 0,2 g hidrokinon, 100 mL diklorometan (CH₂Cl₂) içerisinde çözüldü ve çözelti 0° C'a soğutuldu. 12,74 g trietilamin bu çözeltiliye ilave edildi ve 5 mL metakriloil klorür yavaşça bu çözeltinin üzerine döküldü. Bu reaksiyon karışımı azot atmosferi altında manyetik karıştırıcı ile 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Kimyasal reaksiyonun sonunda, reaksiyona girmeyen metakroil klorür, % 10'luk NaOH çözeltisi ile ekstrakte edildi. N-metakriloil-amido L-triptofan metil esterini içeren kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak kalan katı, etanolde çözüldü (Yılmaz ve ark. 2009). Elde edilen MATrp monomeri FTIR ve ¹HNMR analizi ile karakterize edildi. MATrp monomerinin kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. MATrp monomerinin kimyasal yapısı

3.2.2. Poli (DVB-MATrp) kürelerin sentezi

Poli(DVB-MATrp) kürelerin hazırlanması için süspansiyon polimerizasyonu tekniği uygulandı. DVB (çapraz bağlayıcı) ve MATrp (fonksiyonel monomer), AIBN ve polivinil alkolün sırasıyla başlatıcı ve stabilizör olduğu bir sistemde polimerleştirildi. Dispersiyon fazı, 200 mg polivinil alkolün 50 mL saf su içerisinde çözünmesi ile hazırlandı. Ardından MATrp monomeri ve DVB çapraz bağlayıcısı, 3,5 mL toluen içerisinde çözüldü. Hazırlanan polimerizasyon karışımı, PVA içeren dağılım fazına ilave edildi ve üzerine başlatıcı olarak 100 mg AIBN eklendi. Polimerizasyon 80°C 'de ve 400 rpm karıştırma hızı ile 6 saat süre ile gerçekleştirildi. Elde edilen Poli(DVB-MATrp) mikroküreler, reaksiyona girmemiş monomer kalıntılarının uzaklaştırılması için fazla miktarda etil alkol-su ile yıkanarak vakum etüvünde 50 °C 'da kurutuldu.

3.2.3. Poli (DVB-MATrp) kürelerin karakterizasyonu

Sentezlenen mikroküreler 45 ile 200 µm arasında farklı elek boyutlarına sahip Retsch marka elekler kullanılarak elendi ve 53-212 µm parçacık boyutuna sahip örnekler alınarak adsorban olarak kullanıldı. Hazırlanan poli(DVB-MATrp) mikroküreler optik profilometre ile incelenerek ortalama boyutları belirlendi. Elde edilen mikrokürelerin karakterizasyon çalışmaları için taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), BET analizi, şişme testi ve elementel analiz teknikleri kullanıldı.

3.2.4. FTIR analizleri

Polimerik mikroküreler vakum etüvünde yaklaşık 24 saat kurutuldu. Kurutulan polimerler havanda dövülerek ince toz haline getirildi. Hazırlanan polimerlerin 4000-500⁻¹ cm dalga sayısı aralığında spektrumu FTIR cihazında alındı.

3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Hazırlanan materyalin yüzey morfolojisi SEM görüntüleri alınarak belirlendi. Belirlenen materyalin karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla ilk olarak mikroküreler iletken bir yapıştırıcıyla SEM örnek plakası üzerine tutturuldu. Daha sonra

mikrokürelerin yüzeyi vakum altında metalik altın ile kaplandı ve hazırlanan örneklerin fotoğrafları çekildi.

3.2.6. Elemental analiz

Belirlenen materyalin karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmek amacıyla elementel analiz cihazı ile karbon, hidrojen ve azot elementleri eş zamanlı olarak tayin edildi.

3.2.7. Şişme testi

Başlangıçta kuru olan 0,5065 g polimer örneği hassas terazi ile tartıldı. Diğer taraftan kolon hazırlamada kullanılan fritlerin şişmesini sağlamak amacıyla fritler yarım saat 50 mL saf su içinde bekletildi. Kolon tartılan kuru polimer ile dolduruldu. Kolonun alt ve üst kısımları fritler ile kapatılarak kuru ağırlığı alındı. 8 sa boyunca kolondan saf su geçirilerek polimerin şişmesi sağlandı. Kuru ve ıslak mikrokürelerin ağırlıkları kaydedilerek sudaki şişme kapasiteleri hesaplandı. Mikrokürelerin denge şişme oranı Eşitlik 3.1. yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Denge şişme oranı} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100 \quad 3.1$$

m_1 ve m_2 sırasıyla mikrokürelerin şişmeden önceki ve sonraki ağırlık değerleridir.

3.2.8. BET analizi

BET yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı ve PDMAT mikrokürelerinin gözenek hacmi, mikrokürelerin azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermelerinden belirlendi.

3.2.9. Sentezlenen adsorbanlar ile SPE optimizasyonu

Elüsyon çözücüsünün seçimi

Sentezlenen yaklaşık 300 mg poli(DVB-MATrp) mikroküre ticari olarak satın alınan 1 mL hacimli boş katı faz ekstraksiyon kolonlarına dolduruldu. Kolon alt ve üst kısımları fritler ile kapatılarak kolondan adsorban çıkışı engellendi. Hazırlanan katı faz ekstraksiyon kolonundan vakum manifold sistemi yardımıyla 100 mL 100 ppb pestisit mix içeren saf su belirli bir hızda (4 mL/dk) geçirildi. Kolon, vakum manifold (20'li) düzeneğinde (15 dk) hava geçirilerek vakum altında kurutuldu. Daha sonra farklı

organik solventler (5 mL) ile belirli hızda (2 mL/dk) katı faza tutunan pestisitlerin elüsyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla diklorometan, metanol, aseton, etilasetat ve hekzan kullanıldı. Farklı elüsyon çözücüleri GC-MS'e enjekte edilerek pik alanları karşılaştırıldı. Elüsyonda pestisitler için en yüksek pik alanı veren organik çözücü belirlendi.

Katı faz ekstraksiyon (SPE) parametrelerin kemometrik optimizasyonu

Katı faz ekstraksiyon işleminde pestisit verimlerine etkisi araştırılacak parametreler; örnek akış hızı (x_1), adsorban miktarı (x_2) ve pH (x_3) olarak belirlendi ve uygun koşulların belirlenmesi için üç parametre, beş seviyeli ve 20 deneyden oluşan çok yanıtı merkezi kompozit dizayn uygulandı. Merkezi kompozit dizayn hesaplamalarında Design Expert 7.0.0 Trial ve Microsoft Excell programları kullanıldı. Çizelge 3.2 'de her bir parametreye ait kodlanmış ve gerçek değerler verilmektedir.

Çizelge 3.2. Merkezi kompozit dizaynda kullanılan gerçek ve kodlanmış değerleri

| Kodlanmış değerler | -1,682 | -1 | 0 | 1 | 1,682 |
|---------------------------------|--------|-----|-----|-----|--------|
| Akış hızı (mL/dk) (x_1) | 0,636 | 2 | 4 | 6 | 7,364 |
| Adsorban miktarı (mg) (x_2) | 31,8 | 100 | 200 | 300 | 368,2 |
| pH (x_3) | 1,954 | 4 | 7 | 10 | 12,046 |

Sentezlenen poli(DVB-MATrp) mikroküreler, ticari olarak satın alınan 1 mL hacimli boş katı faz ekstraksiyon kolonlarına 31,8-368,2 mg aralığında dolduruldu. Kolon alt ve üst kısımları fritler ile kapatılarak kolonlardan adsorban çıkışı engellendi. Hazırlanan kolonlar ile SPE şartları optimize edildi. Oluşturulan deneysel dizayn Çizelge 3.3'de verildi. Bu amaçla saf suya bilinen miktarda ilave edilen (25 μ L) pestisit karışımı ile farklı deneysel koşullarda katı faz işlemi gerçekleştirildi ve kolonların elüsyonunda diklorometan (5 mL) kullanıldı. Diklorometan çözeltilerinin GC-MS'e enjeksiyonu yapıldı ve her bir pestisit için pik alanları değerlendirildi.

$$-1,682 = \frac{x - 200}{100}$$

$$1,682 = 200$$

Çizelge 3.3. SPE koşullarının optimizasyonunda kullanılan merkezi kompozit dizayn

| Deney no: | Kodlanmış değerler | | | Gerçek değerler | | |
|-----------|--------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|--------|
| | x ₁ | x ₂ | x ₃ | Akış hızı | Adsorban miktarı | pH |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 6 | 300 | 10 |
| 2 | 1 | 1 | -1 | 6 | 300 | 4 |
| 3 | 1 | -1 | 1 | 6 | 100 | 10 |
| 4 | 1 | -1 | -1 | 6 | 100 | 4 |
| 5 | -1 | 1 | 1 | 2 | 300 | 10 |
| 6 | -1 | 1 | -1 | 2 | 300 | 4 |
| 7 | -1 | -1 | 1 | 2 | 100 | 10 |
| 8 | -1 | -1 | -1 | 2 | 100 | 4 |
| 9 | 1,682 | 0 | 0 | 7,364 | 200 | 7 |
| 10 | -1,682 | 0 | 0 | 0,636 | 200 | 7 |
| 11 | 0 | 1,682 | 0 | 4 | 368,2 | 7 |
| 12 | 0 | -1,682 | 0 | 4 | 31,8 | 7 |
| 13 | 0 | 0 | 1,682 | 4 | 200 | 12,046 |
| 14 | 0 | 0 | -1,682 | 4 | 200 | 1,954 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 4 | 200 | 7 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 4 | 200 | 7 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 4 | 200 | 7 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 4 | 200 | 7 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 4 | 200 | 7 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 4 | 200 | 7 |

Örnek hacmi

Optimize edilen SPE şartları altında kolondan geçirilecek örnek hacminin artışı, teorik olarak zenginleştirme faktörünü yükseltmekte ve tespit limitlerini daha da düşük değerlere çekmektedir. Bu amaçla aynı miktardaki pestisit karışımı (25 µL) farklı hacimdeki saf su (100-200-300-500 mL) içerisine eklenerek kemometrik olarak optimize edilen şartlarda katı faz işlemi gerçekleştirildi. Kolondan diklorometan ile elue edilen pestisitlerin GC-MS'e enjeksiyonu yapıldı. Farklı miktardaki örnek hacminin pestisit pik alanlarına olan etkisi incelenerek, geri kazanımı en yüksek olan hacim belirlendi.

3.2.10. Optimize edilen metodun validasyonu

Optimize edilen SPE şartları altında 11 adet pestisite ait lineer kalibrasyon grafikleri, derişime karşı analit pik alanı / iç standart (DEP) pik alanı oran değerleri kullanılarak

oluřturuldu. Kalibrasyon eęrilerinin korelasyon katsayı deęerleri (R^2) belirlendi. Her bir pestisite ait tespit deęerleri ve tayin edilebilme deęerleri hesaplandı. Bu amaçla pik veren dūřuk deriřimdeki pestisit pik alanlarının u tekrarı ile elde edilen standart sapma deęerleri doęru eęimine bōlünüp, u ile çarpılarak (3s/m) tespit limitleri bulundu. Bununla birlikte belirli deriřimdeki (100 ppb) pestisit içeren suyun gūn için ve gūnler arası en az 5 kez katı faz ekstraksiyon iřlemi gerçekleřtirilerek, hesaplanan deriřim ve standart sapma deęerlerinden tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik deęerleri (% baęlı standart sapma (%RSD)) saptandı.

3.2.11. Poli(DVB-MATrp) dolgulu kolonunun ticari C18 kolon ile karşılaştırılması

Aynı deneysel koşullar altında belirli derişimde pestisit içeren saf su örneklerine hem kendi hazırladığımız kolon hem de C18 kolon ile ön deriştirme işlemleri uygulandı. Her iki işlemdeki analitlere ait olan pik alanları karşılaştırıldı. Ayrıca aynı kolonların tekrar şartlandırılarak ardışık katı faz ekstraksiyon işleminde ikinci olarak kullanımı gerçekleştirildi. Her iki katı faz kolonunun ikinci kullanımlarında, analitler için verdikleri pik alanları değerlendirildi.

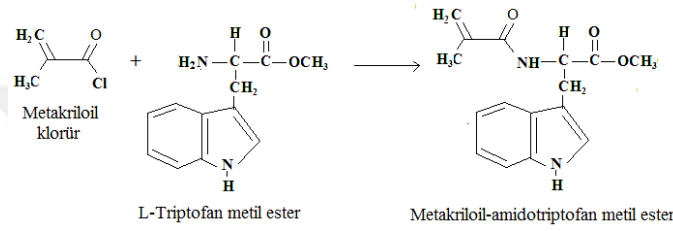
3.2.12. Metodun gerçek örneklere uygulanması

Optimize edilen SPE işlemi ile gōl ve eřme suyu örneklerinde pestisitlerin ön deriştirilmesi gerçekleştirildi. eřme suyu örnekleri Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü Gaz Kromatografi Araştırma Laboratuvarı'nın musluğundan temin edildi. Çevresel sular ise; Bursa Uludağ Üniversitesi arazisinde bulunan Yolçatı (Gōbelye) Gōleti'nden alındı. Alınan örnekler 0,45 μm PVDF filtrelerden geçirilerek, polipropilen kaplarda 4 °C'de saklandı. SPE işlemi sonrası GC-MS ile analiz edildi. Gerçek örneklerdeki metodun geri kazanım değerlerini hesaplamak amacıyla içerisine belirli miktarda pestisit karışım standardı eklenen su örnekleri de analiz edildi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

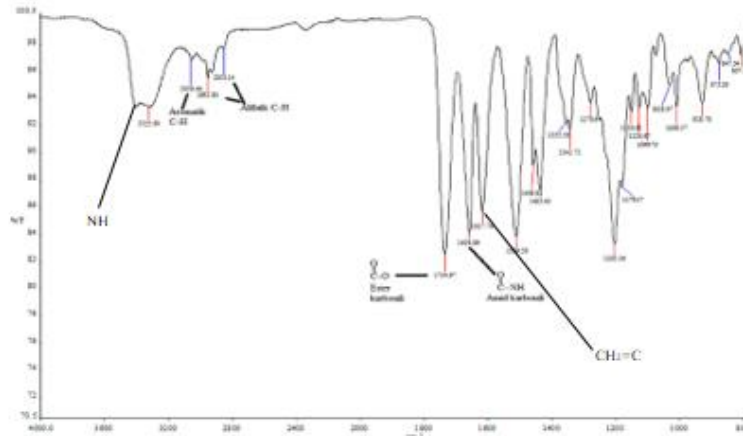
4.1. N-Metakriloil-Amido L-Triptofan Metil Ester (MATrp) Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

MATrp monomeri, L-triptofan metil esterin metakriloil klorür ile reaksiyonu sonucu sentezlendi (Şekil 4.1). Sentezlenen MATrp monomerin kimyasal yapısı FTIR (Şekil 4.2) ve ¹HNMR (Şekil 4.3) ile karakterize edildi.



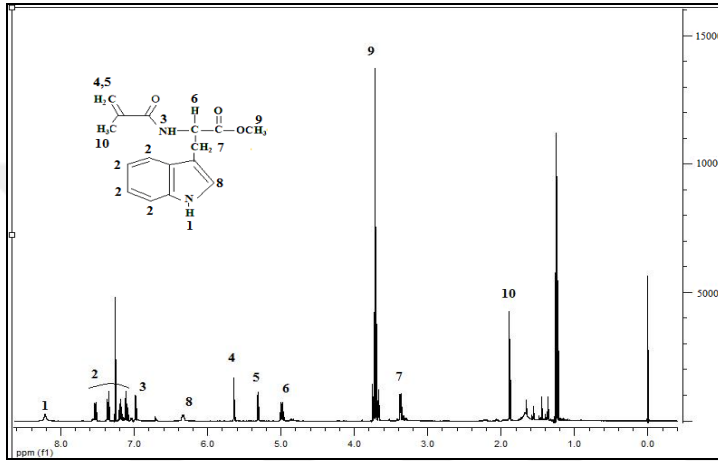
Şekil 4.1. MATrp monomerinin sentezi

Spektrum üzerinde bileşiğe ait olan karakteristik bandlar gösterildi. 3100-3000 cm⁻¹ aralığında aromatik C-H, 2952 ve 2853 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan absorpsiyon bandları gözlemlendi. 1734 cm⁻¹'de ester karbonil (C=O) grubuna ait gerilme bandı, 1659 cm⁻¹'de ise amid karbonil grubuna ait gerilme bandı yer almaktadır. N-H gerilme titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon bandı da 3500 cm⁻¹ civarında ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.2. MATrp monomerine ait FT-IR spektrumu

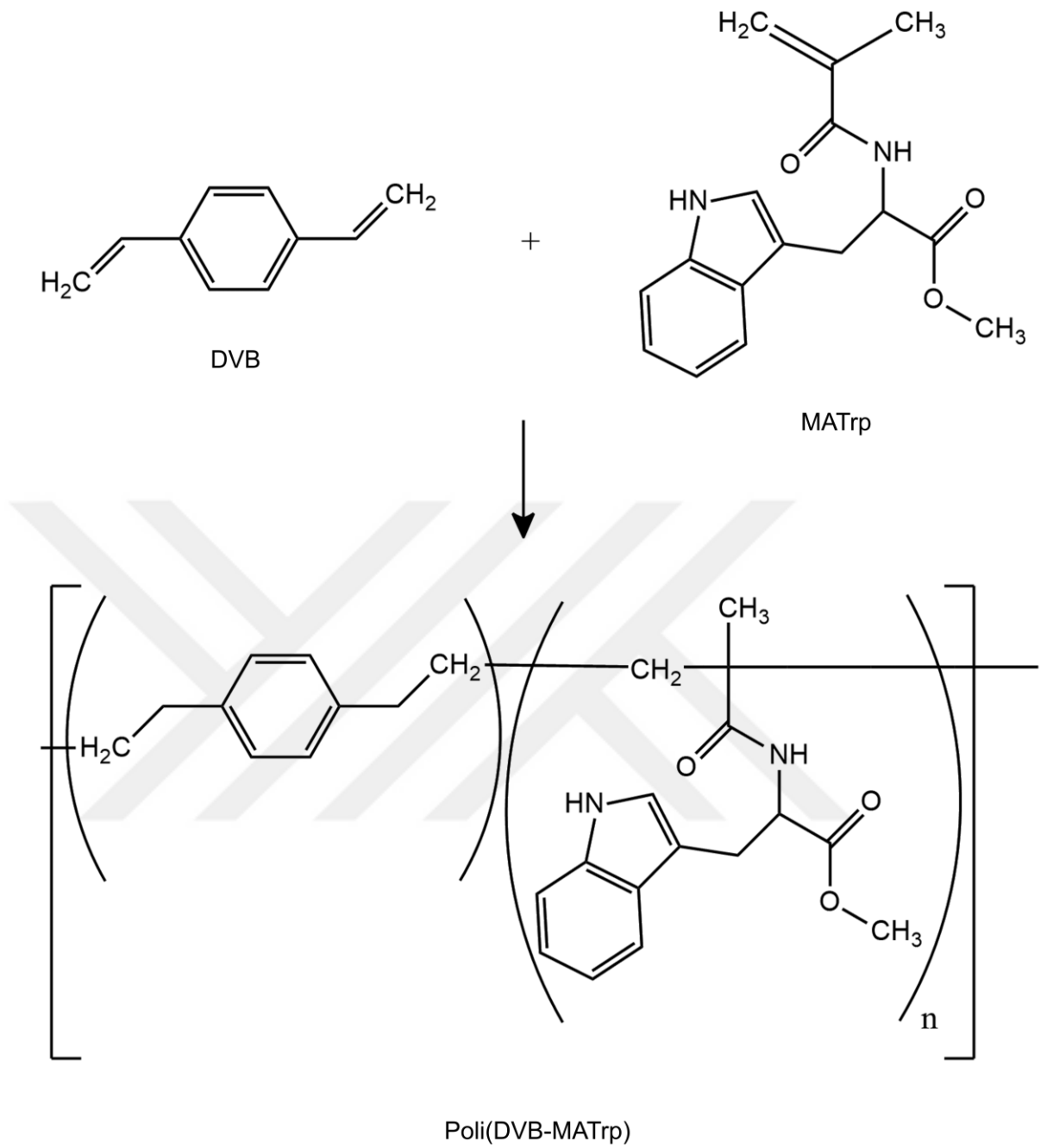
MATrp monomerinin kimyasal yapısının belirlenebilmesi için $^1\text{H-NMR}$ kullanıldı (Şekil 4.3). MATrp'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu göstermektedir. MATrp monomerinin yapısında bulunan ilgili protonlara ait pikler spektrum üzerinde işaretlendi. MATrp monomerine ait karakteristik pikler şunlardır: 8,22 (1H s, br, N-H), (2) 7,54-7,09 (4H aromatikler), (3) 6,98 (1H d, amid NH $J=5,58$), (4) 5,64 (1H, t CH_2), (5) 5,32 (1H, t, CH_2), (6) 4,99 (1H, m, CH) (7) 3,38(2H, dd, CH_2), (8) 6,34 (1H,d, 5'li halka, $J=7,6$), (9) 3.71 (3H, s, OCH_3), (10) 1,24 (3H ,t, CH_3), (400 MHz, DMSO-d_6).



Şekil 4.3. MATrp'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

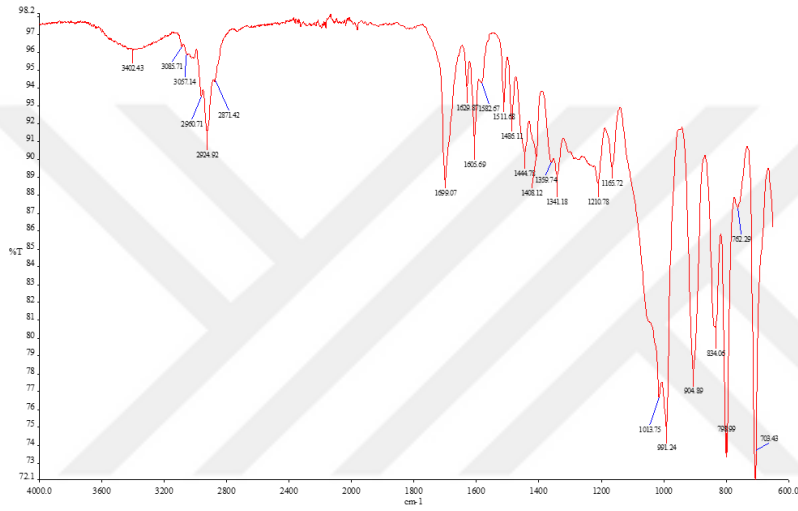
4.2. Poli(DVB-MATrp) Kürelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Divinilbenzen-metakriloil-amido-L-triptofan metil esteri [poli(DVB-MATrp)], MATrp monomeri ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan divinilbenzenin polimerizasyon reaksiyonu sonucu elde edildi. Uygun reaksiyon koşullarında divinilbenzen (DVB) ile metakriloil-amido-L-triptofan metil ester (MATrp) arasında gerçekleşen reaksiyon Şekil 4.4'de verilmiştir.



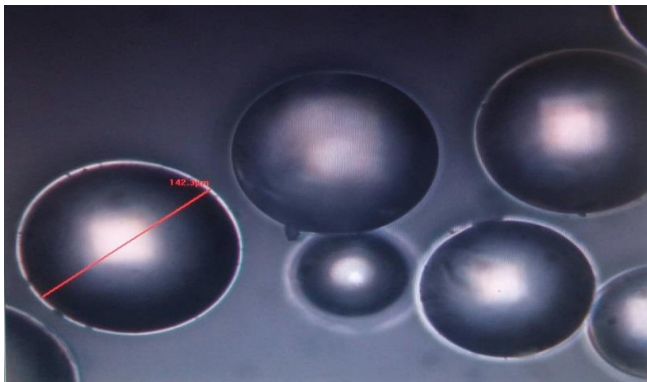
Şekil 4.4. Poli (DVB-MATrp) polimerizasyon reaksiyonu

Poli(DVB-MATrp) yapısal karakterizasyonu için ilk olarak FTIR tekniğinden yararlanıldı. Poli(DVB-MATrp) kürelere ait FTIR spektrumu Şekil 4.4’ de verilmektedir. 1699 cm^{-1} ester karbonil grubu (C=O) gerilmesine, 1629 cm^{-1} ’ de amid karbonil grubu (C=O) gerilmesine ait absorpsiyon bandları görülmektedir. 3400 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bant MATrp monomerinden gelen NH ve yapısındaki OH gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. 2924 cm^{-1} ’ de gözlenen absorpsiyon bandı ise polimerik yapı içerisinde tekrar eden alifatik C-H bağlarına ait gerilmeleri sebebiyledir.



Şekil 4.5. Poli(DVB-MATrp) kürelere ait FTIR spektrumu

FT-IR analizleri ile de elde edilen sonuçlar fonksiyonel monomer MATrp’nin başarıyla yapıya dahil edildiğini göstermektedir.



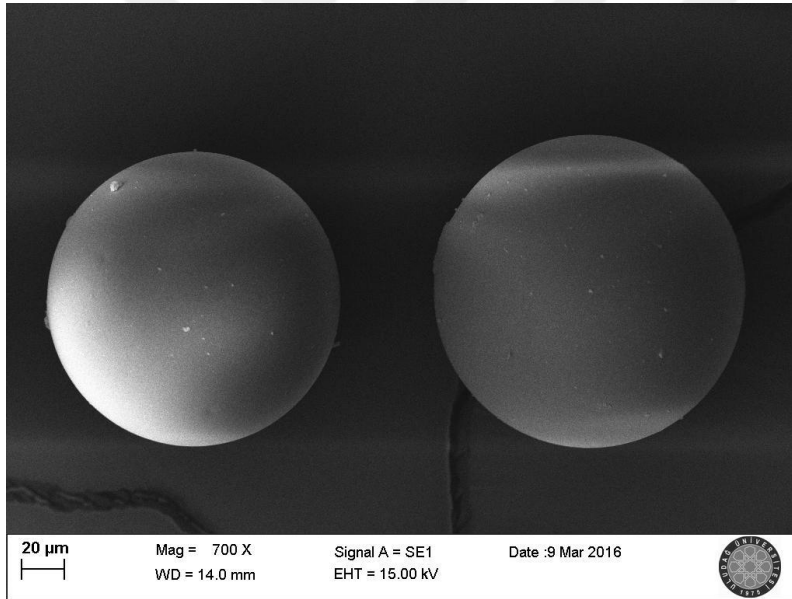
Şekil 4.6. Poli(DVB-MATrp) mikrokürelere ait optik profilometredeki görüntüsü

Poli(DVB-MATrp) polimerine küresel formun kazandırılabilmesi için süspansiyon polimerizasyon tekniği kullanıldı. Elde edilen polimerik yapının fiziksel formunun incelenmesi için öncelikle optik profilometre (Zeta Instruments-ABD) kullanıldı. Elde edilen görüntülerden biri Şekil 4.6’da verildi. Görüldüğü gibi polimerik yapı küresel formdadır ve yaklaşık olarak 120–150 µm çapındadır.

4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile sentezlenen poli(DVB-MATrp) mikrokürelerinin morfolojik yapısının karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı (Şekil 4.7).

Sentezlenen poli(DVB-MATrp)’in SEM görüntüleri, yapının küresel formda olduğunu net bir şekilde göstermektedir.



Şekil 4.7. Poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin SEM görüntüsü (700 X)

4.4. Elementel Analiz Sonuçları

Süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile sentezlenen poli(DVB-MATrp) mikrokürelerinin elementel karakterizasyonunda elementel analiz cihazı kullanıldı. Yüksek sıcaklıkta yakma yoluyla örnekteki C, H ve N elementlerinin yüzdeleri belirlendi. DVB’ nin yapısında azot bulunmadığı için elementel analiz ile tespit edilen

azot sadece polimer yapısına girmiş olan MATrp monomerinden kaynaklanmaktadır. Poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin C, H, N elementlerinin yüzde miktarları Çizelge 4.1’ de görülmektedir.

Çizelge 4.1. poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin elementel analiz yüzdeleri

| C (%) | H (%) | N (%) |
|-------|-------|-------|
| 81,55 | 7,69 | 0,61 |

4.5. Şişme Testi

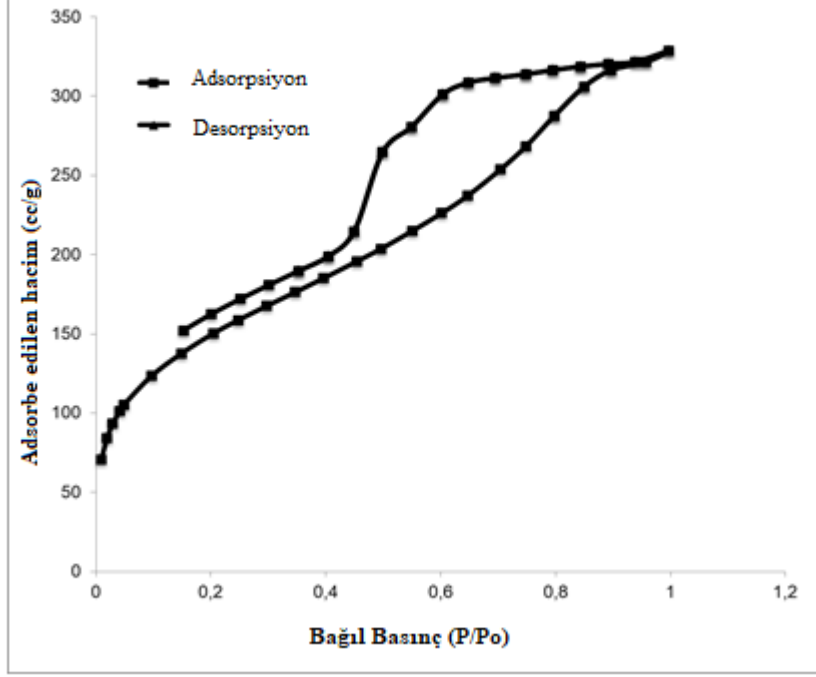
Mikroküreler, çapraz bağlayıcı miktarına ve ortamın hidrofilisitesine bağlı olarak yapılarına belirli oranda su alarak şişerler. Eşitlik 3.1 yardımıyla mikroküreler için denge şişme oranı % 17 olarak belirlendi. Bu düşük şişme oranı, çalışma kapsamında hazırlanan poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin hidrofobik bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Bu adsorpsiyon işlemlerinde bir dezavantaj gibi görünse de, SPE işlemi sırasındaki kurutmanın hızlı olmasını sağlar ve organik çözügen ile elüsyon işlemi sırasında su-organik çözücüden kaynaklı emülsiyon oluşumunu engeller. Ayrıca mikroküre yüzeyindeki desorpsiyon işlemini hızlandırır.

4.6. BET Analizi

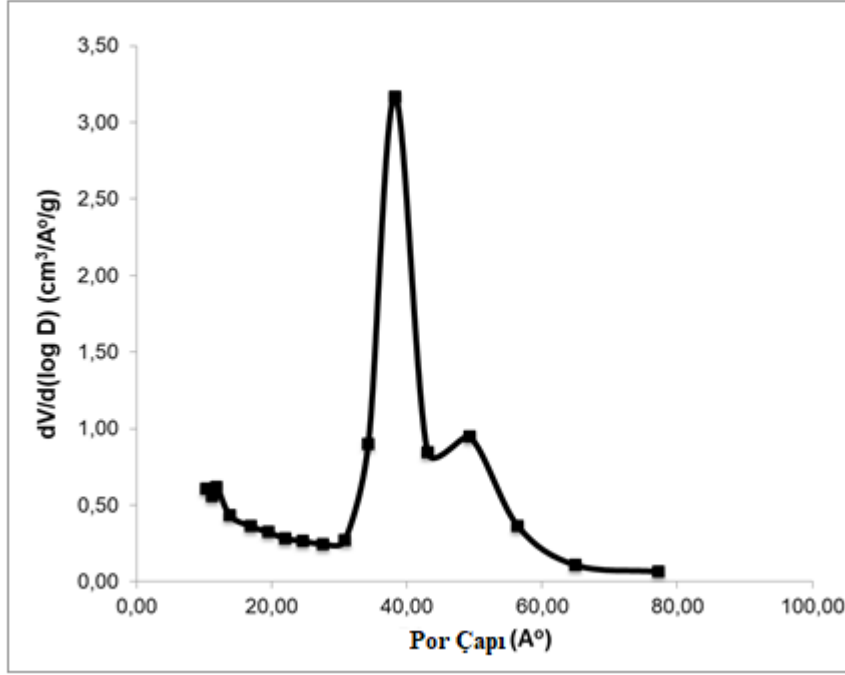
Mikrokürelerin yüzey alanı $838,8 \text{ m}^2 / \text{g}$ ’dır. Gözenek büyüklüğü, üç ile beş nanometre arasında değişmektedir ve mikroküreler mezoporlar içermektedir. İzotermler ve gözenek boyutu dağılımını gösteren grafik Şekil 4.8.’de görülmektedir. Poli(DVB-MATrp) mikroküreleri için Tip IV standart izoterm elde edildi. Mezopor ve mikropor içeren katılar genellikle Tip IV standart izotermlere uymaktadır. 3,823-4,925 nm aralığındaki gözenek boyutu, poli(DVB-MATrp) mikrokürelerinin, IUPAC tanımına göre mezoporlara sahip olduğunu gösterdi. Gözenek hacmi, $0,5588 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlendi. Poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin BET analiz sonuçları Çizelge 4.2 ‘de görülmektedir.

Çizelge 4.2. poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin BET analizi

| Örnek | BET yüzey alanı (m ² /g) | Gözenek hacmi (cm ³ /g) | Gözenek büyüklüğü (nm) |
|-----------------|--|---------------------------------------|---------------------------|
| Poly(DVB-MATrp) | 838,8 | 0,5588 | 3,823-4,925 |



Şekil 4.8a. 77.40 K'da azotun adsorpsiyon / desorpsiyon izotermi



Şekil 4.8b. Ortalama gözenek çapına göre $dV/d(\log D)$ ile elde edilen gözenek büyüklüğü dağılımı

4.7. Sentezlenen Adsorbanlar ile SPE Optimizasyonu

4.7.1. Elüsyon çözücüsünün seçimi

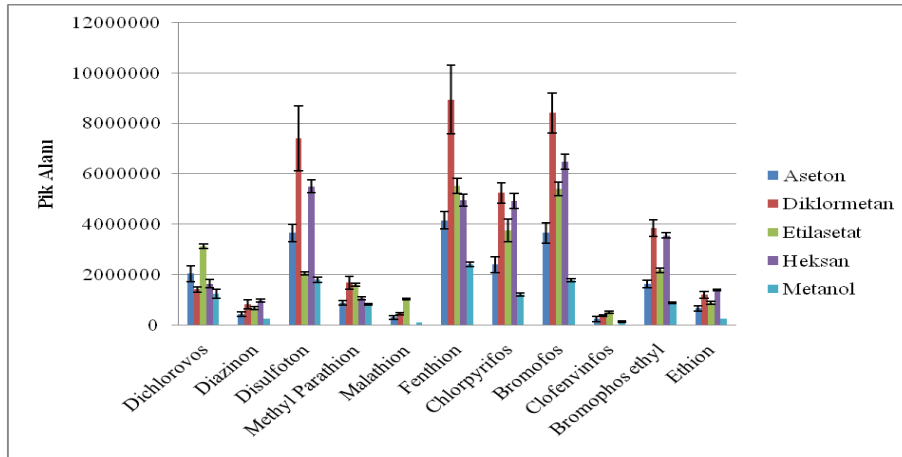
Pestisit kalıntı analizlerinde elüsyon çözücüsünün türü, ekstraksiyon verimliliğinin değerlendirilmesinde gerçekten etkili bir parametredir. Çözücünün seçiminde temel olarak; çözücülerin ekstraksiyon etkinliği ve GC-MS'e uygunluğu önemlidir (Özer ve Güçer 2011). Bunun yanında diğer kriterler incelendiğinde kullanılacak çözücünün fiyatı, uçuculuğu, güvenilirliği, zehirliliği ve bileşenin çözücüdeki kararlılığı gibi özellikler de seçimi etkilemektedir.

Tez çalışması kapsamında, GC-MS cihazına enjekte edilebilir uygun organik çözücülerin organofosforlu pestisitleri katı faz kolonundan elüsyonu (metanol, heksan, diklorometan, aseton ve etil asetat) karşılaştırıldı. Heksan ile yapılan elüsyon işlemlerinde clofeninfos ve malathion pestisitleri kantitatif olarak geriye alınamadı. Bu

pestisitlerin sudaki çözünürlükleri ve $\log K_{ow}$ değerleri sırasıyla 124-143 mg/L ve 3,81-2,36'dır. Diğer pestisitlere göre sudaki çözünürlükleri yüksek ve $\log K_{ow}$ değerleri düşük olduğu için heksan gibi apolar bir çözücü ile elüsyonları uygun değildir. Deneysel çalışmalar sonucunda kromatogramlardaki pestisit pik alanları değerlendirilerek diklorometan, genel olarak tüm pestisitler için Şekil 4.9'da de gösterildiği gibi daha yüksek elüsyon gücüne sahip olup, en yüksek pik alanları verdiği için uygun çözücü olarak tespit edildi. Çözücü olarak kullanılan diklorometan orta polarlık özelliği, uçucu olması ve su ile karışmaması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı pestisit kalıntı analizlerinde tercih edilmektedir (Eickhoff ve Kreuzig, 2002; Hıslı, 2002; Lehotay ve Schenck, 2000). Tez kapsamında kullanılan çözücülerin polarite indeksleri ve kaynama noktaları Çizelge 4.3.'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Kullanılan çözücülerin polarite indeksleri ve kaynama noktaları

| Çözücüler | Polarite indeksi | Kaynama noktası (°C) |
|--------------|------------------|----------------------|
| Diklorometan | 3,4 | 40,0 |
| Aseton | 5,4 | 56,2 |
| Etil Asetat | 4,3 | 77,1 |
| Hekzan | 0,0 | 98,4 |
| Metanol | 6,6 | 65,0 |



Şekil 4.9. Pestisitlerin tayini için uygun çözücünün seçimi (100 mL örnek; 25 µL standart pestisit ilavesi, 0,2 g adsorban, akış hızı 4,6, 25°C, 1 saat vakum altında kurutma, 10 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon)

4.7.2. SPE kolonlarının hazırlanması ve parametrelerin kemometrik optimizasyonu

Yeni bir ayırma ve tayin metodu geliştirirken temel motivasyon, toplam maliyeti, gerekli zaman ve deneme sayısını azaltmaktır. Bu nedenle, söz konusu organofosforlu pestisitlerin önerilen metot ile önderiştirme işlemini optimize etmek için, istenebilirlik fonksiyonu (desirability function) veya Derringer fonksiyonu (DF) ile kombinasyon halinde bir sınırlandırılmış merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. Derringer fonksiyonu veya istenebilirlik fonksiyonu (DF), çoklu yanıt optimizasyonlarının çok önemli olduğu analitik prosedürlerde en kritik ve en çok kullanılan metodolojidir (Maddah ve ark. 2017).

Bu çalışmadaki merkezi kompozit dizayn stratejisinin hedefleri: (i) analitlere ait pik alanlarını en üst düzeye çıkarmak, (ii) pik alanları üzerine daha yüksek bir etkiye sahip olan değişkenleri belirlemek, (iii) ilgili parametreler için optimum koşulları belirlemek ve (iv) değişkenler arasındaki etkileşimleri incelemektir.

Herbir deneyde farklı elüsyon hızı, adsorban miktarı ve pH değeri kullanılarak, değişen değerlerin pestisitlerin GC-MS kromatogramlarındaki pik alanlarına olan etkisi incelendi. Bu amaçla kullanılacak merkezi kompozit dizayn matrisi Çizelge 3.3 'de verildi. SPE parametrelerinin optimizasyonu için; $2.3+2^3+1=15$ deney ve 5 adet merkez tekrarı olmak üzere toplam 20 adet SPE işlemi gerçekleştirildi. Matriste y değeri olarak; pestisitlere ait pik alanından hesaplanan geri kazanım yüzdeleri (%R) kullanıldı. Matris çözümleri; Microsoft Office Excell Pogramı içinde Veri çözümleme (regresyon), çözücü eklentileri ve Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak gerçekleştirildi. Program ile model denklemin oluşturulmasında kullanılacak b katsayıları hesaplandı. Herbir pestisite ait hesaplanan y denklemindeki b katsayılarının ANOVA testi ile bulunan p (anlamlılık değeri) değerleri 0,05'den küçük olanlar dizayn açısından önemli parametrelerdir. Geri kazanım değerleri Çizelge 4.4' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. Geri kazanım değerleri (y değerleri)

| Deney no | Dichlorovos | Diazinon | Disulfoton | Methyl parathion | Malathion | Fenthion | Chlorpyrifos | Bromofos | Clofenvinfos | Bromophos ethyl | Ethion |
|----------|-------------|----------|------------|------------------|-----------|----------|--------------|----------|--------------|-----------------|--------|
| 1 | 97,9 | 100,0 | 101,8 | 98,8 | 73,3 | 83,8 | 94,3 | 86,6 | 101,3 | 100,0 | 99,4 |
| 2 | 82,1 | 80,2 | 85,1 | 77,6 | 72,9 | 95,9 | 82,1 | 93,3 | 86,3 | 78,5 | 88,9 |
| 3 | 41,6 | 73,2 | 57,9 | 64,1 | 38,1 | 79,4 | 66,9 | 93,1 | 62,1 | 65,8 | 69,9 |
| 4 | 48,5 | 37,1 | 35,3 | 61,3 | 64,2 | 50,6 | 51,8 | 74,2 | 64,6 | 40,2 | 63,2 |
| 5 | 53,6 | 57,6 | 65,5 | 93,9 | 40,0 | 73,2 | 87,1 | 47,9 | 71,3 | 94,3 | 68,6 |
| 6 | 67,1 | 43,6 | 53,6 | 77,9 | 54,7 | 60,3 | 74,8 | 87,9 | 72,1 | 47,8 | 70,1 |
| 7 | 56,0 | 42,0 | 37,1 | 56,6 | 45,7 | 54,2 | 59,7 | 64,7 | 70,7 | 44,6 | 67,1 |
| 8 | 68,7 | 46,2 | 44,2 | 64,7 | 74,8 | 51,8 | 55,9 | 63,2 | 83,0 | 42,4 | 71,2 |
| 9 | 85,7 | 75,3 | 71,4 | 76,6 | 92,3 | 86,6 | 73,6 | 66,3 | 91,3 | 62,3 | 79,3 |
| 10 | 56,5 | 38,9 | 42,4 | 56,1 | 58,7 | 53,3 | 52,2 | 70,6 | 65,4 | 45,2 | 59,5 |
| 11 | 92,2 | 80,0 | 86,8 | 94,8 | 103,3 | 97,1 | 99,9 | 63,9 | 94,6 | 78,4 | 97,0 |
| 12 | 31,7 | 54,8 | 49,6 | 65,0 | 61,3 | 64,4 | 59,5 | 87,9 | 62,1 | 36,2 | 64,9 |
| 13 | 28,2 | 50,5 | 70,4 | 72,6 | 3,7 | 71,2 | 80,6 | 60,1 | 58,0 | 89,8 | 64,4 |
| 14 | 47,9 | 39,8 | 52,6 | 65,5 | 51,9 | 57,5 | 65,4 | 82,5 | 58,6 | 52,2 | 64,2 |
| 15 | 49,5 | 33,8 | 35,6 | 63,6 | 56,3 | 40,9 | 40,1 | 54,5 | 56,7 | 35,6 | 58,3 |
| 16 | 60,1 | 38,8 | 40,3 | 63,8 | 71,4 | 46,8 | 47,5 | 44,0 | 60,3 | 34,9 | 58,4 |
| 17 | 63,4 | 40,7 | 40,5 | 74,4 | 76,1 | 46,1 | 51,7 | 47,4 | 60,3 | 37,7 | 63,9 |
| 18 | 55,6 | 34,0 | 34,6 | 62,9 | 69,7 | 41,0 | 45,4 | 47,6 | 57,1 | 36,1 | 62,9 |
| 19 | 59,0 | 37,0 | 36,6 | 70,4 | 75,1 | 43,5 | 45,5 | 44,1 | 58,3 | 36,7 | 63,7 |
| 20 | 55,6 | 37,0 | 36,8 | 65,3 | 75,2 | 44,0 | 50,5 | 46,6 | 58,2 | 42,2 | 64,9 |

Herbir bileşen için yapılan 20 deneydeki en büyük pik alanı yaklaşık 100 kabul edilerek diğer alanlar hesaplandı. Dizayn parametrelerinin optimizasyonunda Design Expert 7.0.0 (Stat-Ease inc. USA) programı kullanılarak ANOVA analizi yapıldı. Kuadratik polinom denklemleri Çizelge 4.5 'de gösterildi.

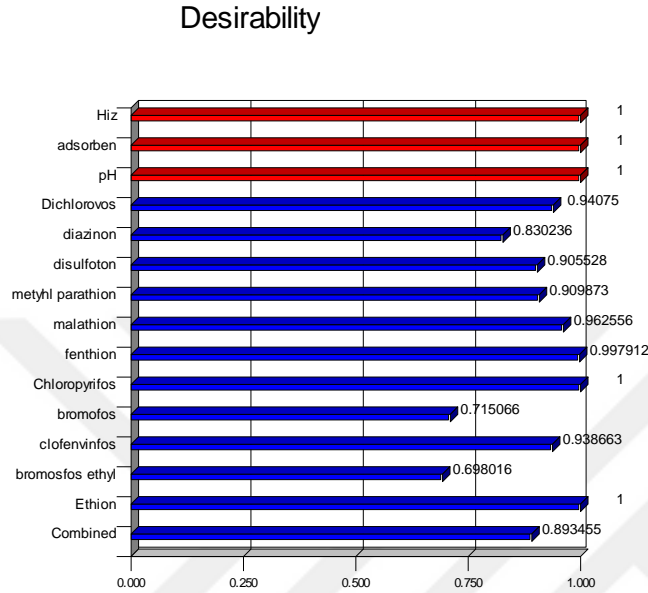
Çizelge 4.5. Kuadratik polinom denklemleri (akış hızı; x_1 , adsorban miktarı; x_2 , pH; x_3)

| Yanıtlar | Kuadratik polinom denklemleri |
|------------------|---|
| Dichlorovos | $y = 59,97 + 5,41x_1^* + 13,73x_2^* - 3,70x_3 + 11,74x_1x_2^* + 4,39x_1x_3 + 2,74x_2x_3 + 6,48x_1^{2*} + 3,24x_2^2 - 5,21x_3^{2*}$ |
| Diazinon | $y = 36,81 + 11,89x_1^* + 9,17x_2^* + 6,13x_3^* + 7,11x_1x_2^* + 5,76x_1x_3^* + 0,24x_2x_3 + 7,62x_1^{2*} + 11,26x_2^{2*} + 3,40x_3^{2*}$ |
| Disulfoton | $y = 37,53 + 9,41x_1^* + 14,22x_2^* + 5,43x_3^* + 6,99x_1x_2^* + 4,31x_1x_3^* + 1,64x_2x_3 + 6,12x_1^{2*} + 10,12x_2^{2*} + 7,75x_3^{2*}$ |
| Methyl parathion | $y = 66,65 + 3,15x_1^* + 11,10x_2^* + 3,22x_3^* + 0,050x_1x_2 + 2x_1x_3 + 5,33x_2x_3^* + 0,34x_1^{2*} + 5,14x_2^2 + 1,32x_3^2$ |
| Malathion | $y = 70,77 + 6,58x_1^* + 6,50x_2^* - 11,03x_3^* + 8,71x_1x_2^* + 2,24x_1x_3 + 5,11x_2x_3 + 1,01x_1^2 + 3,41x_2^2 - 15,87x_3^{2*}$ |
| Fenthion | $y = 43,89 + 9,25x_1^* + 9,67x_2^* + 4,02x_3^* + 2,76x_1x_2 + 0,16x_1x_3 - 3,79x_2x_3 + 8,27x_1^{2*} + 12,09x_2^{2*} + 6,29x_3^{2*}$ |
| Chlorpyrifos | $y = 46,84 + 3,91x_1^* + 12,61x_2^* + 5,06x_3^* + 1,43x_1x_2 + 1,40x_1x_3 + 0,70x_2x_3 + 5,32x_1^{2*} + 11,26x_2^{2*} + 8,89x_3^{2*}$ |
| Bromofos | $y = 47,29 + 5,59x_1 - 1,45x_2 - 4,68x_3 + 0,59x_1x_2 + 6,31x_1x_3 - 8,39x_2x_3^* + 8,07x_1^{2*} + 10,72x_2^{2*} + 9,08x_3^{2*}$ |
| Clofenvinfos | $y = 58,36 + 4,45x_1^* + 7,71x_2^* - 0,12x_3^* + 8,91x_1x_2^* + 3,21x_1x_3 + 3,61x_2x_3^* + 7,87x_1^{2*} + 7,87x_2^{2*} + 0,76x_3^2$ |
| Bromophos ethyl | $y = 37,13 + 6,16x_1^* + 14,54x_2^* + 11,65x_3^* + 2,18x_1x_2 - 0,20x_1x_3 + 5,03x_2x_3^* + 6,29x_1^{2*} + 7,55x_2^{2*} + 12,39x_3^{2*}$ |
| Ethion | $y = 61,91 + 5,68x_1^* + 8,03x_2^* + 0,87x_3 + 6,85x_1x_2^* + 2,85x_1x_3^* + 0,83x_2x_3 + 3,18x_1^{2*} + 7,27x_2^{2*} + 1,38x_3^2$ |

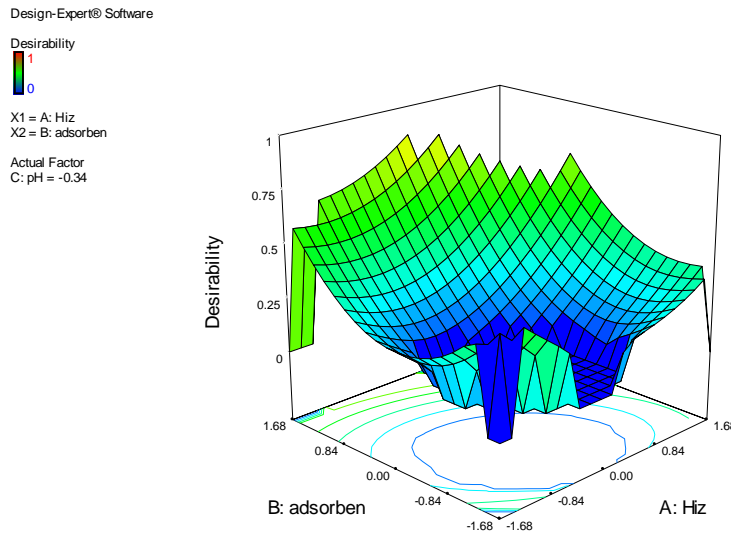
*ANOVA test sonuçları $p < 0,05$ olan ve anlamlı olarak kabul edilen parametreler

DF yaklaşımında, tüm cevapları bir cevapta birleştirmeden önce, tahmin edilen her yanıt, bir istenebilirlik değerine dönüştürülür. Bireysel DF'nin ölçeği, tamamen istenmeyen bir yanıt için $d = 0$ ile en çok arzu edilen yanıt için $d = 1$ arasında değişmektedir (Şekil 4.10).

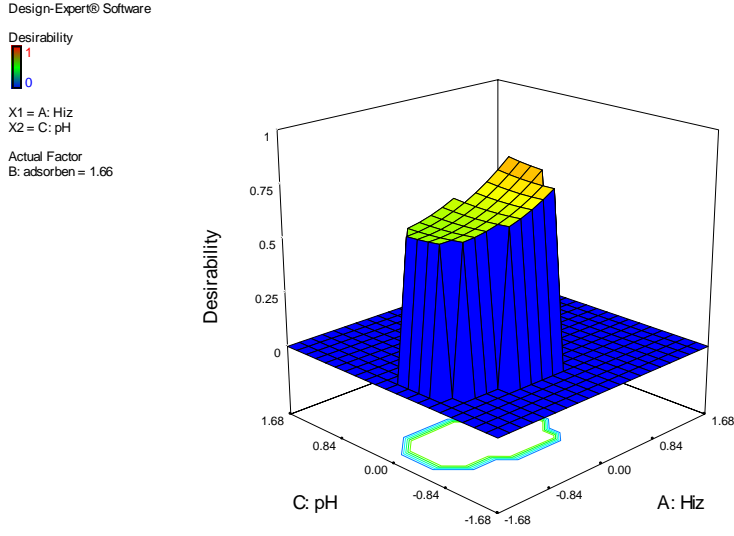
Deneysel optimum nokta, değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişkileri grafiksel olarak gösteren yüzey yanıt metodolojileri yardımıyla elde edilebilir. İstatistiksel süreçler sayesinde, tasarım ve modellenen merkezi kompozit dizayn verilerine dayanan tepki yüzey grafikleri elde edildi (Şekil 4.11-4.13).



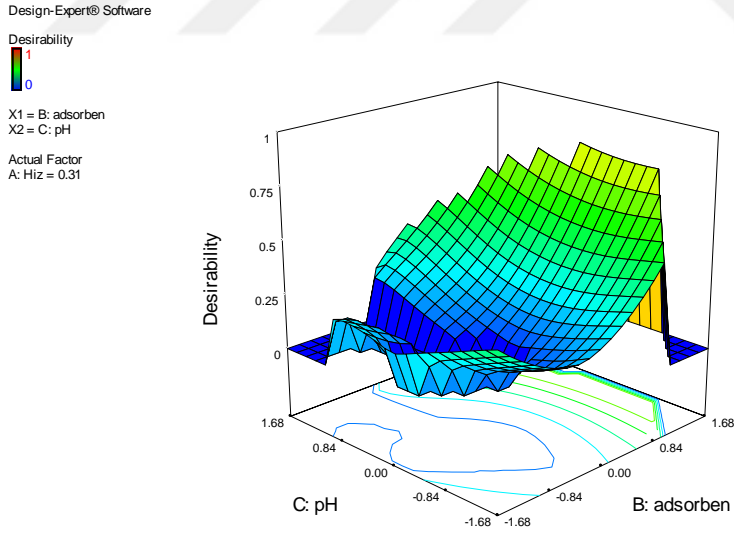
Şekil 4.10. Ortak optimum şartlarda hesaplanan istenebilirlik(d) değerleri grafiği



Şekil 4.11. Adsorban miktarı ve elüsyon hızı arasındaki ilişkiyi gösteren üç boyutlu istenebilirlik(d) fonksiyon grafiği



Şekil 4.12. pH ve elüsyon hızı arasındaki ilişkiyi gösteren üç boyutlu istenebilirlik(d) fonksiyon grafiği



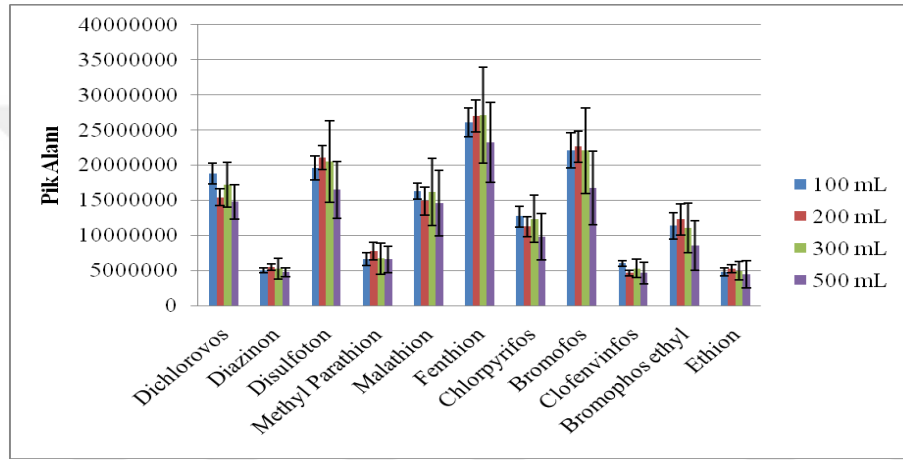
Şekil 4.13. pH ve adsorban miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren üç boyutlu istenebilirlik(d) fonksiyon grafiği

Çizelge 4.6.'da merkezi kompozit dizayn ile optimize edilen parametreler verildi.

Çizelge 4.6. Optimum koşullar

| Parametreler | Optimum koşullar |
|----------------------|------------------|
| Akış hızı (mL/dk) | 4,6 |
| Adsorban miktarı (g) | 0,365 |
| pH | 6,3 |

4.7.3. Örnek hacmi



Şekil 4.14. Pestisit tayininde örnek hacminin etkisi (100-200-300-500 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi, 0,365g adsorban, 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon)

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon metodunun optimizasyonunda zenginleştirme faktörünü arttırabilecek koşulları tespit etmek ve tespit limitlerini daha da düşük değerlere çekmek amacıyla örnek hacminin etkisi incelendi. Bu amaçla aynı miktardaki pestisit karışımı (50 µL) farklı saf su hacimleri (100-200-300-500 mL) içerisine eklenerek kemometrik olarak optimize edilen şartlarda katı faz ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi 200 mL örnek hacminde çalışıldığında, pestisitler için özellikle de fenthion ve bromofos pestisitleri için pik alanlarında artış gözlemlendi. 300 mL hacimden sonra piklere ait standart sapma değerleri arttı ve 500 mL hacim kullanıldığında ise pik alanlarında düşmeler başladı. Geri kazanımı en yüksek olan hacim 200 mL olarak belirlendi ve bundan sonraki gerçek örnek çalışmalarında bu hacim değeri kullanıldı.

4.8. Optimize Edilen Metodun Validasyonu

Analitik yöntemler için doğruluk, kesinlik, tespit limiti ve doğrusal çalışma aralığı gibi kalite ölçütleri vardır. Bu kalite ölçütlerinin ele alınıp değerlendirilmesiyle metod geçerliliği (validasyonu) yapılır.

Tez çalışması kapsamında da belirlenen optimum koşullarda doğrusal (lineer) aralık, tespit limiti, tayin limiti, gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik parametreleri incelendi.

Kalibrasyon işlemi için; saf su örnekleri içerisine artan miktarlarda (1,0-50,0 µg/L) pestisit karışım standardı eklenerek optimum şartlarda SPE işlemi gerçekleştirildi ve elde edilen diklorometan fazındaki pestisitlerin içerisine iç standart olarak dietil fitalat (5 ppm) eklenerek GC-MS'e enjekte edildi. 11 adet pestisit için kalibrasyon eğrileri; pestisit pik alanlarının iç standart (DEP) pik alanına oranının derişime karşı grafiği çizilerek elde edildi (Çizelge 4.7). Tespit ve tayin limiti değerleri, sırasıyla 0,002-0,597 ve 0,006-1,99 µg/L aralığında belirlendi. Bununla birlikte belirli derişimdeki (10 ppb) pestisit içeren saf suyun gün içi ve günler arası en az 5 kez katı faz ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilerek, hesaplanan derişim ve standart sapma değerlerinden tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik değerleri (% bağıl standart sapma (%RSD)) gün içi çalışmalar için % 0,69-4,27 ve günler arası çalışmalar için % 0,60-4,94 aralığında saptandı.

Çizelge 4.7. Metot validasyon parametreleri

| Pestisit | Lineer çalışma aralığı (µg/L) | Kalibrasyon denklemi | Korelasyon katsayısı (R²) | Gün içi (%RSD) | Günler arası (%RSD) | Tespit limiti (µg/L) | Tayin limiti (µg/L) |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Dichlorovos | 1,0 - 50,0 | $y = 0,09981x - 0,00622$ | 0,99728 | 1,46 | 4,17 | 0,002 | 0,006 |
| Diazinon | 2,5 - 20,0 | $y = 0,03177x - 0,00544$ | 0,99922 | 1,10 | 2,06 | 0,597 | 1,990 |
| Disulfoton | 1,0 - 30,0 | $y = 0,12565x - 0,02559$ | 0,99920 | 1,26 | 1,57 | 0,118 | 0,395 |
| Methyl parathion | 1,0 - 50,0 | $y = 0,08378x - 0,02511$ | 0,99869 | 0,69 | 0,60 | 0,018 | 0,061 |
| Malathion | 1,0 - 50,0 | $y = 0,12434x - 0,01588$ | 0,99683 | 3,87 | 3,77 | 0,074 | 0,247 |
| Fenthion | 2,5 - 30,0 | $y = 0,14587x - 0,02508$ | 0,99977 | 2,19 | 2,59 | 0,067 | 0,224 |
| Chlorpyrifos | 2,5 - 50,0 | $y = 0,09797x - 0,02257$ | 0,99802 | 1,24 | 2,37 | 0,090 | 0,301 |
| Bromofos | 1,0 - 30,0 | $y = 0,11208x - 0,01632$ | 0,99753 | 1,23 | 4,01 | 0,045 | 0,148 |
| Clofeninfos | 1,0 - 50,0 | $y = 0,08363x - 0,01277$ | 0,99615 | 2,51 | 4,94 | 0,018 | 0,059 |
| Bromophos ethyl | 2,5 - 20,0 | $y = 0,08179x - 0,01683$ | 0,99395 | 4,27 | 4,29 | 0,041 | 0,138 |
| Ethion | 2,5 - 20,0 | $y = 0,09321x - 0,02549$ | 0,98751 | 2,04 | 1,23 | 0,018 | 0,061 |

Geliştirilen metot ile pestisitlerin tayinine yönelik literatürde yapılan çalışmaların tespit limiti değerleri karşılaştırıldığında tez çalışmasında elde edilen veriler kabul edilebilir düzeydedir (Çizelge 4.8).

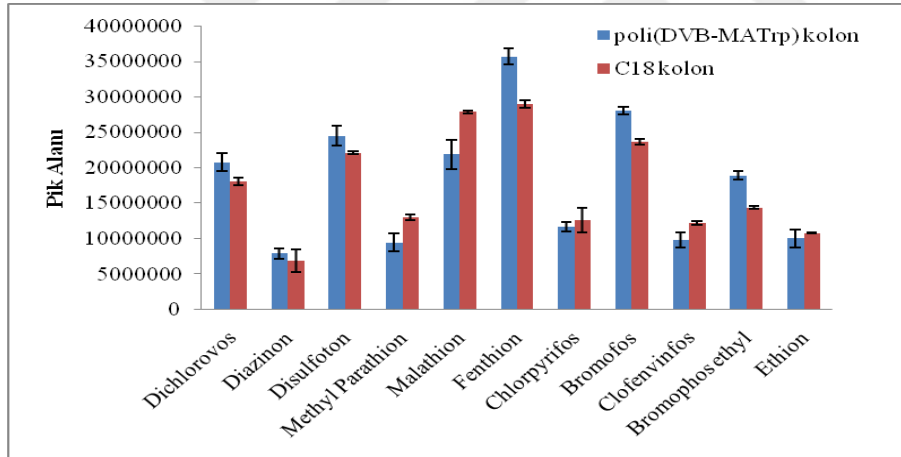
Çizelge 4.8. Pestisitlerin tayinine yönelik geliştirilen metodun tespit limiti değerlerinin literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması

| Matris | Analitler | Adsorban türü | Dedeksiyon yöntemi | Tayin limiti ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Geri Kazanım% | RSDs % | Ref. |
|-------------------------------------|---|---|--------------------|---------------------------------------|---------------|---------------|---|
| Musluk, nehir ve sulama suyu | Chlorpyrifos Toplam=3 | manyetik nanopartiküller ile modifiye edilmiş polimetakrilat bazlı adsorban | HPLC-DAD | 0,25 | 71-95 | 4 | Olcer, Y. ve ark. 2017, RSC Adv., 31441 |
| Atık su | diazinon malathion chlorpyrifos Toplam=8 | Mezoporlu silika katkılı Ti | GC-MS | 0,2 0,8 1,4 | 83- 104,5 | 0,4- 14,8 | Castell, E. ve ark 2018, Talanta 189: 560-567 |
| Doğal sular | diazinon chlorpyrifos Toplam=3 | Modifiye manyetik kitosan nanopartikülleri | HPLC | 0,07 0,09 | 96-99 | \leq 4,6 | Bandforuzi, S. ve ark 2019, Analytica Chimica Acta 1078: 90-100 |
| Nehir suyu ve yeraltı suyu | Malathion Chlorpyrifos Toplam=3 | Manyetik grafen nanokompozit | GC-FPD | 16 16 | 90,2-92,9 | 0,5- 1,9 | Wang, P., ve ark 2018, J. Chromatogr. A 1535: 9-16 |
| Meyve suları | Diazinon Malathion Fenthion Ethion Toplam=5 | Metal organik çerçeveleri türetilmiş manyetik nano gözenekli karbon | GC-FPD | 0,021 0,045 0,033 0,018 | 85-116 | 3,5- 9,7 | Li, D., ve ark 2019 Journal of chromatography A, 1583:19-27 |
| Musluk ve nehir suyu | Diazinon Fenthion Toplam=5 | hidroksiapatit / Fe_3O_4 nanokompozit | GC-FID | 0,07 0,10 | 95,2-99,7 | 6,1- 8,6 | Chahkandi, M., ve ark 2019 Microchemical Journal 144:261-269 |
| Su örnekleri | Fenthion Malathion Chlorpyrifos | Gözenekli mıknatıslanmış karbon levha nanokompozitler | GC- CD-IMS | 1 0,46 0,85 | - | 3-9 | Kermani, M., ve ark 2019 Microchim Acta 186: 88 |
| Baraj ve nehir suyu | Diazinon Fenthion | Poli (p-fenilendiamin-kotiyofen) ile kaplı manyetik nanopartiküller | GC-FID | 0,15 0,10 | 67,5- 79,5 | 4,7- 5,9 | Targhoo, M., ve ark 2018 Microchimica Acta 185: 15 |
| Su örnekleri | 11 | PDMAT mikroküreleri | GC-MS | 0,002- 0,597 | 78-139% | 0,69- 4,27 | Mevcut çalışma |

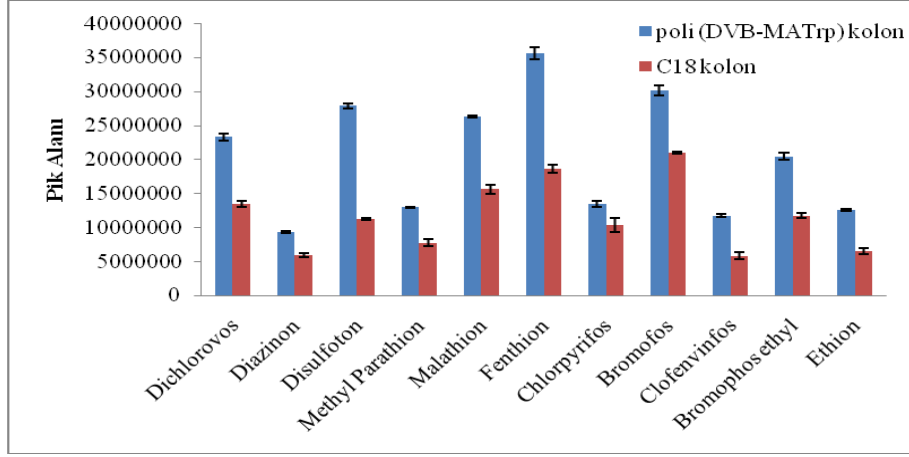
4.9. Poli(DVB-MATrp) Kolonun Ticari C18 Kolon ile Karşılaştırılması

Ticari olarak satılan C18 kolonu ile kendi hazırladığımız SPE kolonunun karşılaştırma çalışmaları gerçekleştirildi. Hazırlanan poli(DVB-MATrp) doldurulmuş kolon ile

gerçekleştirilen çalışmalarda Şekil 4.15’de de görüldüğü gibi birçok analit için C18 kolonla yapılan deriştirme işlemine göre daha yüksek pik alanlarına ulaşıldı. Ayrıca aynı önderiştirme kolonları ile yapılan ikinci deriştirme işlemi sonucunda elde edilen pik alanları Şekil 4.16’da verilmiştir. İkinci kullanımda kendi hazırladığımız kolon kullanılarak yapılan çalışmaya ait pik alanları, C18 kullanılarak yapılan çalışmadaki pik alanlarına göre oldukça yüksek çıkmıştır. Hazırlanan poli(DVB-MATrp) doldurulmuş kolon ile yapılan birinci ve ikinci ekstraksiyon işlemlerine ait pik alanları birbiri ile tekrar edilebilir sonuçlar vermiştir. Ayrıca C18 kolon ile yapılan ikinci çalışmanın pik alanları birinci çalışmaya göre oldukça düşük çıkması, bu ticari ürünün tek kullanımlık oluşunu ve tekrar kullanıma yatkın olmayışını açıkça ifade etmektedir. Hazırladığımız tek bir poli(DVB-MATrp) doldurulmuş kolon ile tekrar tekrar çalışma işlemi gerçekleştirilmiş ve bu değerler metot validasyon parametrelerinde verilen gün içi tekrarlanabilirlik değerleri beş ardışık tekrar çalışması için %0,69-4,27 aralığındadır.



Şekil 4.15. poli(DVB-MATrp) kolonu ve C18 kolonundan ilk ekstraksiyon sonucu elde edilen pik alanları (200 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi, 0,365g adsorban, 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon ve SampliQ C18, 200 mg, 3mL, katı faz ekstraksiyon kolonu için 200 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon)



Şekil 4.16. poli(DVB-MATrp) kolonu ve C18 kolonundan ikinci ekstraksiyon sonucu elde edilen pik alanları (200 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi, 0,365g adsorban, 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon ve SampliQ C18, 200 mg, 3mL, katı faz ekstraksiyon kolonu için 200 mL saf su; 50 µL standart pestisit ilavesi 25°C, akış hızı; 4,6 mL/dk, 2 mL diklorometan ile geri ekstraksiyon)

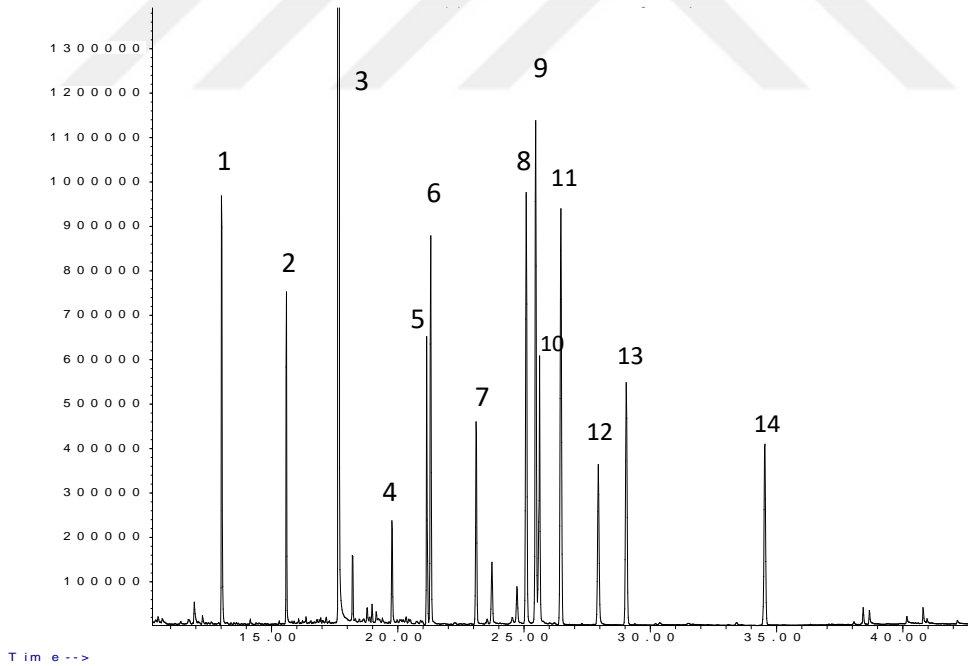
4.10. Metodun Gerçek Örneklerle Uygulanması

Örnek hazırlama parametrelerinin optimize edildiği SPE metodu, gerçek su numunelerinde pestisit tayini için kullanıldı. Bu amaçla Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Gaz Kromatografi Laboratuvarı musluk suyu ve Bursa/Nilüfer/Yolçatı Göleti'nden yüzey suyu örnekleri toplandı. Şekil 4.17.'de içerisine pestisit mix standardı eklenmiş gölet suyu numunesine ait kromatogram verildi. Gerçek numunelerde tayin edilen pestisitlere rastlanmamıştır. Çizelge 4.9'da ise gölet ve çeşme suyuna ilave edilen 10 µg/L pestisit miktarı için geri kazanım ve standart sapma değerleri verildi. Gölet ve çeşme suyu için geri kazanım değerleri sırasıyla %78-125 ve % 79-139 arasında değişmektedir.

Çizelge 4.9. Gölet ve çeşme suyuna ait pestisit geri kazanım çalışması sonuçları (n=3)

| Pestisit | Gölet suyu + 10 µg/L | Musluk suyu + 10 µg/L |
|------------------|----------------------|-----------------------|
| Dichlorovos | 86±1 | 100±3 |
| Diazinon | 90±2 | 79±1 |
| Disulfoton | 98±4 | 95±8 |
| Methyl parathion | 98±3 | 105±9 |
| Malathion | 108±3 | 119±9 |
| Fenthion | 106±3 | 117±7 |
| Chlorpyrifos | 87±5 | 97±1 |
| Bromofos | 125±4 | 139±5 |
| Clofenvinfos | 78±3 | 84±7 |
| Bromophos ethyl | 119±4 | 124±8 |
| Ethion | 101±4 | 100±6 |

Malathion, fenthion, bromofos ve bromofos ethyl gibi bazı pestisitlerin geri kazanım değerleri gerçek numunelerdeki iyonik şiddeti sağlayan kalsiyum, magnezyum, sodyum iyonlarının varlığında artış gösterdi. Bu da ekstraksiyon verimliliğine tuz etkisi ile açıklanabilir.



Şekil 4.17. Göl suyuna 5 µg/L pestisit mix standart katılmasıyla hazırlanan örneğin SPE sonrası elde edilen GC-MS/SIM kromatogramı (1:Dichlorovos 2:Mevinphos 3:ISTD (diethyl fitalat) 4:Dimethoate 5:Diazinon 6:Disulfoton 7:Methyl Parathion 8:Malathion 9:Fenthion 10:Chlorpyrifos 11:Bromofos 12:Clofenvinfos 13:Bromophos ethyl 14:Ethion)

5. SONUÇ

- MATrp monomeri, L-triptofan metil esterin metakriloil klorür ile reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Elde edilen monomerin karakterizasyon işlemleri FTIR çalışmalarıyla gerçekleştirildi.
- Poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin hazırlanması için süspansiyon polimerizasyon tekniği uygulandı. DVB (çapraz bağlayıcı) ve MATrp (fonksiyonel monomer), AIBN ve polivinil alkolün sırasıyla başlatıcı ve stabilizör olduğu bir sistemde polimerizasyon gerçekleştirildi.
- Poli(DVB-MATrp) mikroküreler optik profilometre ile incelenerek ortalama boyutları belirlendi. Sentezlenen mikroküreler ilk olarak FTIR çalışmaları ile karakterize edildi. Daha sonra elemental analiz ile MATrp monomerinin yapıya girdiği kanıtlandı. Bununla beraber hazırlanan materyalin yüzey morfolojisi SEM (taramalı elektron mikroskopu) ile incelendi. Son olarak poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin BET analizi ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.
- Sentezlenen poli(DVB-MATrp) mikroküreler boş SPE kartuşlarına dolduruldu. SPE optimizasyonu için ilk olarak elüsyon çözücü seçimi yapıldı. GC-MS cihazına enjekte edilebilir uygun organik çözücünün belirlenmesi için diklorometan, metanol, aseton, etilasetat ve hekzan ile çalışıldı. Deneysel çalışmalar sonucunda, pik alanları karşılaştırılarak pestisitler için en yüksek pik alanına sahip olan diklorometan kullanıldı.
- SPE kolonun çalışma şartlarının optimizasyonunda kemometrik yüzey yanıt sistemi ile merkezi kompozit dizayn kullanıldı. Adsorban miktarı (poli(DVB-MATrp) miktarı) (g), kolon akış hızı (mL/dk) ve pH parametreleri optimize edildi. Kemometri çalışmaları sonucunda, optimizasyon parametreleri adsorban miktarı 0,365 akış hızı 4,6 mL/dk ve pH 6,3 olarak belirlendi. Bunun yanı sıra, 11 adet organofosforlu pestisit (bromophos-ethyl, ethion, bromophos-methyl, fenthion,

chlorfenvinphos, malathion, chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, parathion methyl, disulfoton) eş zamanlı olarak GC-MS ile analizi gerçekleştirildi.

- Geliştirilen SPE metodunun optimizasyonunda farklı miktardaki örnek hacminin (100-200-300-500 mL) pik alanlarına olan etkisi incelendi ve geri kazanımı en yüksek hacim olan 200 mL örnek hacmi olarak seçildi.
- Tespit limiti, tayin limiti, gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik çalışmaları ile metod validasyonu yapıldı. Tespit ve tayin limiti değerleri, sırasıyla 0,002-0,597 ve 0,006-1,99 µg/L aralığında belirlendi. Bununla birlikte tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik değerleri (% bağıl standart sapma (%RSD)) gün içi çalışmalar için % 0,69-4,27 ve günler arası çalışmalar için % 0,60-4,94 aralığında saptandı.
- Ticari olarak satılan C18 kolonu ile kendi hazırladığımız SPE kolonunun karşılaştırma çalışmaları gerçekleştirildi. Hazırlanan poli(DVB-MATrp) doldurulmuş kolon ile gerçekleştirilen çalışmalarda birçok analit için C18 kolonla yapılan deriştirme işlemine göre daha yüksek pik alanlarına ulaşıldı. Tekrar kullanılabilirliğini belirlemek adına yapılan ikinci ekstraksiyon işlemlerinin sonuçları C18 kolonunun pik alanlarının düşük çıkmasıyla bu ticari ürünün tek kullanımlık oluşunu ve tekrar kullanıma yatkın olmayışını gösterdi.
- Geliştirilen metodun uygulanabilirliğini göstermek açısından örnek hazırlama parametrelerinin optimize edildiği SPE metodu gerçek su numunelerinde pestisit tayini için kullanıldı. Metodun gerçek örneklere uygulanmasında çeşme suyu ve gölet suyu numuneleri ile çalışıldı. Gerçek numunelerde tayin edilen pestisitlere rastlanmadı. Gölet ve çeşme suyu için geri kazanım değerleri sırasıyla %78-125 ve % 79-139 arasında değişmektedir.

KAYNAKLAR

Ahmadi, F., Assadi, Y., Hosseini, S. M. R. M., Rezaee, M. 2006. Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. *Journal of Chromatography A*, 1101(1–2): 307–312.

Aksu, P. 2007. Meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının tayininde gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile çoklu kalıntı analizi yönteminin geliştirilmesi. *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

Alejo-Molina, E., Vilchis-Nestor, A. R., Munoz-Rodriguez, D., Carrera-Figueiras, C. 2016. Synthesis and characterization of TiO₂ modified with polystyrene and poly(3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate) as adsorbents for the solid phase extraction of organophosphorus pesticides. *Journal of Chemistry*, 8–14.

Anonim, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete Tarihi: 17.02.2005 Resmi Gazete Sayısı: 25730.

Anonim, 2005. Türk Standartları Enstitüsü (TSE) TS266 Sular - İnsanî Tüketim Amaçlı Sular, Nisan 2005, ICS 13.060.20.

Anonim, 2012. Milli Eğitim Bakanlığı. Çevre Sağlığı, Pestisitler. http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Pestisitler.pdf

Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J. C., García-Río, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123(4): 247–260.

Bandforuzi, S., R., Hadjmohammadi, M., R. 2019. Modified magnetic chitosan nanoparticles based on mixed hemimicelle of sodium dodecyl sulfate for enhanced removal and trace determination of three organophosphorus pesticides from natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1078 : 90-100.

Basheer, C., Alnedhary, A. A., Rao, B. S. M., Lee, H. K. 2007. Determination of organophosphorous pesticides in wastewater samples using binary-solvent liquid-phase microextraction and solid-phase microextraction: A comparative study. *Analytica Chimica Acta*, 605(2): 147–152.

Bassil, K. L., Vakil, C., Sanborn, M., Cole, D. C., Kaur, J. S., Kerr, K. J., Sanin, L. H. 2007. Cancer health effects of pesticides. *Canadian Family Physician*, 53(10): 1704–1711.

Bazmandegan-Shamili, A., Haji Shabani, A. M., Dadfarnia, S., Rohani Moghadam, M., Saeidi, M. 2017. Preparation of magnetic mesoporous silica composite for the solid-phase microextraction of diazinon and malathion before their determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, 40(8): 1731–1738.

Beirami, S., Barzoki, H. R., Bahramifar, N. 2017. Application of response surface methodology for optimization of trace amount of diazinon preconcentration in natural waters and biological samples by carbon mesoporous CMK-3. *Biomedical Chromatography*, 31(5): 1–12.

Binici, B., Yenisoý-Karakaş, S., Bilsel, M., Durmaz-Hilmiođlu, N. 2014. Sources of polycyclic hydrocarbons and pesticides in soluble fraction of deposition samples in Kocaeli, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4): 2907–2917.

Carro, A. M., Cobas, J. C., Rodríguez, J. B., Lorenzo, R. A., Cela, R. 1999. Application of chemometric techniques to the optimization of the solid-phase extraction of 27 pesticides before GC-MIP-AES analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(12): 1867–1873.

Carro, A.M., Lorenzo, R.A. 2001. Simultaneous optimization of the solid-phase extraction of organochlorine and organophosphorus pesticides using the desirability function, *Analyst*, 126(7):, 1005-1010.

Castell, E., P., Sapiña, C., B., Amorós, P., Haskouri, J., E., Martínez, J., M., H., Aucejo, A., M. 2018. Study of silica-structured materials as sorbents for organophosphorus pesticides determination in environmental water samples. *Talanta*, 189 : 560–567.

Catalá-Icardo, M., Lahuerta-Zamora, L., Torres-Cartas, S., Meseguer-Lloret, S. 2014. Determination of organothiophosphorus pesticides in water by liquid chromatography and post-column chemiluminescence with cerium(IV). *Journal of Chromatography A*, 1341: 31–40.

Chahkandi, M., Amiri, A., Arami, S., R., S. 2019. Extraction and preconcentration of organophosphorus pesticides from water samples and fruit juices utilizing hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocomposite. *Microchemical Journal*, 144 : 261–269.

Derringer, G., Suich, R. 1980. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 12: 214-219.

Eickhoff, A. and Kreuzig, R., 2002. The substitution of toxicologically critical solvents in the Residue analysis of pesticides, *Royal Society of Chemistry (RSC)*, <http://www.chemsoc.org/networks/learnnet/green/docs/pesticide.pdf>, 14.

Ersöz, A. 2010. Aletli analiz kitabı. Kromatografik Yöntemler ve Uygulamaları, 262-274.

Eskenazi, B., Bradman, A., Castorina, R. 1999. Exposures of children to organophosphate pesticides and their potential adverse health effects. *Environmental Health Perspectives*, 107 Suppl(February): 409–419.

Farina, Y., Abdullah, P. B., Bibi, N. 2016. Extraction procedures in gas chromatographic determination of pesticides. *Journal of Analytical Chemistry*, 71(4): 339–350.

Gilliom, R. J., Barbash, J. E., Crawford, C. G., Hamilton, P. A., Martin, J. D., Nakagaki, N., Nowell, L. H., Scott, J. C., Stackelberg, P. E., Thelin, G. P., Wolock, D. M. (2006). Pesticides in the Nation's Streams and Groundwater, 1992–2001. *The Quality of Our Nation's Waters*, 172.

Guardia Rubio, M., Ruiz Medina, A., Pascual Reguera, M. I., Fernández de Córdoba, M. L. 2007. Multiresidue analysis of three groups of pesticides in washing waters from olive processing by solid-phase extraction-gas chromatography with electron capture and thermionic specific detection. *Microchemical Journal*, 85(2): 257–264.

Hadjmohammadi, M.R., Peyrovi, M., Biparva, P. 2010. Comparison of C18 silica and multi-walled carbon nanotubes as the adsorbents for the solid-phase extraction of Chlorpyrifos and Phosalone in water samples using HPLC. *J Sep Sci*, 33: 1044–1051.

Harrington, E.C.Jr. 1965. The Desirability Function. *Industrial Ouality Control*, 21: 494-498.

Harvey, D. 2000. Modern Analytical Chemistry. DePauw University, USA.

Heidari, H., Razmi, H. 2012. Multiresponse optimization of magnetic solid phase extraction based on carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles using desirability function approach for the determination of the organophosphorus pesticides in aquatic samples by HPLC-UV. *Talanta*, 99: 13–21.

Hışıl, Y., 2002. Enstrümental Gıda Analizleri II, Gaz, İnce Tabaka, Kolon, Kağıt Kromatografileri ve Elektroferez, 3. Baskı, E.Ü. Basımevi, İzmir, s 144.

Hou, M., Zang, X., Wang, C., Wang, Z. 2013. The use of silica-coated magnetic graphene microspheres as the adsorbent for the extraction of pyrethroid pesticides from orange and lettuce samples followed by GC-MS analysis. *Journal of Separation Science*, 36(19): 3242–3248.

Ismail, W. 2016. Application of sol–gel hybrid extraction sorbent for gas chromatographic analysis of organophosphorus pesticides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(1): 50–55.

İstanbuluoğlu, H., Oğur, R., Güleç, M. 2009. Pestisit maruziyeti ve nörolojik bozukluklar. *Genel Tıp Dergisi*, 19(4): 187-195.

Jakubus, A., Paszkiewicz, M., Stepnowski, P. 2017. Carbon Nanotubes Application in the Extraction Techniques of Pesticides: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 47(1): 76–91.

Jan, S., Waqar, F., Ali, S. W., Malik, M. A., Mohammad, B., Khan, M., Yawar, W. 2012. Synthesis and application of a bi-functional sorbent derived from ethylacrylate-divinylbenzene copolymer for the solid-phase extraction of pesticides from water. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 35(5): 700–711.

Jiang, L., Huang, T.J., Feng, S., Wang, J.D. 2016. Zirconium(IV) functionalized magnetic nanocomposites for extraction of organophosphorus pesticides from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1456: 49–57.

Johnson, H. M., Domagalski, J. L., Saleh, D. K. 2011. Trends in Pesticide Concentrations in Streams of the Western United States, 1993-2005. *Journal of the American Water Resources Association*, 47(2): 265–286.

Kermani, M., Jafari, M., T., Saraji, M. 2019. Porous magnetized carbon sheet nanocomposites for dispersive solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides prior to analysis by gas chromatography-ion mobility spectrometry. *Microchimica Acta*, 186: 88.

Kolpin, D. W., Barbash, J. E., Gilliom, R. J. 2000. Pesticides in ground water of the United States, 1992-1996. *Ground Water*, 38(6): 858-863.

Kortenkamp, A., Martin, O., Faust, M., Evans, R., Mckinlay, R., Orton, F., Rosivatz, E. 2011. State of the art assessment of endocrine disrupters, (70307): 1–135.

Kratzer, C.R., Zamora, C., Knifong, D.L. 2000. Diazinon and Chlorpyrifos Loads in the San Joaquin River Basin, California, January and February. *U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report*, 02–4103.

Laetz, C. A., Baldwin, D. H., Collier, T. K., Hebert, V., Stark, J. D., Scholz, N. L. 2009. The synergistic toxicity of pesticide mixtures: Implications for risk assessment and the conservation of endangered Pacific salmon. *Environmental Health Perspectives*, 117(3): 348–353.

Lehotay, S. J., Schenck, F. J., 2000. Multiresidue Methods: Extraction, Encyclopedia of Separation Science, ed. By Wilson I. D., Adlard, T. R. And Cook, M., Academic Pres, London, UK, 3409 – 3415.

Li, C., Chen, L., Li, W. 2013. Magnetic titanium oxide nanoparticles for hemimicelle extraction and HPLC determination of organophosphorus pesticides in environmental water. *Microchimica Acta*, 180(11–12): 1109–1116.

Li, D., He, M., Chen, B., Hu, B. 2019. Metal organic frameworks-derived magnetic nanoporous carbon for preconcentration of organophosphorus pesticides from fruit samples followed by gas chromatography-flame photometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1583 : 19–27.

Ma, J., Xiao, R., Li, J., Zhao, X., Shi, B., Li, S. 2009. Determination of organophosphorus pesticides in underground water by SPE-GC-MS. *Journal of Chromatographic Science*, 47(2): 110–115.

Maddah, B., Alidadi, S., Hasanzadeh, M. 2016. Extraction of organophosphorus pesticides by carbon-coated Fe₃O₄ nanoparticles through response surface experimental design. *Journal of Separation Science*, 39(2): 256–263.

Maddah, B., Sabouri, A., Hasanzadeh, M., 2017. Magnetic Solid-Phase Extraction of Oxadiazon and Profenofos from Environmental Water Using Magnetite Fe₃O₄@SiO₂-C₁₈ Nanoparticles. *J Polym Environ*, 25:770–780.

Mahpishanian, S., Sereshti, H. 2016. Three-dimensional graphene aerogel-supported iron oxide nanoparticles as an efficient adsorbent for magnetic solid phase extraction of organophosphorus pesticide residues in fruit juices followed by gas chromatographic determination, *J. Chromatogr A*, 1443: 43-53.

Malek, S., K., Nodeh, H., R., Adergani, B., A. 2018. Silica-based magnetic hybrid nanocomposite for the extraction and preconcentration of some organophosphorus pesticides before gas chromatography. *Journal of Separation Science*, 41: 2865-3008.

Medina-Dzul, K., Carrera-Figueiras, C., Pérez-Padilla, Y., Vilchis-Nestor, R. A., López-Télez, G., Sánchez, M., Muñoz-Rodríguez, D. 2015. SiO₂/polyvinylimidazole hybrid polymer as a sorbent for extraction by matrix solid-phase dispersion (MSPD): synthesis, characterization, and evaluation. *Journal of Polymer Research*, 22(4).

Meseguer-Lloret, S., Torres-Cartas, S., Catalá-Icardo, M., Simó-Alfonso, E. F., Herrero-Martínez, J. M. 2017. Extraction and preconcentration of organophosphorus pesticides in water by using a polymethacrylate-based sorbent modified with magnetic nanoparticles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(14): 3561–3571.

Mnif, W., Hassine, A. I. H., Bouaziz, A., Bartegi, A., Thomas, O., Roig, B. 2011. Effect of endocrine disruptor pesticides: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(6): 2265–2303.

Montesinos, I., Sfakianaki, A., Gallego, M., Stalikas, C. D. 2015. Graphene-coated cotton fibers as a sorbent for the extraction of multiclass pesticide residues from water and their determination by gas chromatography with mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 38(5): 836–843.

Narenderan, S. T., Meyyanathan, S. N., Karri, V. V. S. R. 2019. Experimental design in pesticide extraction methods: A review. *Food Chemistry*, 289: 384–395.

Nie, F., Wang, J., Lu, X., Ye, F. 2017. Preparation of bifunctional magnetic nanoparticles with octadecyl and phosphate groups by thiol–ene click chemistry for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides in tea drinks. *Anal. Methods*, 9(13): 2069–2075.

Nodeh, H. R., Wan Ibrahim, W. A., Sanagi, M. M., Aboul-Enein, H. Y. 2016. Magnetic graphene-based cyanopropyltriethoxysilane as adsorbent for simultaneous determination of polar and non-polar organophosphorus pesticides in cow's milk samples. *RSC Advances*, 6: 24853–24864.

Nollet, L. M. L., Rathore, H. S. 2010. Handbook of Pesticides: Methods of Pesticide Residues Analysis. *Journal of Environmental Quality*, 39(2): 759.

Olcer, Y., A., Demirkurt, M., Demir, M., M., Eroglu A., E. 2017. Development of molecularly imprinted polymers (MIPs) as a solid phase extraction (SPE) sorbent for the determination of ibuprofen in water. *Royal Society of Chemistry*, 7 : 31441.

Özcimder, M., Demirci, A. 2004. Gaz ve sıvı kromatografileri. Bilim yayıncılık, Ankara, 252s.

Özer, E. T., Güçer, Ş. 2011. Determination of some phthalate acid esters in artificial saliva by gas chromatography-mass spectrometry after activated carbon enrichment. *Talanta*, 84: 362-367.

Özer, E. T., Osman, B., Yazıcı, T., 2017. Dummy molecularly imprinted microbeads as solid-phase extraction material for selective determination of phthalate esters in water. *Journal of Chromatography A*, 1500: 53–60.

Rashidi Nodeh, H., Wan Ibrahim, W. A., Kamboh, M. A., Sanagi, M. M. 2017. New magnetic graphene-based inorganic–organic sol-gel hybrid nanocomposite for simultaneous analysis of polar and non-polar organophosphorus pesticides from water samples using solid-phase extraction. *Chemosphere*, 166: 21–30.

Rocha, A.A., Monteiro, S.H., Andrade, G.C.R.M., Vilca, F.Z., Tornisielo, C.L. 2015. Monitoring of pesticides residues in surface and subsurface waters, sediments and fish in center-pivot irrigation areas. *J Braz Chem Soc*, 25(11): 2269–2278.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1998. Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition, Saunder College Publishing, Philadelphia.

Sun, T., Jin, Y., Yang, J., Li, L., Shi, X., Li, X. 2015. Dispersive solid-phase extraction of organophosphorus pesticides from apple, cucumber and water samples

using reduced graphene oxide coated with ZnO nanocomposites as a sorbent. *Anal. Methods*, 7(15): 6095–6102.

Soon, Y. X., Tay, K. S. 2015. n-Octylated Magnetic Nanoparticle-Based Microextraction for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Water, *Analytical Letters*, 48:1604–1618.

Tadeo, J.L., Sanchez-Brunete, C., Gonzalez, L. 2008. Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples. Boca Raton, London, New York.

Taghani, A., Goudarzi, N., Bagherian, G., A., Chamjangali, M., A., Amin, A., H. 2018. Application of nanoperlite as a new natural sorbent in the preconcentration of three organophosphorus pesticides by microextraction in packed syringe coupled with gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 41: 2105-2304.

Targhoo, A., Amiri, A., Baghayeri, M. 2018. Magnetic nanoparticles coated with poly(p-phenylenediamine-co-thiophene) as a sorbent for preconcentration of organophosphorus pesticides. *Microchimica Acta*, 185: 15.

Tavakoli, M., Hajimahmoodi, M., Shemirani, F. 2014. Trace level monitoring of pesticides in water samples using fatty acid coated magnetic nanoparticles prior to GC-MS. *Anal Methods*, 6: 2988–97.

Toledano, R.M., Cortes, J.M., Andini, J.C., Villén, J., Vázquez, A. 2010. Large volume injection of water in gas chromatography–mass spectrometry using the Through Oven Transfer Adsorption Desorption interface: Application to multiresidue analysis of pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010): 4738–4742.

Used, N.F., Bayón, M.M., González, E.B., Medel, A.S. 2005. Determination of organophosphorus pesticides in spiked river water samples using solid phase microextraction coupled to gas chromatography with EI-MS and ICP-MS detection. *J. Anal. Atom. Spectrom*, 20(9): 876–82.

Wang, P., Luo, M., Liu, D., Zhan, J., Liu, X., Wang, F., Zhou, Z., Wang, P. 2018. Application of a magnetic graphene nanocomposite for organophosphorus pesticide extraction in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1535 : 9–16.

Xie, J., Liu, T., Song, G., Hu, Y., Deng, C. 2013. Simultaneous analysis of organophosphorus pesticides in water by magnetic solid-phase extraction coupled with GC-MS. *Chromatographia*, 76(9–10): 535–540.

Yazıcı, T. 2016. Dietil fitalat baskılanmış mikroküreler ile sulu ortamdan fitalat esterlerinin uzaklaştırılması ve analitik uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

Yeşilkaya, E. 2008. Endokrin Bozucular. J Curr Pediatr, http://www.guncelpediatri.com/makale_762/Endokrin-Bozucular-Derleme

Yılmaz, F., Bereli, N., Yavuz, H., Denizli, A. 2009. Supermacroporous hydrophobic affinity cryogels for protein chromatography, *Biochem. Eng. J*, 43: 272-279.

Zare, F., Ghaedi, M., Daneshfar, A., Ostovan, A. 2015. Magnetic molecularly imprinted polymer for the efficient and selective preconcentration of diazinon before its determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, 38(16): 2797–2803.

Zhang, L., Liu, S., Cui, X., Pan, C., Zhang, A., Chen, F. 2012. A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. *Open Chemistry*, 10(3).

Zhu, X., Yang, J., Su, Q., Cai, J., Gao, Y. (2005). Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for the analysis of polar organophosphorus pesticides in water and soil samples. *Journal of Chromatography A*, 1092(2): 161–169.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Buse PARLAK

Doğum Yeri ve Tarihi : YALOVA – 12/08/1991

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Atatürk Anadolu Lisesi, 2008

Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2015

Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya A.B.D., Analitik Kimya Bilim Dalı, 2019

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Rudolf Duraner, 2018

İletişim (e-posta) : buuseparlak@gmail.com

Yayınları* : -