

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI HERBİSİTLERİN SUPRAMOLEKÜLER
ÇÖZÜCÜ ESASLI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖZDE DURSUN

HAZİRAN 2018

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI HERBİSİTLERİN SUPRAMOLEKÜLER
ÇÖZÜCÜ ESASLI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gözde DURSUN

DANIŞMAN: Doç. Dr. Hasan ÇABUK

ZONGULDAK
Haziran 2018

KABUL:

Gözde DURSUN tarafından hazırlanan “Toprak Örneklerindeki Bazı Herbisitlerin Supramoleküler Çözücü Esaslı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 28/06/2018

Danışman: Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



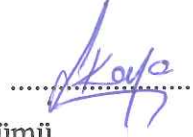
Üye: Dr. Öğr. Üyesi İzzet KOÇAK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı



Üye: Dr. Öğr. Üyesi Sezen SİVRİKAYA

Düzce Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Polimer Mühendisliği Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2018



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Gözde DURSUN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI HERBİSİTLERİN SUPRAMOLEKÜLER ÇÖZÜCÜ ESASLI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

Gözde DURSUN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Haziran 2018, 67 sayfa

Supramoleküler çözücüler (SUPRAS), amfifillerin kendiliğinden bir birleşme prosesi ile meydana getirdiği nano yapılı sıvılardır ve örnek hazırlama basamağında daha çevre dostu olmaları nedeniyle moleküler organik çözücülere bir alternatif oluştururlar. Alkil karboksilli asitler ve alkanoller, amfifilik özelliklerinden dolayı tetrahidrofuran gibi bir organik çözücü içerisinde ters miselleri meydana getirirler. Böyle bir çözeltiye belli oranda su ilave edilmesi misel-misel etkileşimlerinin artmasına neden olur. Bu durumda misellerin kümeleşmesiyle birlikte faz ayrımı gerçekleşir ve misel bakımından zengin olan SUPRAS fazı elde edilir.

Bu çalışmada, toprak örneklerindeki propaklor ve prometrin herbisitlerinin mikroekstraksiyonu için SUPRAS esaslı bir analitik yöntem önerilmektedir. Mikroekstraksiyon aşamasında kullanılan SUPRAS, tetrahidrofuran: su çözeltisinde dekanolün ters misellerinden kendiliğinden bir birleşme prosesi ile meydana gelmektedir. Önerilen yöntem, 300 mg toprak numunesinin 300 µL SUPRAS ile 8 dakika boyunca vorteks

ÖZET (devam ediyor)

ile karıştırılmasını, ardından faz ayrımı için santrifüjlemeyi ve ultraviyole dedektörlü sıvı kromatografisiyle SUPRAS fazının doğrudan analizini içermektedir. Alkanol türü, supramoleküler çözücü bileşimi, supramoleküler çözücü hacmi ve ekstraksiyon süresi gibi ekstraksiyon verimini etkileyen bazı önemli parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilen ekstraksiyon koşullarında, herbisitler için ekstraksiyon verimleri % 81 ile % 87 arasında değişim göstermiştir.

Metot algılama limitleri, propaklor ve prometrin için sırasıyla 0,07 µg/g ve 0,01 µg/g olarak bulunmuştur. Herbisitler için bulunan bağıl standart sapma değerleri gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik olarak sırasıyla % 8,8 ve % 12,1'den daha düşük bulunmuştur. İlgili herbisitlerin Zonguldak bölgesinden toplanan toprak örneklerinden mikroekstraksiyonu verimli bir şekilde yapılmıştır. Standart madde ilavesi yapılan toprak örnekleri için geri kazanım değerleri % 80 ile %108 arasında değişim göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Supramoleküler çözücü, Mikroekstraksiyon, Herbisitler, Toprak örnekleri.

Bilim Kodu: 405.03.01.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

DETERMINATION OF SOME HERBICIDES IN SOIL SAMPLES BY SUPRAMOLECULAR SOLVENT BASED MICROEXTRACTION METHOD

Gözde DURSUN

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied
Sciences Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Hasan ÇABUK

June 2018, 67 pages

Supramolecular solvents (SUPRAS) are the nano-structured liquids generated from amphiphiles through a self-assembly process, and constitute an alternative to molecular organic solvents with becoming more environmentally friendly in sample preparation step. Alkylcarboxylic acids and alkanols can form reverse micelles in an organic solvent such as tetrahydrofuran due to their amphiphilic nature. Addition of water to such a solution causes an increase in micelle-micelle interactions. In this case the phase separation occurs with the formation of bigger aggregates and SUPRAS which is a new micelle-rich phase is obtained.

In this study, a SUPRAS-based analytical method has been proposed for the microextraction of propachlor and prometryn herbicides in soil samples. The SUPRAS, used in the microextraction step, was made up of reverse micelles of decanol that formed in a tetrahydrofuran:water solution through self-assembly processes. The proposed method involved the vortex mixing of the 300 mg of soil sample with 300 μ L of SUPRAS for 8 min,

ABSTRACT (continued)

subsequent centrifugation for the phase separation, and direct analysis of the SUPRAS phase by liquid chromatography with ultraviolet detection. Some important parameters affecting the extraction efficiency such as type of alkanol, composition supramolecular solvent, volume of supramolecular solvent, and extraction time have been optimized.

Under optimal extraction conditions, the extraction recoveries for the herbicides ranged from 81 to 87 %. The method detection limits for propachlor and prometryn were 0,07 and 0,01 $\mu\text{g/g}$, respectively. Relative standard deviations obtained for the herbicides were less than 8,8% and 12,1% for intra-day and inter-day precisions, respectively. The microextraction of related herbicides from soil samples collected from the Zonguldak region was carried out efficiently. The recoveries obtained from spiked soil samples were in the range of 80–108%.

Keywords: Supramolecular solvent, Microextraction, Herbicides, Soil samples.

Science Code: 405.03.01.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başından sonuna kadar desteğini bir an olsun eksik etmeyen, akademik tecrübesi ve bilgisiyle kendimi geliştirmeme yardımcı olan, hoşgörüsünü, sabrını, en önemlisi desteğini eksik etmeyen çok kıymetli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Hasan ÇABUK'a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca maneviyatıyla beni güçlendiren, karamsarlığa düştüğümde bana yapabileceğimi hatırlatan, laboratuvar çalışmalarımı tamamlayıncaya kadar yardımı ve bilgi birikimiyle beni destekleyen, yol gösteren canım hocam Arş. Grv. Elif ÖZDAL YILDIZ'a teşekkür ederim.

Her konuda olduğu gibi bu zorlu akademik süreçte de dostluğun önemini hatırlatan, ne zaman zorlansam yardımına koşan, pozitif enerjileriyle her zaman yüzümü güldüren, birlikte vakit geçirmekten büyük keyif aldığım yol arkadaşlarım Bahar CAYMAZ, Engin SAKA, Bahruz ABULHASANOV ve Melike EREN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca ne zaman aklıma bir soru takılsa sıkılmadan dinleyip beni cevapsız bırakmayan sevgili meslektaşım Uğur Semih AYTAÇ'a teşekkür ederim.

Uzakta olmalarına rağmen her an yanıbaşımdaymış gibi hissettiren, hayatımda oldukları için büyük mutluluk duyduğum, ömürlük dostlarım Hatice ÖZ, Tuğçe TAKOĞLU, Zuhâl ARIKAN, Anıl ARIKAN ve Gizem KUTLU'ya teşekkür ederim.

Ailemin eksikliğini hissetmemem için elinden gelenin fazlasını yapan, her zaman başaracağıma inandıran, yol gösteren, başarılarımla mutluluk duyan, akademik hayatımın bana kazandırdığı en güzel insanlardan İlknur AKDEMİR ve Adnan KÜTÜKOĞLU'na teşekkür ederim.

TEŞEKKÜR (devam ediyor)

Son olarak hayatımın her anında elimden tutan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, benimle büyüyen, yeri geldiğinde benimle çocuklaşan, başarılarımla gururlanan, sevgileriyle yoluma ışık tutan, beni güçlendiren, ebeveyn olmanın yanı sıra bana bir dost gibi yaklaşan, çaresiz hissettiğim anlarda beni sonuna kadar dinleyip hayatımda ki düğümleri çözmeme yardım eden, hazine kapım olarak nitelendirdiğim, benim ailem oldukları için her zaman şükrettiğim, hayattaki en değerli varlıklarım, babam Mehmet DURSUN'a, annem Birgül DURSUN'a ve kardeşim Fevzican DURSUN'a sonsuz teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 PESTİSİTLER.....	1
1.2 PESTİSİTLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	2
1.2.1 Herbisitler.....	2
1.2.2 Fungusitler.....	3
1.2.3 İnsektisitler	4
1.2.4 Akarasitler	5
1.3 HERBİSİTLERİN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ	6
1.4 HERBİSİTLERİN ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ	6
1.4.1 Gıdalarda Herbisit Kalıntısı	6
1.4.2 Toprakta Herbisit Kalıntısı.....	7
1.4.3 Sularda Herbisit Kalıntısı	7
1.5 HERBİSİTLERİN ZARARLI ETKİLERİNİ AZALTMAK İÇİN YAPILMASI GEREKENLER	8
1.6 HERBİSİTLERE KARŞI DİRENÇ OLUŞUMU	8
1.7 KİMYASAL ANALİZ ÖNCESİ KULLANILAN ÖRNEK HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	8
1.8 MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ.....	9

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

1.8.1 Katı Faz Mikroekstraksiyonu (SPME).....	10
1.8.2 Sıvı-Faz Mikroekstraksiyonu (LPME).....	11
1.8.2.1 Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)	12
1.8.2.2 Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME).....	13
1.8.2.3 Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME)	14
1.8.2.4 Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME).....	15
1.8.3 Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Ekstraksiyon (SBSE).....	16
1.9 MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİNDE KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER.....	17
1.9.1 İyonik Sıvılar.....	18
1.9.2 Derin Ötektik Çözücüler	19
1.10 YÜZEY AKTİF MADDE ESASLI EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ.....	21
1.10.1 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE).....	23
1.10.2 Supramoleküler Çözücü (SUPRAS) Esaslı Ekstraksiyon Yöntemleri.....	24
1.11 LİTERATÜRDEKİ BAZI SUPRAS ESASLI ANALİZ YÖNTEMLERİ	30
1.12 ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ.....	31
BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
2.1 KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER.....	33
2.2 STANDART ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI.....	33
2.3 TOPRAK ÖRNEKLERİNİN TOPLANMASI VE ANALİZE HAZIRLANMASI	34
2.4 SUPRAMOLEKÜLER ÇÖZÜCÜNÜN HAZIRLANMASI.....	34
2.5 TOPRAK ÖRNEKLERİNİN EKSTRAKSİYONU.....	35
2.6 KROMATOĞRAFİK ANALİZ.....	36
2.7 KROMATOĞRAFİK ANALİZ ŞARTLARI	37
2.8 KROMATOĞRAFİK SİSTEMİN KALİBRASYONU	38
BÖLÜM 3 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	41
3.1 MİKROEKSTRAKSİYON ŞARTLARININ BELİRLENMESİ	41
3.1.1 Alkanol Seçimi.....	42
3.1.2 Tetrahidrofuran Yüzdesinin Seçimi	44

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.1.3 SUPRAS Hacminin Seçimi.....	45
3.1.4 Ekstraksiyon Süresinin Seçimi.....	47
3.2 METODUN ANALİTİK PERFORMANSI.....	48
3.3 ÖNERİLEN METODUN FARKLI TOPRAK ÖRNEKLERİNE UYGULANMASI....	50
3.4 ÖNERİLEN METODUN DİĞER METOTLARLA KARŞILAŞTIRILMASI.....	54
3.5 DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ	67





ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Triazinin kimyasal yapısı.	3
Şekil 1.2 Zinebin kimyasal yapısı.	4
Şekil 1.3 a) Dikloro difenil trikloroetan ve b) heksakloro sikloheksanın kimyasal yapısı.	4
Şekil 1.4 İsolanın kimyasal yapısı.	5
Şekil 1.5 a) Benzilbenzoat ve b) azobenzenin kimyasal yapısı.	6
Şekil 1.6 Mikroekstraksiyon yöntemlerinin sınıflandırılması.	10
Şekil 1.7 Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü.	11
Şekil 1.8 Asılı damla mikroekstraksiyon sistemi.	12
Şekil 1.9 Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminin aşamaları.	14
Şekil 1.10 Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) sistemi.	15
Şekil 1.11 Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) sistemi.	16
Şekil 1.12 Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon (SBSE) sistemi.	17
Şekil 1.13 Bazı iyonik sıvıların kimyasal yapıları	18
Şekil 1.14 DES'lerin hazırlanmasında yaygın kullanılan hidrojen bağı donörleri.	20
Şekil 1.15 DES'lerin hazırlanmasında yaygın kullanılan hidrojen bağı akseptörleri.	20
Şekil 1.16 DES'lerin sentez mekanizması.	21
Şekil 1.17 Yüzey aktif maddelerin kimyasal yapılarına gruplandırılması.	22
Şekil 1.18 Misel oluşum mekanizması ve bazı misellerin geometrik şekilleri.	23
Şekil 1.19 Oktanoik asit ve tetrabutil amonyum tuzundan meydana gelen vesikül yapı	26
Şekil 1.20 Dekanoik asit/THF/su üçlü karışımı için faz diyagramı	27
Şekil 1.21 Alkanol esaslı supramoleküler çözücülerin oluşum şeması.	29
Şekil 1.22 a) Propaklor ve b) prometrin herbisitlerinin kimyasal yapıları.	31
Şekil 2.1 Zonguldak il merkezindeki örnekleme noktalarını gösteren harita.	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.2 SUPRAS'ı hazırlama aşamalarının şematik gösterimi.	35
Şekil 2.3 Toprak örneklerine uygulanan ekstraksiyon işleminin şematik gösterimi.....	36
Şekil 2.4 UV dedektörlü sıvı kromatografisi (LC-UV).....	37
Şekil 2.5 Standart herbisit çözeltilisinin (0,5 µg/mL) analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı (1: propaklor, 2: prometrin).	38
Şekil 2.6 Herbisitlere ait kalibrasyon grafikleri.	39
Şekil 3.1 Farklı zincir uzunluğuna sahip alkanoller ile elde edilen SUPRAS'ların ekstraksiyon verimleri. SUPRAS sentez koşulları: 2,5 mL alkanol + 15 mL THF + 32,5 mL su. Mikroekstraksiyon koşulları: 300 mg toprak, 1µg/g standart madde ilavesi, 500 µL SUPRAS, 5 dakika karıştırma süresi.....	43
Şekil 3.2 Farklı yüzdelerde THF ile elde edilen SUPRAS'ların ekstraksiyon verimleri. SUPRAS sentez koşulları: 2,5 mL dekanol + farklı hacimlerde THF + farklı hacimlerde su. Mikroekstraksiyon koşulları: 300 mg toprak, 1µg/g standart madde ilavesi, 500 µL SUPRAS, 5 dakika karıştırma süresi.	45
Şekil 3.3 Farklı hacimlerde SUPRAS ile yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraksiyon verimleri. SUPRAS sentez koşulları: 2,5 mL dekanol + 15 mL THF + 32,5 mL su. Mikroekstraksiyon koşulları: 300 mg toprak, 1µg/g standart madde ilavesi, değişen hacimlerde SUPRAS, 5 dakika karıştırma süresi.....	46
Şekil 3.4 Farklı vorteks karıştırma sürelerinde SUPRAS ile yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraksiyon verimleri. SUPRAS sentez koşulları: 2,5 mL dekanol + 15 mL THF + 32,5 mL su. Mikroekstraksiyon koşulları: 300 mg toprak, 1µg/g standart madde ilavesi, 300 µL SUPRAS, değişen sürelerde karıştırma.....	47
Şekil 3.5 Propaklor için elde edilen kalibrasyon grafiği, kalibrasyon denklemi ve belirleme katsayısı.	49
Şekil 3.6 Prometrin için elde edilen kalibrasyon grafiği, kalibrasyon denklemi ve belirleme katsayısı.	49
Şekil 3.7 a) Standart madde ilavesi yapılmayan, b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan Bahçelievler Mahallesi toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin.	51
Şekil 3.8 a) Standart madde ilavesi yapılmayan b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan Birlik Mahallesi toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin.....	51
Şekil 3.9 a) Standart madde ilavesi yapılmayan, b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan İncivez Mahallesi toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No

Sayfa

Şekil 3.10 a) Standart madde ilavesi yapılmayan, b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan Gelincik Sokak toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin..... 52

Şekil 3.11 a) Standart madde ilavesi yapılmayan, b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan Üniversite Yerleşkesi toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin. 53





ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Pestisitlerin yapılarındaki etkili madde grubuna göre sınıflandırılması.	2
Çizelge 1.2 Literatürdeki bazı SUPRAS esaslı analiz yöntemleri.	30
Çizelge 2.1 LC-UV sisteminin özellikleri ve analiz koşulları.	37
Çizelge 2.2 Kalibrasyon işlemlerine ait kalibrasyon denklemleri, R^2 , LOD, LOQ değerleri. .	39
Çizelge 3.1 Farklı THF yüzdelerinde oluşan SUPRAS hacimleri.	44
Çizelge 3.2 Herbisitler için SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yönteminin analitik parametreleri.....	48
Çizelge 3.3 Standart madde ilavesi yapılan toprak örneklerinin analizinden elde edilen yüzde geri kazanım ve RSD değerleri.	54
Çizelge 3.4 Herbisitler için önerilen SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yönteminin literatürdeki diğer metotlarla karşılaştırılması.	55



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

cm	: Santimetre
d	: Yoğunluk
dk	: Dakika
g	: Gram
K _{ow}	: Oktanol-su dağılım katsayısı
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
R ²	: Belirleme katsayısı
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
v/v	: Hacim/hacimce
w/v	: Ağırlık/hacimce
µm	: Mikrometre
µL	: Mikrolitre

KISALTMALAR

ACN	: Asetonitril
ASE	: Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu
CE	: Kapiler elektroforez

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

CMC	: Kritik misel konsantrasyonu
CPE	: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu
DAD	: Diyot dizi dedektörü
DDT	: Dikloro difenil trikloro etan
DES	: Derin ötektik çözücü
DLLME	: Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu
DSPE	: Dispersif katı faz ekstraksiyonu
ER	: Ekstraksiyon verimi
FL	: Floresans dedektörü
GAC	: Granüler aktif karbon
GC	: Gaz kromatografisi
HCH	: Hekzakloro sikloheksan
HF-LPME	: Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu
LC	: Sıvı kromatografisi
LC-UV	: Ultraviyole dedektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LOD	: Algılama limiti
LOQ	: Tayin limiti
LPME	: Sıvı faz mikroekstraksiyonu
LR	: Lineer aralık
MeOH	: Metanol
MIP	: Molekül baskılı polimer
MS	: Kütle spektrometresi
MSPD	: Matriks katı faz dispersiyon
NPD	: Azot fosfor dedektörü

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PDMS	: Polidimetilsiloksan
RSD	: Bağlı standart sapma
SBSE	: Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon
SDME	: Asılı damla mikroekstraksiyonu
S/N	: Sinyal/gürültü
SODME	: Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyonu
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
SPME	: Katı faz mikroekstraksiyonu
SUPRAS	: Supramoleküler çözücü
THF	: Tetrahidrofur
TSD	: Termiyonik spesifik dedektörü
UE	: Ultrasonik ekstraksiyon
UV	: Ultraviyole
QuEChERS	: Hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 PESTİSİTLER

Pestisitler insan, hayvan ve bitkiler üzerinde ya da çevresinde yaşayan, besinlerin üretim, tüketim, depolama ve taşıma esnasında besin değerlerini düşüren veya zarara uğratan yabancı ot, böcek, sinek, bit, pire, mantar gibi zararlıların yıkıcı etkisini azaltmak veya yok etmek amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir [1].

Zamanla artış gösteren dünya nüfusu karşısında yeterli gıda maddesi sağlanamaması ciddi bir sorun haline gelmektedir. Bu nedenle, gıda maddelerinin üretiminin artırılması ve gıda zararlarının önlenmesi amacıyla bazı çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda pestisit olarak bilinen kimyasal maddeler kullanılmaktadır [2].

Pestisitler her ne kadar gıda üretimindeki verimi arttırmak için kullanılsa da bilinçsiz bir şekilde tüketimi bazı problemlere neden olmaktadır. Pestisite maruz kalan kişilerde kanser, mutasyon, doğumsal şekil bozuklukları, alerji, pankreas kanseri, lösemi, erken doğum gibi sağlık problemleriyle karşı karşıya gelinmektedir [3].

Tarım ürünlerindeki zararlıları yok etmek için kullanılan pestisitlerin bazıları suda çözünebilen türdedir ve böylelikle tüketilmeden önce yıkıldığında suyla büyük bir kısmı gıdadan uzaklaştırılsa da ürünlerin içine hapsolan kısmı maalesef uzaklaştırılamamaktadır. Bunun yanı sıra kullanılan pestisitler toprağa geçmekte ve uzun yıllar toprakta barınmaktadırlar [4].

1.2 PESTİSİTLERİN SINIFLANDIRILMASI

Pestisitlerin sayıları ve formülasyonları oldukça fazladır fakat kullanım hedeflerine göre birkaç ana grupta toplanabilirler. Pestisitler, kullanım tekniğine, zararlının biyolojik zamanına, tesir şekillerine, formülasyon şekillerine, kullanıldıkları zararlı grubuna ve yapısındaki etkili madde grubuna göre sınıflandırılmaktadır [5]. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre, yabancı otları öldüren pestisitler (Herbisitler), böcekleri öldüren pestisitler (İnsektisitler), fungusları öldüren pestisitler (Fungusitler), örümcekleri öldüren pestisitler (Akarasitler), yaprak bitlerini öldüren pestisitler (Afitler), kemiricileri öldüren pestisitler (Rodentisitler), salyangozları öldüren pestisitler (Molluskisitler), algleri öldüren pestisitler (Algisitler) olarak sınıflandırılırlar. Yapısındaki etkili madde grubuna göre kullanılan pestisitlerin sınıflandırılması ise Çizelge 1.1’de verilmiştir [6].

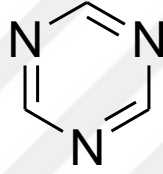
Çizelge 1.1 Pestisitlerin yapılarındaki etkili madde grubuna göre sınıflandırılması.

A.HERBİSİTLER	B.FUNGUSİTLER	C.İNSEKTİSİTLER	D.AKARASİTLER
1.Fenoksi bileşikler	1.Bakırlılar	1.Klorlanmış hidrokarbonlar	1.Halojen ve oksijenliler
2.Benzoik asitler	2.Kükürtlüler	2.Baktetiler	2.Organik kalay
3.Üre bileşikleri	3.Fitalimidler	3.Karbamatlar	3.Dinitrofenol ve esterler
4.Klorlu alifatik asitler	4.Kalaylılar	4.Organik fosforular	4. Amin ve hidrazin türevleri
5.Triazinler	5.Triazoller	5.Sentetik pretroidler	5.Kükürtlüler
6.Diğerleri	6.Diğerleri	6.Diğerleri	6.Diğerleri

1.2.1 Herbisitler

Herbisitler, zararlı otlarla mücadele etmek için kullanılan bir pestisit çeşididir [7]. Etki ettiği zararlılarla mücadelede hızlı sonuç verdiği için ilk sıralarda tercih edilen pestisit çeşididir. Amonyum sülfat $(NH_4)_2SO_4$ 1945’de sentezlenen ve insanların hizmetine sunulan ilk herbisittir [8].

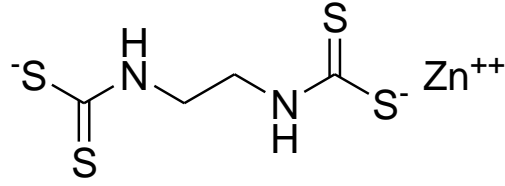
Herbisit kullanımı, yabancı otlarla savaşta yakma işleminden sonra en etkili ve ucuz yöntemdir. Doğru herbisit seçimi yapılırsa sağlıklı sonuçlar elde edilmektedir. Mekanik yöntemlerin uygulanmasına olanak sağlamayan engebeli ve sert yerlerde kullanıma uygundur ve kısa sürede olumlu sonuçlar alınır. Ayrıca hedeflenen bitkilerin kontrolü sağlanırken diğer bitkilerin yaşamasına imkân sunmaktadır. Dünyadaki pestisit kullanımının %50'sini herbisitler oluşturmaktadır. Herbisitler öncelikle topraktan bitkilere, bitkilerden otçul hayvanlara, otçul hayvanlar yoluyla daha üst kademeye en son ise etçil hayvanlara aktarılır. Bu ve bunun gibi besin zincirlerinde herbisit taşınımı, kullanılan herbisit tipine, ortamın pH'sına, topraktaki organik maddeye, hayvanın cinsine, sıcaklık ve nem seviyesine bağlıdır. En çok kullanılan herbisit çeşidi Triazin grubu herbisitlerdir. Şekil 1.1'de triazin kimyasal yapısı verilmiştir. Triazin grubundaki herbisitlerin besinlerdeki biyolojik birikimleri kanseri tetiklemektedir. Bu yüzden ekosistemdeki triazinlerin konsantrasyonları takip edilmelidir [9].



Şekil 1.1 Triazin kimyasal yapısı.

1.2.2 Fungusitler

Fungusitler, mantar ve küfleri yok etmek amacıyla kullanılan bir pestisit çeşididir. Şarap yapımının en önemli malzemesi olan üzüm bağlarında yaygın olarak kullanılır. Fungusitler toksik özellik gösterebilir ve kalıntılarının toprakta birikmesi gıdalara etki eder. Bu da sağlık ve çevresel sorunlarla baş etmek için fungusitlerin bilinçli kullanılmasındaki hassasiyette artış göstermektedir. Fungusitler içinde insan sağlığını tehdit eden en zararlı fungusit grubu civalı fungusitlerdir. Bu grup, tohum ilaçlanmasında kullanıldığı için hayvanların yemlenmesiyle çeşitli zehirlenmelere yol açmaktadır. Sık sık kullanılan fungusitler civalı bileşikler, ditiyokarbamatlar, thiram ve bakır bileşikleri içeren fungusitlerdir. Civalı fungusitlerin bilinçsiz ve yanlış kullanımı kalıcı nörolojik bozukluklara hatta ölümlere bile neden olmaktadır. İlk fungusit 1943'te sentezlenen ve insanların hizmetine sunulan zinebdir. Şekil 1.2'de zinebin kimyasal yapısı verilmiştir [8].

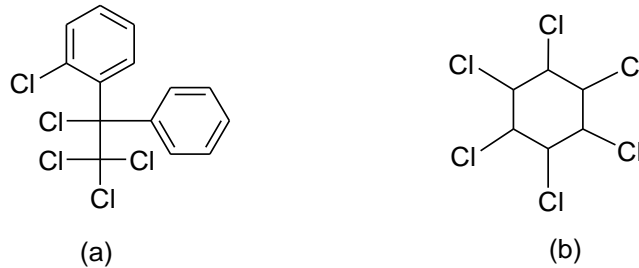


Şekil 1.2 Zinebin kimyasal yapısı.

1.2.3 İnektisitler

İnektisitler, bitkileri zararlı organizmalardan korumak için kullanılan pestisit çeşididir. Tarımsal verimi arttırmak amacıyla kullanıldıkları için tarım ilacı olarak bilinirler. İnektisitler organik, inorganik, doğal, sentetik, sistemik ve yüzeysel olarak sınıflandırılmaktadır.

Organik inektisitler en yaygın kullanılan inektisit çeşididir. Bu inektisitlere örnek olarak organoklorlu ve organofosfatlı inektisitler verilebilir. Organoklorlu inektisitler, yapısında klor bulunduran bileşiklerdir. Halk arasında en bilinen organoklorlu inektisitler dikloro difenil trikloro etan (DDT) ve heksakloro sikloheksan (HCH) dır. Şekil 1.3’de DDT ve HCH’nin kimyasal yapıları verilmiştir. Organoklorlu inektisitler organofosfatlılara göre daha kararlıdır ve ekosistemde uzun süre etki gösterirler. Yarılanma ömürleri 10-15 yıldır ve genellikle zararlıların yağ dokusunda birikirler. Bu inektisitler insanlarda merkezi sinir sistemine etki ederler. Organofosfatlı inektisitler yapılarında fosfat veya kükürt içerirler ve genellikle sıvı ya da toz halindedirler. Suda az çözünürler fakat yağda, organik çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Bitkilere uygulandıktan kısa bir süre sonra parçalanırlar [10].

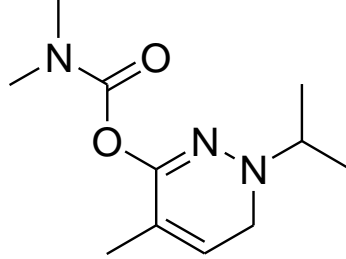


Şekil 1.3 a) Dikloro difenil trikloroetan ve b) heksakloro sikloheksanın kimyasal yapısı.

İnorganik inektisitlerin kullanımı ise gün geçtikçe azalmaktadır. En çok kullanılan inorganik inektisitler yapısında kükürt veya arsenik ihtiva edenlerdir. Bitkiye uygulandıktan hemen

sonra havanın nemi ve karbondioksitin etkisiyle iyonlaşırlar ve bu iyonlaşmanın sonucunda tüm canlılar için zehir niteliği taşırlar.

1951’de sentezlenen ve insanların hizmetine sunulan isolan böcekler üzerinde uygulanan ilk insektisitlere örnektir. Şekil 1.4’de isolanın kimyasal yapısı verilmiştir [8].

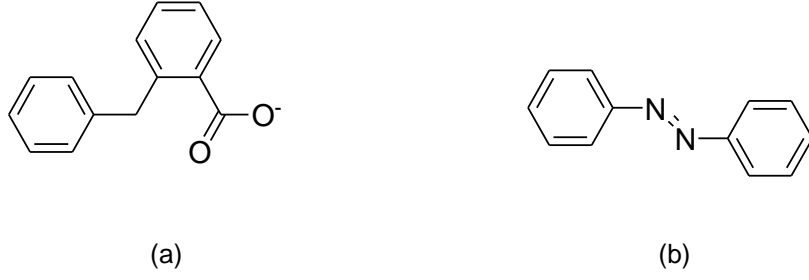


Şekil 1.4 İsolanın kimyasal yapısı.

1.2.4 Akarasitler

Akarasitler, diğer pestisitlerde olduğu gibi tarım alanlarında ürünleri zararlılardan korumak amacıyla ve ayrıca hayvan sağlığında kene ve uyuz gibi parazitlere karşı kullanılmaktadırlar. Tarımda gübrenin fazlaca kullanımı, gereğinden fazla sulama yapılması ve nesilden nesile aktarılan kültürel uygulamalar sebebiyle kırmızı örümceklerin varlığı artmış ve ayrıca maddi olarak da zarar edilmesine neden olmuştur. Akarasitler bu gibi sorunlarla da baş eden etkili bir pestisit çeşididir [11].

Benzilbenzoat 1930’da kullanılan ilk akarasit çeşididir. Şekil 1.5’de benzilbenzoatın kimyasal yapısı verilmiştir [12]. Bu akarasit çeşidi örümcekleri öldürmekte kullanılmasının yanı sıra savaş yıllarında da uyuzun neden olduğu zararlılara karşı giysileri ilaçlamak için de kullanılmıştır. Zaman geçtikçe yapılan çalışmalar sonucunda benzilbenzoat ve fenilbenzoat türevlerinin örümcekgillerden olan akarlar üzerinde etkili olduğu da tespit edilmiştir. Fakat bu akarasitlerin bitkiler üzerindeki zehir etkisi yüzünden tarlada kullanımı uygun görülmemiştir. Bu deneyimlerin ardından seralarda zararlılara karşı kullanılan ilk akarasit 1945’de geliştirilen azobenzenidir. Şekil 1.5’de azobenzenin kimyasal yapısı verilmiştir [13].



Şekil 1.5 a) Benzilbenzoat ve b) azobenzenin kimyasal yapısı.

1.3 HERBİSİTLERİN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ

Herbisitler insanlara karşı toksik özellik göstermektedirler. Bunun sebebi ise herbisitler kullanıldıktan bir süre sonra zararlılara karşı olan etkilerini yitirdikleri için yeniden ilaçlama yapılmaktadır. Bu ilaçlama işleminin birkaç kez tekrarlanması ise üründe bir kısım herbisit kalıntılarına neden olmaktadır. Depolama, üretim, nakil ve tüketim esnasında bu herbisit kalıntıları insan sağlığını tehdit etmektedir ve insan vücudunda ağız, deri ve solunum yoluyla olmak üzere üç farklı şekilde zehirlenmeye sebep olmaktadır [14].

1.4 HERBİSİTLERİN ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ

Herbisitler çevre için de kimyasal tehdit olarak gösterilebilir. Herbisitler püskürtülerek uygulandığında bir kısmı buharlaşır ve bir kısmı ise toprak ve bitki üzerinde kalır. Havaya karıştığında ise rüzgârla taşınıp, yağmur ve kar gibi hava olayları ile yeniden yeryüzüne ulaşabilir ve böylece hedef olmayan organizma ve bitkilere ulaşarak bu türlerde kalıntı ve toksisiteye neden olur [15].

Herbisitler direkt olarak toprağa uygulansalar bile uygulamadan sonra topraktan buharlaşma yoluyla ve rüzgârın etkisiyle atmosfere gider, atmosferden sulara aktarılır ve su üzerinde toplanır. Ayrıca topraktaki herbisitler toprağın yapısını ve toprakta yaşayan zararsız canlıları da olumsuz yönde etkiler [16].

1.4.1 Gıdalarda Herbisit Kalıntısı

Gıdalarda bulunan herbisit kalıntıları, çok düşük seviyelerde olabilir. Ancak, herbisit kalıntılarının seviyesinin düşük olması bile çeşitli hastalıklara neden olabilir.

Herbisitler çeşitli yollarla gıdalara geçebilirler. Hayvanlar yemlenme esnasında, otlarda kalıntı halinde bulunan herbisitlere maruz kalabilirler. Yemlenme yoluyla otlardan vücutlarına aldıkları herbisit kalıntılarının sadece %2-10'u sağılan süt ile vücutlarından atılabilmekte ve kalan miktarı ise hayvanların vücudunda birikmektedir. Diğer yandan sütte bulunan bu herbisit kalıntıları peynir, yoğurt, tereyağı gibi konsantre besinlere işlenmesi sırasında geçerek insan sağlığı açısından tehdit oluştururlar. Bitkisel ürünlerdeki tarım ilacı kalıntılarıyla ilgili yapılan çalışmalarda bazı herbisitlerin besinlerin aromasını olumsuz etkilediği tespit edilmiştir [17].

1.4.2 Toprakta Herbisit Kalıntısı

Tarım topraklarının ve yer altı sularının kullanılan herbisitler ile kirletilmesi önemli bir çevre sorunudur. Topraklar üzerinde biriken bu tarım ilaçlarının miktarlarındaki artış, bu konuda yapılan çalışmaları önemli kılmaktadır.

Tarım toprakları içerisindeki organik bileşiklerin kimyasal varvasyonu karmaşık mekanizmalarla gerçekleşmektedir. Bunlar adsorpsiyon, buharlaşma, biyolojik ve kimyasal yıkım mekanizmaları olabilir [18].

1.4.3 Sularda Herbisit Kalıntısı

Herbisitler sulu ortama girdikleri zaman içme sularının kaynağını oluşturan yer altı ve yüzey sularının niteliğini devamlı düşürürler. Su kaynaklarında herbisit bakımından en yüksek konsantrasyon seviyeleri bahar mevsiminde karlar eridiğinde elde edilmiştir.

Herbisitler sucul ortamda bulduklarında farklı proseslerin etkisinde kalırlar. Fiziksel (seyrelme, tortu, birikme), kimyasal (oksitleme, hidroliz) ve biyokimyasal (biyolojik bozunma, biyolojik taşınma, biyolojik birikme) olan bu prosesler daha fazla toksisiteye sahip yeni maddelerin oluşmasına neden olur [19].

1.5 HERBİSİTLERİN ZARARLI ETKİLERİNİ AZALTMAK İÇİN YAPILMASI GEREKENLER

Herbisitlerin zararlı etkilerini azaltmak için, ürünlere herbisit uygulama aralığı yeteri kadar uzun olmalı ve buna tüketicilerin uyması gerekmektedir. Ürünlerin işleme süresince herbisit ihtiyacını azaltıcı yönde çalışmalar yapılmalıdır. Ekosistem için daha az toksik olan herbisitler kullanılmalıdır ve kalıcı kirliliğe sebep olan herbisitler tercih edilmemeli, hatta yasaklanmalıdır. İlaçlama yapan çalışanlar eğitilmeli, özel kıyafetler ve maskeler kullanılmalıdır. Herbisitlerin hazırlanması veya uygulanması sırasında herhangi bir şey tüketilmemelidir. Aşırı dozda herbisit kullanımından kaçınılmalıdır. Havadan yapılan ilaçlamada hava koşulları dikkate alınmalıdır. İlaçlama sonrası kullanılan ekipmanlar yok edilmelidir [20].

1.6 HERBİSİTLERE KARŞI DİRENÇ OLUŞUMU

Herbisitlere karşı bazı böcekler zamanla direnç kazanabilirler. Bu direnç, zararlıların ve hastalık faktörlerinin önceden başarıyla uygulanan herbisit aynısı dozundan artık etkilenmemesidir. Herbisitlerin yaygınlaşmasının sonucunda zararlıların adaptasyon göstermesi ve bu herbisitlere karşı dayanıklılık kazanımlarına neden olur. Dayanıklılık kazanan zararlılar ise bu dirençlerini döllere aktarabilir ve bu da genetik kökenliliğe sebep olabilir. Herbisitlere karşı gelişen bu direnci yok etmek için uygulanması gereken dozun artırılması gerekmektedir. Bu da maliyetin artmasına, ürün veriminin azalmasına, ekosistemde ise kalıntı miktarının ve kirliliğinin artmasına neden olmaktadır [21].

1.7 KİMYASAL ANALİZ ÖNCESİ KULLANILAN ÖRNEK HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

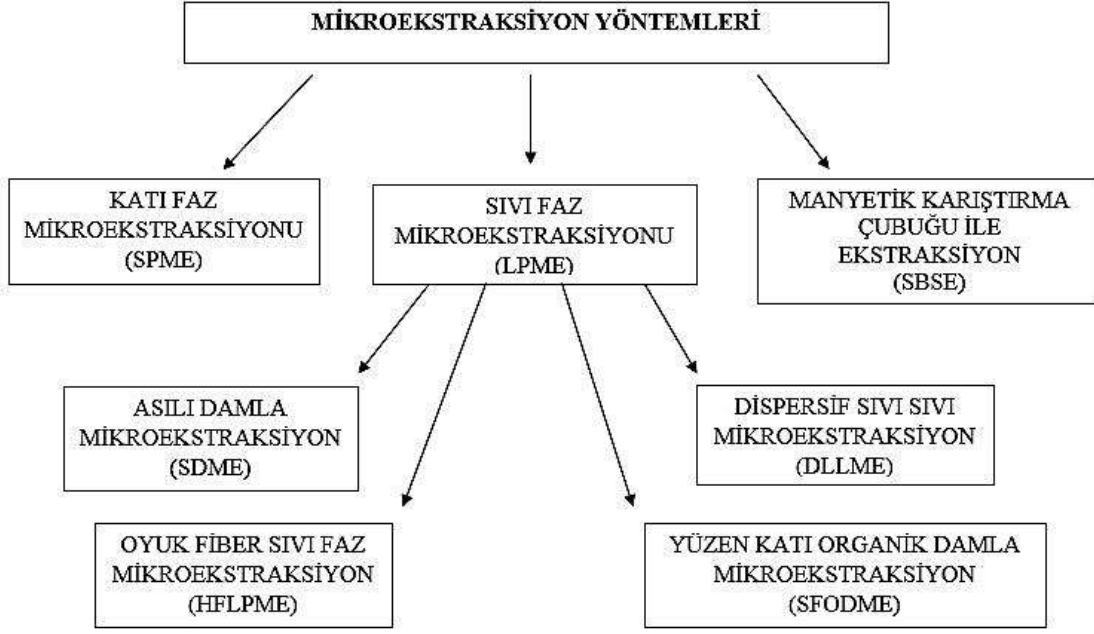
Günümüzde enstrümental analiz yöntemlerindeki önemli teknolojik ilerlemelere rağmen, bazı kompleks matrislerdeki (çevre, gıda ve biyolojik örnekler) hedef analitler için enstrümental analiz öncesinde mutlaka bir örnek hazırlama basamağına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu anlamda örnek hazırlama basamağı, analitlerin matris ortamından izole edilmesi, temizlenmesi, konsantre edilmesi ve enstrümental sistem ile uyumlu hale getirilmesi için önemli bir adımdır.

Enstrümental analiz öncesi örnek hazırlama yöntemi çoğu zaman zor, pahalı ve uzun süren bir işlemdir. Yıllardır en sık kullanılan örnek hazırlama yöntemleri sıvı-sıvı ekstraksiyon ve katı-faz ekstraksiyon (SPE) yöntemleri olmuştur. Bu yöntemler genel olarak klasik ekstraksiyon yöntemleri olarak bilinmektedir. Fazla miktarda çözücü harcanması, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, polar analitler için düşük verimler elde edilmesi ve ekstraksiyon sonrası uçurma basamağına ihtiyaç duyulması sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin dezavantajları arasındadır [22].

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine alternatif olarak geliştirilen SPE tekniğinde analiz edilecek olan sulu numune, içinde 100-500 mg adsorbent madde bulunan tek kullanımlık kolondan geçirilmektedir. Daha sonra adsorbent üzerine tutunan analitler, uygun bir organik çözücü ile geri alınarak analiz edilmektedir. Bu yöntemin uygulanmasında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta analitlerin bazı fizikokimyasal özelliklerine göre uygun adsorbentin ve çözücünün seçilmesidir. En çok kullanılan adsorbentler alkil bağlı silikalar, çapraz bağlı kopolimerler ve karbon esaslı adsorbentlerdir. SPE tekniğinde sıvı-sıvı ekstraksiyonuna kıyasla daha az çözücü harcanmakta ve yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilebilmektedir. Ancak SPE kolonunun koşullandırılması, numunenin kolondan geçirilmesi ve analitlerin kolondan geri kazanılması gibi farklı basamaklar içerdiğinden SPE tekniği zaman alıcı bir yöntemdir. Ayrıca ticari olarak temin edilen SPE kolonlarının maliyeti de oldukça yüksektir [23].

1.8 MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ

Son yıllarda zamandan tasarruf sağlayan, otomasyona uygun, ekonomik, çözücüsüz veya az miktarda çözücü gerektiren ve çevre dostu olan örnek hazırlama yöntemlerine ilgi giderek artmaktadır. Mikrolitre seviyede ekstraksiyon çözücünün kullanıldığı bu yöntemler genel olarak mikroekstraksiyon yöntemleri olarak adlandırılmaktadır [24]. Mikroekstraksiyon yöntemlerinin genel olarak gruplandırılması Şekil 1.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6 Mikroekstraksiyon yöntemlerinin sınıflandırılması.

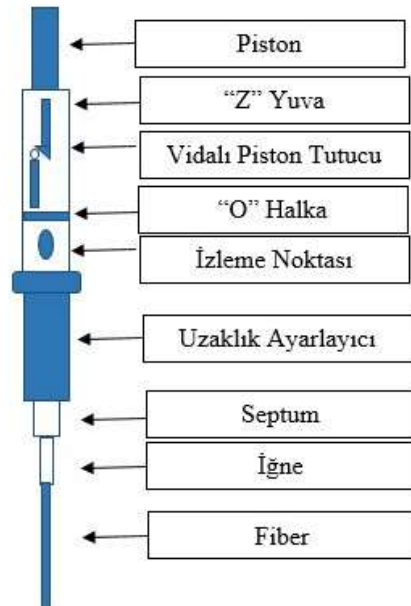
1.8.1 Katı Faz Mikroekstraksiyonu (SPME)

Katı-faz mikroekstraksiyon (SPME), 1990 yılında Pawliszyn ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [25]. Bu teknikte hava veya su ortamındaki analitler ergimiş silika üzerine adsorban madde kaplanmış bir fiber yardımıyla ekstrakte edilmektedir. Fiber malzemesi olarak genellikle polidimetilsiloksan (PDMS), poliakrilat (PA), gözenekli aktif karbon (karboksen) ve polietilen glikol (PEG) kullanılmaktadır [26]. Şekil 1.7’de SPME enjektörü verilmiştir. Ergimiş silika üzerine adsorban kaplanmasıyla elde edilen fiber, SPME enjektörünün içine yerleştirilmiş vaziyettedir. SPME enjektörü analiz edilecek örnek çözeltisine yerleştirildikten sonra piston aşağı doğru itirilerek fiberin iğne ucundan çıkması sağlanmaktadır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra fiber tekrar geri çekilerek enjektör numune ortamından uzaklaştırılmaktadır. Ardından fibere tutunmuş halde bulunan analitlerin desorpsiyonu bir organik çözücü ile veya çözücü olmadan termal desorpsiyon işlemi ile yapılmaktadır [27].

SPME tekniği, doğrudan daldırma ekstraksiyon, tepe boşluklu ekstraksiyon ve membran korumalı ekstraksiyon olmak üzere üç farklı şekilde uygulanmaktadır. Doğrudan daldırma yönteminde fiber sıvı örneğin içerisine daldırılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Tepe boşluklu analizde ise fiber numune ile doğrudan temas halinde değildir. Buhar fazındaki

analitler, difüzyon veya doğal hava akımı yolu ile fibere ulaşmaktadır. Bu yöntemde fiber, numunede bulunan yüksek molekül ağırlıklı ve uçucu olmayan safsızlıkların zararlı etkilerinden korunmaktadır. Membran korumalı yöntem ise genellikle çok kirli numunelerde fiberin zarar görmesini engellemek için kullanılmaktadır. Membran korumalı yöntem, çok düşük uçuculuklara sahip analitlerin belirlenmesinde tepe boşluklu yöntemle göre daha avantajlıdır. Ayrıca analitlere göre uygun membranın seçilmesi yöntemle ilave seçicilik kazandırmaktadır. Membran korumalı yöntemde analitlerin membrandan geçerek fibere ulaşması gerektiğinden ekstraksiyon hızı diğer uygulamalara göre daha yavaştır [27].

SPME tekniği hızlı, basit ve çözücü gerektirmeyen bir yöntemdir ve gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografisi (LC) ve kapiler elektroforez (CE) teknikleri ile uyumludur. Yaygın kullanımına rağmen SPME tekniğinin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Fiberlerin kırılması, kaplamasının sıyrılması, organik çözücü ile temas ettiğinde kararsız olmaları ve şişmeleri, iğnesinin eğilmesi ve pahalı olması yöntemin dezavantajları arasında sayılabilir [28].



Şekil 1.7 Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü.

1.8.2 Sıvı-Faz Mikroekstraksiyonu (LPME)

Sıvı-faz mikroekstraksiyon (LPME) yöntemleri, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyondan farklı olarak mikrolitre hacimlerde çözücü gerektiren yöntemlerdir. Sıvı-faz mikroekstraksiyon tekniği genel olarak aşağıdaki şekillerde uygulanmaktadır [29];

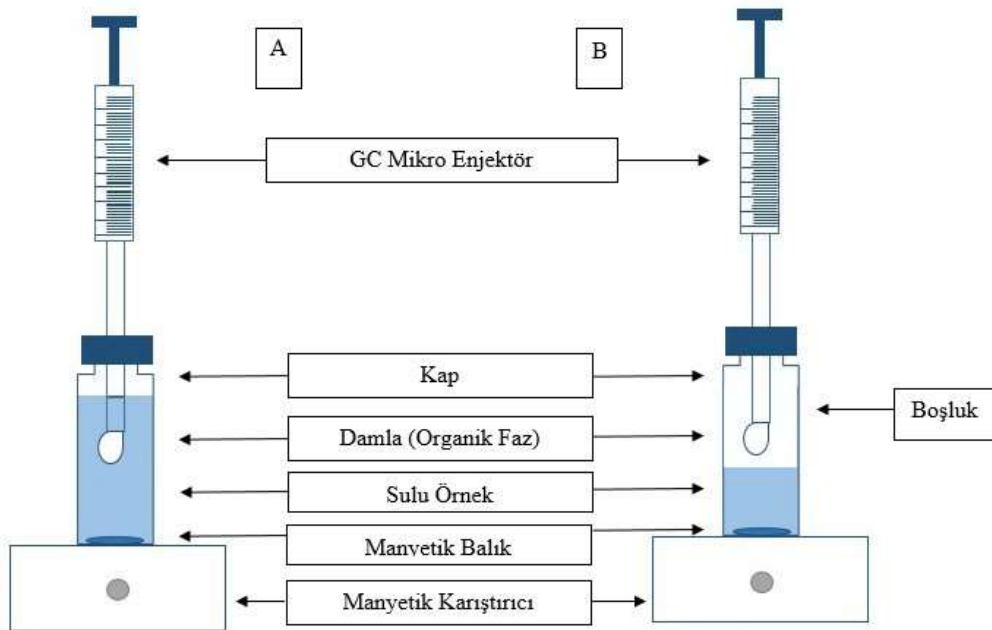
- Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)
- Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)
- Oyuk Fiber Sıvı-Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME)
- Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

1.8.2.1 Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)

Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME) yönteminde, sıvı örnek ile karışmayan ekstraksiyon çözücü damlası (1-10 μL) iğne ucunda asılı durur. Belirli bir süre gerçekleştirilen ekstraksiyon sonrasında maddeler sulu örnekten pasif difüzyon ile asılı duran damla içerisine alınır ve ardından GC, LC veya CE ile analiz edilir. Şekil 1.8’de SDME sistemi verilmiştir. Kompleks donanım gerektirilmemesi, maliyetinin hesaplı ve uygulamasının basit olması, çözücü kullanımının çok düşük olması SDME yönteminin avantajlarıdır. Çözücü damla yüzeyinin sınırlı oluşu, damlanın iğne ucunda kararsız oluşu ve ekstraksiyon hızının yavaş oluşu ise yöntemin bazı dezavantajlarıdır [30].

Asılı damla mikroekstraksiyon yöntemi farklı şekillerde uygulanabilmektedir. Bunlar;

1. Doğrudan daldırma-asılı damla mikroekstraksiyon (DI-SDME)
2. Tepe boşluklu-asılı damla mikroekstraksiyon (HS-SDME)

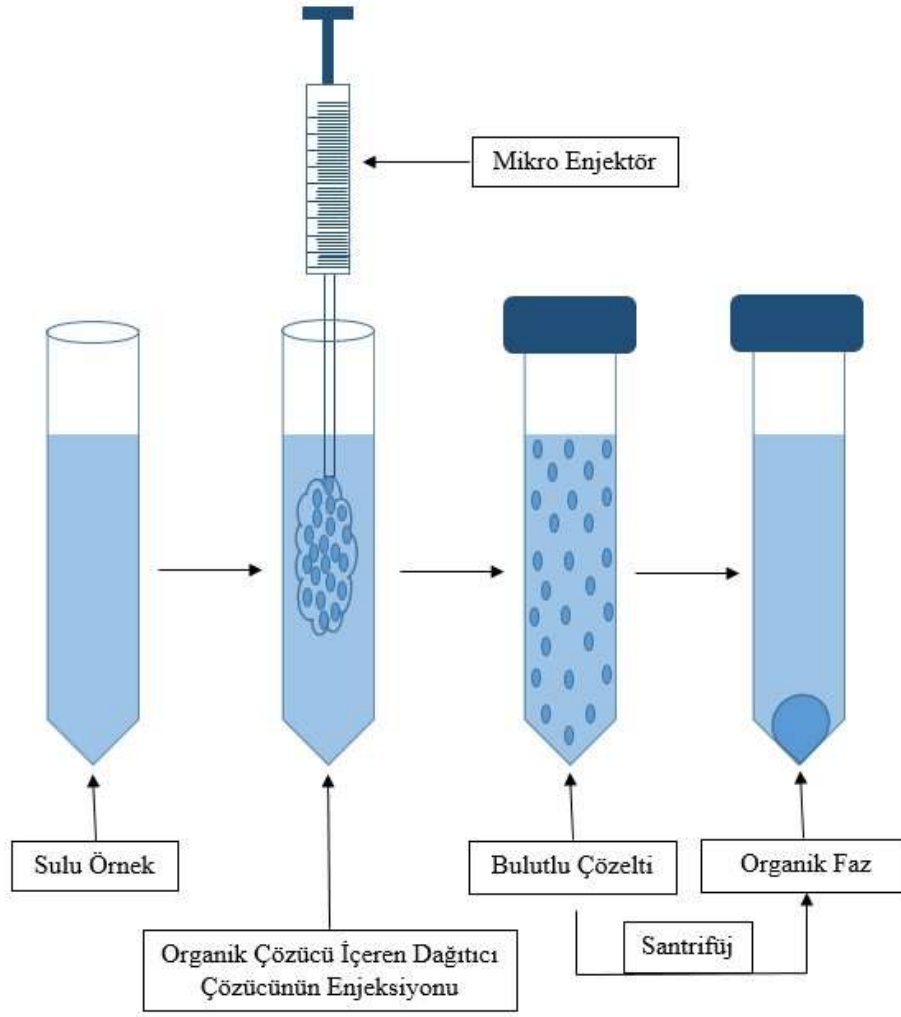


(A: Doğrudan Daldırma, DI-SDME; B: Tepe Boşluklu, HS-SDME)

Şekil 1.8 Asılı damla mikroekstraksiyon sistemi.

1.8.2.2 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME) ilk olarak Rezaee ve arkadaşları tarafından 2006 yılında geliştirilmiştir [31]. Oldukça basit ve hızlı bir teknik olmasından dolayı daha sonraki yıllarda geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Bu mikroekstraksiyon tekniğinde birkaç mikrolitre yüksek yoğunluğa sahip bir organik çözücü ile bir dispersif çözücü aynı anda sulu ortama ilave edilmekte ve çok küçük organik çözücü damlacıklarının meydana gelmesi ve sulu çözelti içerisinde dağılması sağlanmaktadır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak genellikle klorobenzen, kloroform ve karbon disülfür gibi organik çözücüler kullanılırken, dispersif çözücüsü olarak ise metanol, aseton ve asetonitril gibi hem suyla hem de organik çözücüyle yüksek karışılabilirliğine sahip çözücüler kullanılmaktadır. Organik çözücü ile dispersif çözücünün aynı anda ve hızlı bir şekilde sulu ortama ilave edilmesiyle bulanık bir çözelti meydana gelmekte ve bu çözelti içerisinde çok geniş yüzey alanına sahip organik çözücü damlacıkları ile sulu çözücüden ekstrakte edilecek maddelerin maksimum teması gerçekleşmektedir. Ardından bulanık çözelti santrifüj edilerek ekstraksiyon çözücüsü sulu çözücülerden ayrılmakta ve kromatografik analizi yapılabilmektedir. Yöntem oldukça basit, hızlı ve ekonomik bir yöntemdir. Bu nedenle yöntem bu güne kadar değişik ortamlardan çok sayıda organik maddenin ekstraksiyonunda başarıyla uygulanmıştır [32]. DLLME tekniğinin uygulama basamakları Şekil 1.9'da verilmiştir.

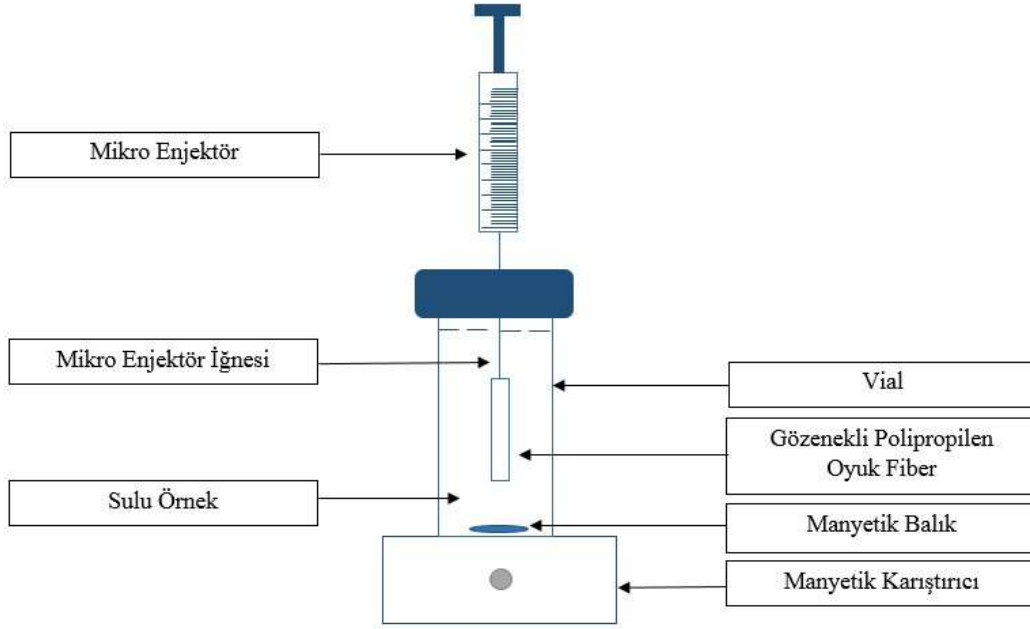


Şekil 1.9 Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminin aşamaları.

1.8.2.3 Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME)

Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) tekniği 1999 yılında Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından geliştirilmiştir [33]. Yöntemde sulu çözeltilerde bulunan hedef maddeler, gözenekli polipropilen oyuk fiberin duvarına emdirilen organik çözücünün yardımı ile fiberin içinde bulunan alıcı faza ekstrakte edilir. Deney mekanizmasındaki oyuk fiber, çubuk şeklinde bir ucu kapalı öteki ucu mikro enjektöre geçirilmiş veya iki ucu da mikro enjektör ile irtibatlı “U” şekline getirilerek kullanılır. Fiber amaçlı kullanılmak üzere genellikle polipropilen oyuk fiber tercih edilir. Öncelikle fiberin gözenekleri toluen veya oktanol gibi düşük polariteli organik çözücü içinde 20 saniye kadar bekletilerek kapiler etki ile doldurulur. Daha sonra fiberin gözeneklerine doldurulan organik çözücü fiber duvarlarında ince bir film tabakası oluşturularak fiber içindeki alıcı fazın verici faz ile etkileşmesini engellemiş olur. Fiber, içerisine alıcı faz çekilmiş mikro enjektörün ucuna yerleştirilir. Akabinde alıcı faz,

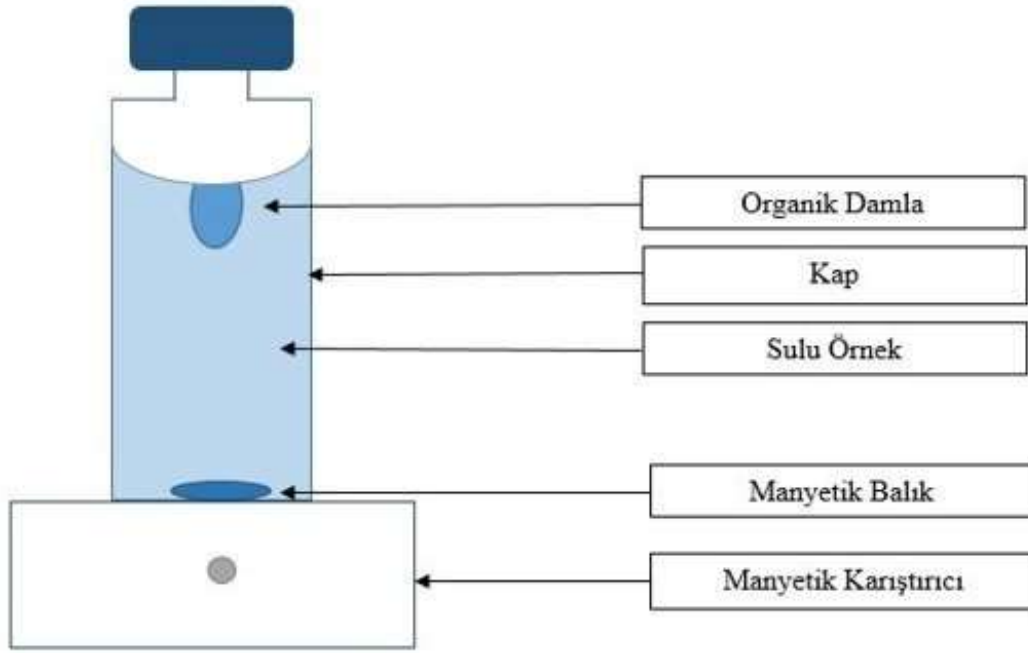
mikro enjektörden fibere enjekte edilerek doldurulur ve söz konusu olan maddelerin analiz edilmesi için sulu örnek çözeltisine daldırılır. Söz konusu olan maddeler fiberin içerisine hapsolan alıcı faza ekstrakte edilir. Sonrasında alıcı fazda bulunan maddeler direkt olarak LC, GC veya CE ile analiz edilir. Şekil 1.10’da HF-LPME sistemi verilmiştir [34].



Şekil 1.10 Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) sistemi.

1.8.2.4 Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

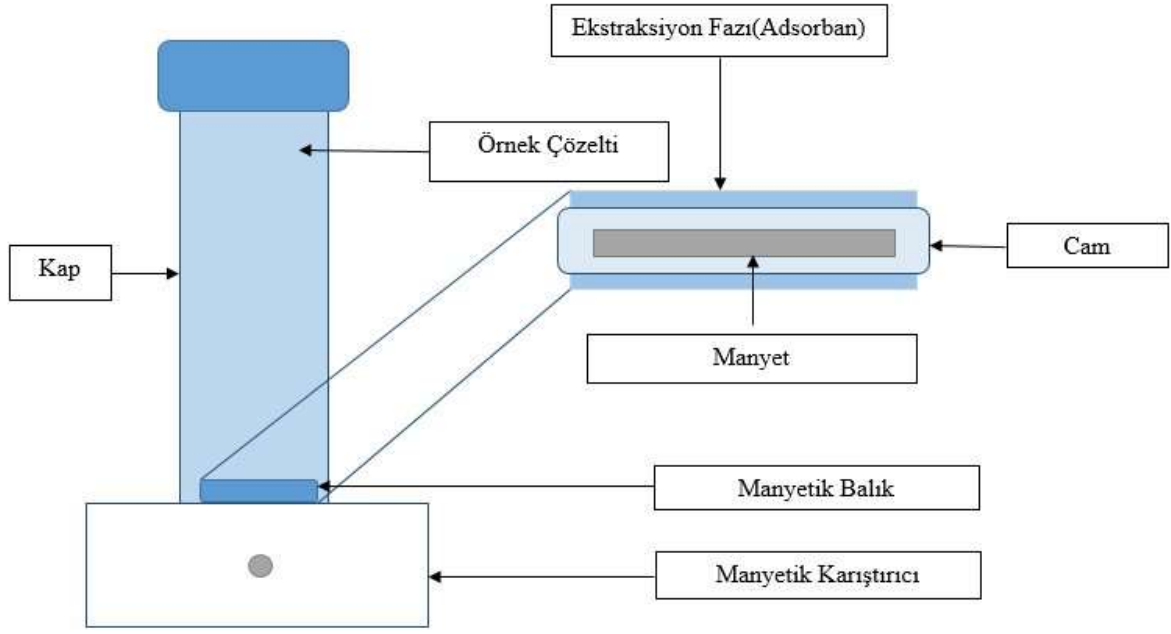
Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) tekniği, katılaştırılmış organik damlanın yüzmesi esasına dayanır. 2007 senesinde Khalili-Zanjani ve ekibi tarafından geliştirilmiş sıvı-faz mikroekstraksiyon tekniğidir [35]. Yoğunluğu düşük ve uygun erime noktasına sahip olan organik çözücünün kullanılması sebebi ile organik mikro damlayı tutan mikro şırınga iğnesi veya oyuk fiber gibi özel tutuculara ihtiyaç yoktur. SFODME tekniğinde genellikle oda sıcaklığına yakın erime noktasına (10-30 °C) sahip undekanol, 1-dodekanol, 2-dodekanol ve n-hekzadekan gibi çözücüler kullanılmaktadır. Çözücü damlası düşük yoğunluğa sahip olduğundan sulu çözeltinin yüzeyinde yüzer vaziyette bulunur ve bu şekilde belli bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi uygulanır. Ardından ekstraksiyon kabı bir buz banyosuna konur ve çözücü damlasının katılaşması sağlanır. Katılaştıran organik damla bir spatül yardımıyla bir başka kaba transfer edilir ve oda sıcaklığında yeniden erimesi sağlanır. Ardından analitleri içeren organik damlanın analizi uygun bir enstrümental yöntemle yapılır [29]. Şekil 1.11’de SFODME sistemi verilmiştir.



Şekil 1.11 Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) sistemi.

1.8.3 Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Ekstraksiyon (SBSE)

Manyetik karıştırma çubuğu ekstraksiyon (SBSE) tekniği 1999 senesinde Baltusen ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [36]. Bu ekstraksiyon yöntemi cam üzerine polidimetilsiloksan (PDMS) kaplanmış manyetik karıştırıcının ekstraksiyon ortamına bırakılması ile uygulanır. Kullanılan manyetik çubuk yaklaşık 1,5 cm uzunluğa ve 0,5 cm çapa sahiptir. SBSE tekniğinde numune içerisinde bulunan analitler karıştırma amacıyla kullanılan manyetik çubuk üstünde bulunan PDMS ile adsorbe edilmektedir. Ekstraksiyon işleminin ardından manyetik çubuk üzerindeki analitler GC’de termal desorpsiyon cihazında buharlaştırma ile tayin edilebilmektedir. Ayrıca manyetik çubuk metanol veya asetonytril gibi çözücüler kullanılarak sonikasyon yöntemiyle önce ekstrakste edilip ardından GC, LC veya CE ile analiz edilebilmektedir. Bu teknik genellikle sulu ortamlardaki apolar ve yarı polar bileşiklerin analizi için uygulanmaktadır. Manyetik çubuğun direkt olarak gaz kromatografisi enjeksiyon kısmında desorbe edilememesi ve özel olarak tasarlanmış termal desorpsiyon cihazına ihtiyaç duyulması, tam otomasyona uygun olmayışı yöntemin dezavantajlarıdır. Şekil 1.12’de SBSE sistemi verilmiştir [37].



Şekil 1.12 Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon (SBSE) sistemi.

1.9 MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİNDE KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER

Sıvı-faz mikroekstraksiyon yöntemlerinde uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçilmesi önemlidir. Ekstraksiyon çözücüsünün sudaki çözünürlüğünün düşük olması, analitler için yüksek ekstraksiyon kabiliyetine sahip olması ve iyi kromatografik performans göstermesi istenen özelliklerden bazılarıdır. Klorobenzen, kloroform, karbontetraklorür ve tetrakloroetilen gibi bazı klorlu hidrokarbonlar yüksek yoğunluklarından dolayı DLLME tekniğinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Ekstraksiyon çözücüsünün yüksek yoğunluğa sahip olması DLLME tekniğinde avantaj sağlamaktadır. Ekstraksiyon sonrasında santrifüj işlemiyle birlikte yüksek yoğunluğa sahip çözücü dibi konik olan tüpün alt kısmında toplanmakta ve ardından çözücü mikroenjektör yardımıyla sulu fazdan ayrılarak analiz edilmektedir [38].

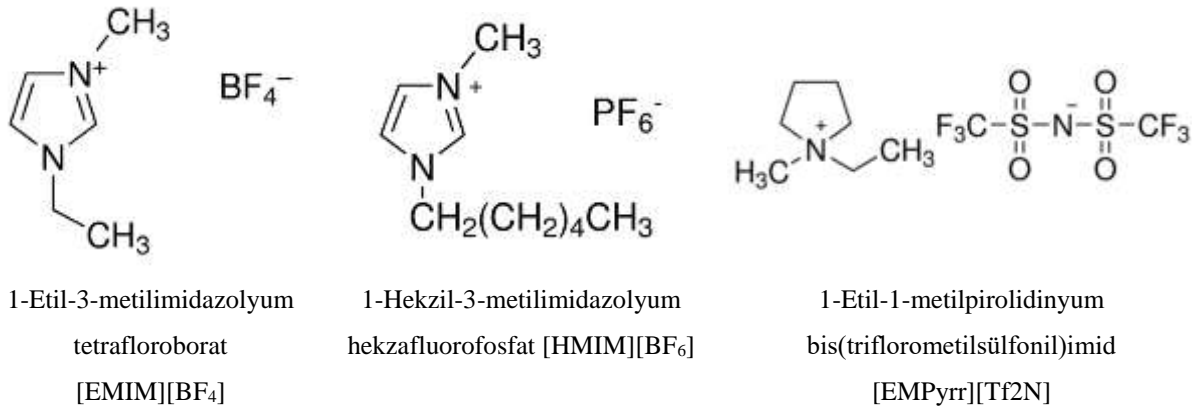
Mikroekstraksiyon yöntemlerinde klorlu organik çözücülere kıyasla daha çevre dostu olmalarından dolayı bazı alkanoller de yaygın olarak kullanılmaktadır. 1- Oktanol, 1-dekanol, 1-undekanol, 1-dodekanol ve 2-dodekanol bu alkanollere örnek olarak verilebilir. Bu çözücüler sudan daha düşük yoğunluğa sahiptir ve ekstraksiyon sonrası ekstraksiyon kabının yüzeyinde ince bir tabaka halinde toplanmaktadır. Bu şekilde ince çözücü tabakasının mikroenjektör ile çekilerek sulu fazdan ayrılması oldukça zordur. Bu nedenle düşük

yoğunluğa sahip alkanollerin kullanıldığı yöntemlerde özel tasarlanmış ekstraksiyon kaplarına ihtiyaç duyulmaktadır [39].

Mikroekstraksiyon yöntemlerinde geleneksel organik çözücülerden başka, toksik özellikleri daha düşük ve daha çevre dostu yeni tasarlanan bazı çözücüler de yaygın kullanılmaya başlanmıştır. Bu geleneksel olmayan çözücüler arasında iyonik sıvılar, derin ötektik çözücüler ve supramoleküler çözücüler sayılabilir [40].

1.9.1 İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar, organik bir katyon ve organik ya da inorganik bir anyondan oluşan ve normal atmosfer basıncında 100 °C'den daha düşük erime noktasına sahip olan tuzlardır. Oda sıcaklığında sıvı olan iyonik sıvılar ise genel olarak “oda sıcaklığı iyonik sıvıları (RTIL)” olarak adlandırılırlar ve bu tuzların erime noktaları 25 °C'nin altındadır. İyonik sıvıların yapısında, genellikle imidazolyum, pirolidinyum, piridinyum, amonyum veya fosfonyum gibi hacimli organik katyonlar ve tetrafloroborat, hekzaflorofosfat ve bromür gibi anyonlar bulunmaktadır [41]. Seçilmiş bazı iyonik sıvıların kimyasal yapıları Şekil 1.13’de verilmiştir.



Şekil 1.13 Bazı iyonik sıvıların kimyasal yapıları

İyonik sıvılar, iyi termal kararlılık, farklı çözücülerle karışabilirlik, ayarlanabilir viskozite, yüksek iletkenlik, oda sıcaklığında ihmal edilebilir buhar basıncı ve yanmazlık gibi benzersiz özellikleri nedeniyle birçok alanda (organik sentez, elektrokimya, ekstraksiyon, kataliz ve polimerizasyon gibi) klasik organik çözücülere alternatif olarak kabul edilmektedirler [42]. İyonik sıvıların suyla karışmıyor olmaları ve birçok organik ve inorganik maddeyi

çözebilmeleri, özellikle sıvı-faz mikroekstraksiyon yöntemlerinde yaygın olarak tercih edilmelerine neden olmaktadır.

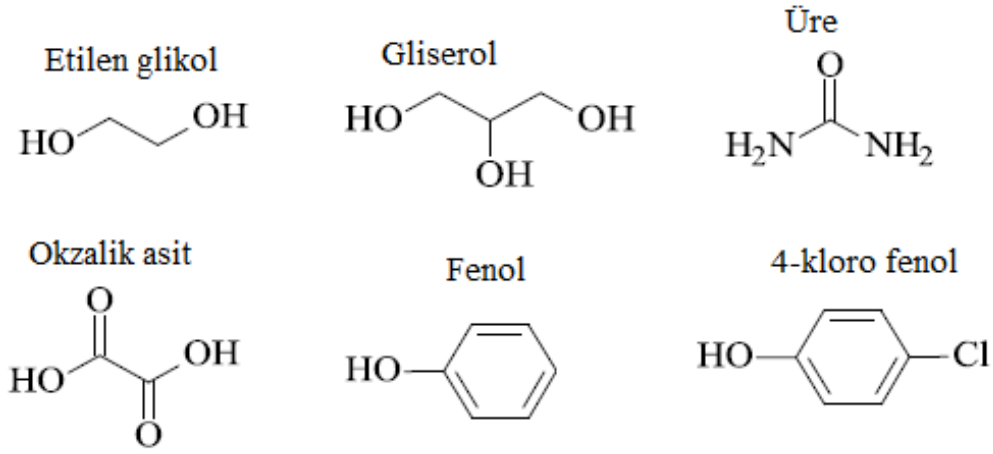
İyonik sıvıların kullanıldığı en ilginç mikroekstraksiyon yöntemlerinden bir tanesi Zhou ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [43]. Bu yöntemde sulu çözeltideki bazı pestisitlerin mikroekstraksiyonunda çözücü olarak 1-hekzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat kullanılmıştır. Yöntemde, pestisitleri içeren 10 mL'lik sulu çözeltiliye 45 µL iyonik sıvı ilave edilmiş ve çözelti su banyosunda 70 °C ye kadar ısıtılmıştır. Bu işlem iyonik sıvının sulu çözelti içerisinde tamamen çözünmesini sağlamış ve bu sayede çözücü ile analitler arasındaki etkileşim maksimum oranda gerçekleşmiştir. Ardından çözelti buz banyosuna konulduğunda çözünen iyonik sıvının çözünürlüğünün azalmasıyla birlikte bulanık bir çözelti meydana gelmiştir. Santrifüj işlemiyle birlikte faz ayrımı sağlanmış ve iyonik sıvı sulu fazdan mikroenjektör yardımıyla ayrılarak analiz edilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde, model bileşikler olarak seçilen bazı pestisitler için yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir.

Yakın zamanlarda SDME, DLLME ve HF-LPME gibi sıvı-faz mikroekstraksiyon yöntemlerinde iyonik sıvıların kullanıldığı birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde klorobenzenler [44], klorofenoller [45], sülfonamidler [46], aromatik aminler [47] ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar [48] gibi daha birçok organik maddenin ekstraksiyonunda iyonik sıvılar başarıyla uygulanmıştır.

1.9.2 Derin Ötektik Çözücüler

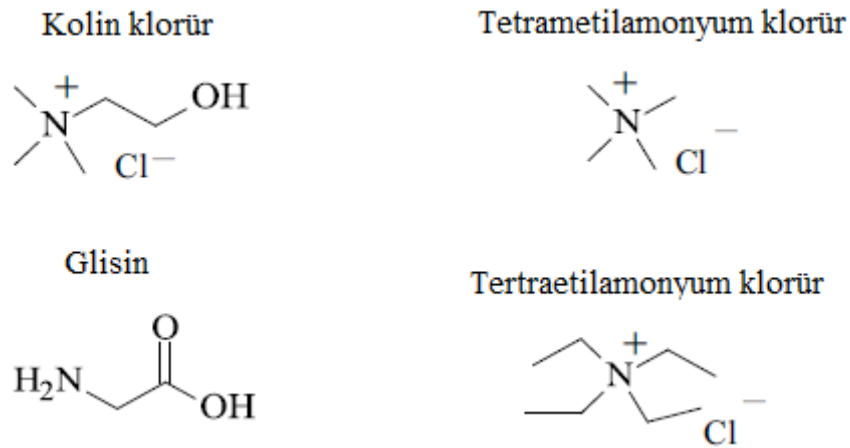
Yakın zamanda derin ötektik çözücülerin (DES) klasik çözücülere kıyasla çevreci, ekonomik ve kullanışlı olmaları nedeniyle bu çözücülerin kullanıldığı mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgi artmıştır.

DES'ler, kuaternize amonyum tuzları ile aminler ve karboksilli asitler gibi hidrojen bağı donörlerinin karışımından meydana gelmektedir. DES'ler iki katının ötektik bir karışım oluşturarak, kendini oluşturan bileşenlerden çok daha düşük erime noktasına sahip bir sıvı oluşturmasıyla meydana gelmektedir. Erime noktası düşmesine hidrojen bağları neden olmaktadır. DES'lerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan hidrojen bağı donörleri etilen glikol, gliserol, üre, okzalik asit, fenol ve 4-kloro fenoldür. Şekil 1.14'de söz konusu olan hidrojen bağı donörlerinin kimyasal yapıları verilmiştir. [49].

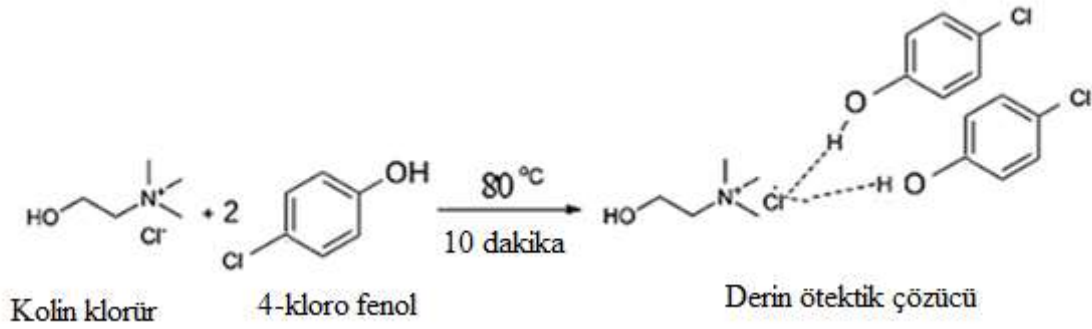


Şekil 1.14 DES'lerin hazırlanmasında yaygın kullanılan hidrojen bağı donörleri.

DES'lerin hazırlanmasında yaygın kullanılan hidrojen bağı akseptörleri ise kolin klorür, tetrametilamonyum klorür, glisin, tetraetilamonyum klorürdür [50]. Şekil 1.15'de söz konusu hidrojen bağı akseptörlerinin yapısı ve Şekil 1.16'da DES'lerin sentez mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.15 DES'lerin hazırlanmasında yaygın kullanılan hidrojen bağı akseptörleri.



Şekil 1.16 DES'lerin sentez mekanizması.

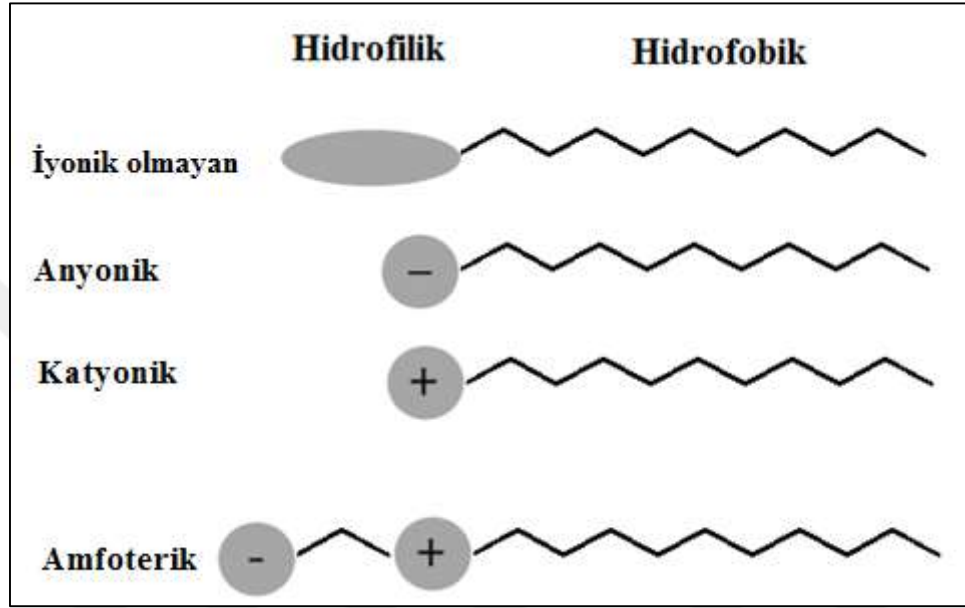
DES'ler bir çok avantajları nedeniyle ekstraksiyon amaçlı olarak tercih edilmektedirler. Özellikle polariteleri yüksek olduğundan klasik çözücülerde çözünmeyen pek çok organik ve inorganik maddeyi çözebilme özelliğine sahiptirler. Bunun yanında DES'ler toksik olmayan bileşenler içerdiklerinden yeşil çözücüler olarak sınıflandırılmaktadır. Ayrıca ucuz olduklarından endüstriyel uygulamalarda da tercih edilmektedirler. Suyla ve belirli organik çözücülerle karışıyor olmaları da avantaj sağlamaktadır. Son yıllarda farklı ortamlardaki organik maddelerin mikroekstraksiyon esaslı analizlerinde DES'ler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Genel olarak DES esaslı mikroekstraksiyon yöntemlerinde, sulu çözeltiye suda karışabilir DES eklendikten sonra homojen bir çözelti meydana gelmektedir. Ardından homojen çözeltiye faz ayrımını sağlayan bir ajan (genellikle tetrahidrofuran) ilave edilmektedir ve DES'in sulu faz içerisinde çok küçük damlacıklar halinde meydana gelmesi sağlanmaktadır. Bu aşamada hedef analitler ve DES arasında maksimum temas sağlanmaktadır. Ardından santrifüjleme işlemiyle faz ayrımı gerçekleştirildikten sonra analitleri içeren DES fazının kromatografik analizi yapılmaktadır. Son yıllarda farklı matrislerdeki bir çok organik maddenin (fenolik bileşikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, pestisitler) belirlenmesinde DES esaslı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir [51].

1.10 YÜZEY AKTİF MADDE ESASLI EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ

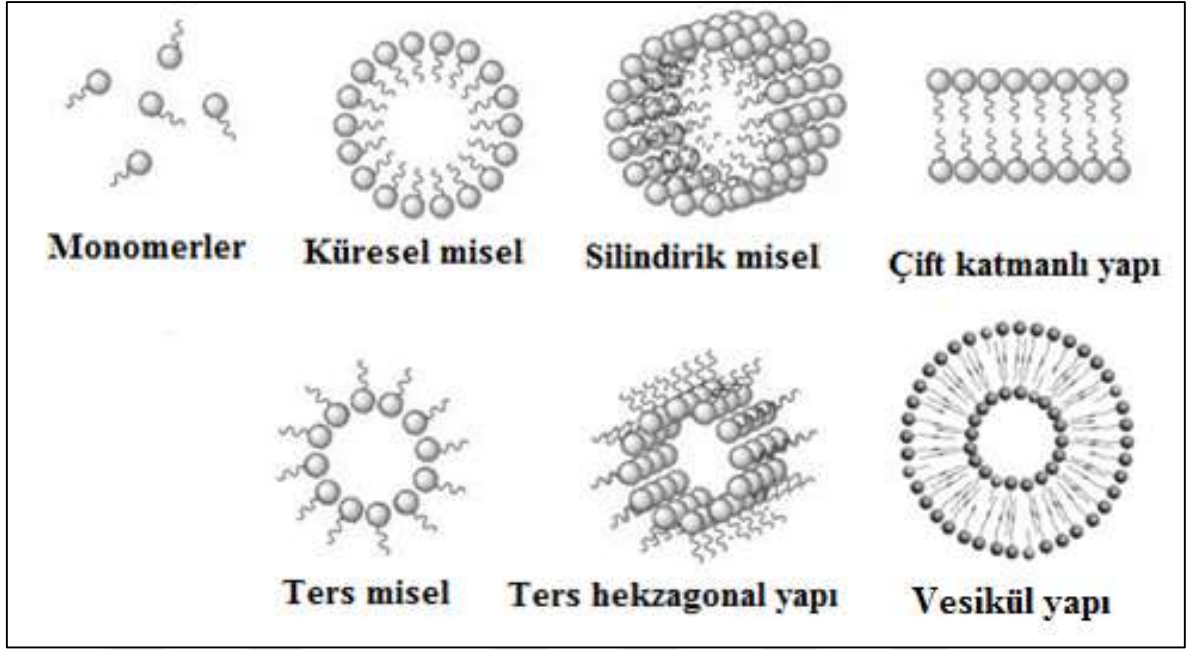
Yüzey aktif maddeler, iki sıvı arasındaki, bir gaz ve bir sıvı arasında veya bir sıvı ve bir katı arasında yüzey gerilimini azaltan bileşiklerdir. Hidrofilik bir uç ve hidrofobik bir kuyruktan oluşan amfifilik yapıdaki moleküller olarak da tanımlanmaktadır. Çok değişik endüstriyel

uygulamalarda emülsiyon oluşturma, ıslatma, dağıtma, köpük oluşturma veya köpük önleme ajanı olarak kullanılmaktadırlar [52]. Yüzey aktif maddeler, sahip oldukları hidrofil grubunun iyonik yüküne bağlı olarak iyonik olmayan, anyonik, katyonik ve amfoterik olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadırlar. Yüzey aktif maddelerin kimyasal yapılarına göre gruplandırılması Şekil 1.17’de verilmiştir.



Şekil 1.17 Yüzey aktif maddelerin kimyasal yapılarına gruplandırılması.

Sulu ortamda çözülmüş olan yüzey aktif maddeler, kuyruk kısımları içeride, hidrofilik baş kısımları suya doğru yüzeyde olacak şekilde misel adı verilen kümeler meydana getirirler. Misel oluşumu belli bir yüzey aktif madde derişiminden sonra meydana gelmektedir. Bu şekilde misel oluşumunun başladığı derişim kritik misel konsantrasyonu (CMC) olarak adlandırılmaktadır [53]. Misellerin genellikle küresel yapıda olduğu kabul edilir. Ancak bazı durumlarda küresellikten sapmalar meydana gelmekte ve kümeleşmeler silindirik, tek veya çift katmanlı şekillerde olabilmektedir. Misel oluşum mekanizması ve oluşan misellerin geometrik şekilleri Şekil 1.18’de verilmiştir. Genel olarak misel oluşumunu etkileyen faktörler sıcaklık, pH, elektrolit, yüzey aktif madde derişimi ve molekül yapısıdır. Polar olmayan bir organik çözücü varlığında ise kuyruk kısımların dışa doğru ve uç kısımların ise içe doğru yönelmesiyle ters miseller oluşur ve bu yapıların içi sulu mikro havuz içerir. Misel oluşumu sırasında amfifilik monomerlerin kümelenmesine elektrostatik, hidrofobik ve hidrojen bağları gibi kovalent olmayan bazı zayıf etkileşimlerin neden olduğu düşünülmektedir [54].



Şekil 1.18 Misel oluşum mekanizması ve bazı misellerin geometrik şekilleri.

1.10.1 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

Misel yapıların farklı polaritelerdeki hedef analitlerle etkileşebilecek çoklu etkileşim bölgelerine sahip olmaları, ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılmalarında önemli bir avantaj sağlamaktadır. Misel yapıların kullanıldığı bilinen en iyi yöntem bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) yöntemidir. İlk olarak 1976 yılında Watanabe ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [55]. CPE tekniğinde, hedef analitleri içeren sulu çözeltiye uygun yüzey aktif madde (genellikle iyonik olmayan veya amfoterik) belli konsantrasyonda olacak şekilde ilave edilir ve bu esnada hedef analitler, meydana gelen misel yapılar içerisinde hapsedilir. Ardından çözeltinin sıcaklığının bulutlanma noktası sıcaklığının üzerine çıkarılmasıyla iki fazlı bulanık bir çözelti elde edilmektedir. Çözeltinin santrifüj edilmesinin ardından analitleri içeren yüzey aktif maddece zengin faz, sulu fazdan ayrılmakta ve uygun bir spektrofotometrik veya kromatografik yöntemle analiz edilmektedir [54].

Bulutlanma noktası prosesi tersinirdir, yani ısıtmayla birlikte elde edilen iki fazlı bulanık çözelti soğutulduğunda tekrar homojen hale gelmektedir. Bulutlanma noktası sıcaklığının üzerinde meydana gelen faz oluşumunun mekanizması tam olarak açıklanabilmiş değildir ve bu konuda tartışmalar sürmektedir. Bu konudaki yaygın görüş, sıcaklığın artmasıyla birlikte amfifil monomerlerinin polar uçlarının hidrasyonunda azalma meydana gelmekte ve buna

bağlı olarak da misel birimleri arasındaki itme kuvvetleri azalmaktadır. Misel birimleri arasındaki etkileşimin düşük sıcaklıklarda itme şeklinde olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise çekme kuvvetlerine dönüştüğü varsayılmaktadır. Dolayısıyla bulutlanma noktası sıcaklığının üzerinde misellerin kümelenmesinde keskin bir artış olmakta ve iki fazlı bulanık bir çözelti meydana gelmektedir. Başlangıçta metal iyonlarının zenginleştirilmesi amacı ile kullanılan bulutlanma noktası ekstraksiyon tekniği, daha sonraki yıllarda birçok organik kirleticinin tayininde de yaygın olarak uygulanmıştır.

Yaygın uygulama alanı olmasına rağmen CPE tekniğinin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. İyonik yüzey aktif maddelerin kullanıldığı durumlarda bulutlanma noktası faz ayrımı çözeltinin ısıtılmasıyla oluşmamaktadır. Ayrıca CPE tekniğinde kullanılan yüzey aktif maddeler iyonik olmadığından meydana gelen misellerin iyonik bileşiklerle etkileşimleri zayıftır ve bu bileşikler için düşük ekstraksiyon verimleri elde edilmektedir. Bunların dışında CPE tekniğinin sıcaklığa duyarlı analitlerin ekstraksiyonunda kullanılabilirliği sınırlıdır. Bu sınırlama oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda bulutlanma noktası sıcaklığına sahip yüzey aktif maddelerin tercih edilmesiyle kısmen aşılmaktadır. Kullanılan yüzey aktif maddelerin aromatik karakterli olması durumunda ise kromatografik analiz sırasında istenmeyen piklerle karşılaşılabilir. CPE tekniğinde amfoterik (zwitter-iyonik) yüzey aktif maddelerin kullanılması durumunda ise yukarıda bahsedilen bazı sınırlamalar ortadan kalkmaktadır. Ancak bu tür yüzey aktif maddelerin ticari olarak bulunabilirliği azdır.

Yakın geçmişte yapılan bazı modifikasyonlarla birlikte iyonik yapı analitler için CPE tekniğinin ekstraksiyon verimliliği artırılmıştır. CPE tekniğinde katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin birlikte kullanımı özellikle polar organik maddelerin daha yüksek verimle ekstraksiyonunu sağlamaktadır. Örneğin setil trimetil amonyum bromür gibi katyonik bir yüzey aktif madde ekstraksiyon sırasında polar olan analit molekülleriyle iyon-çifti meydana getirmekte ve bu iyon çiftinin Triton X-114 gibi iyonik olmayan yüzey aktif madde miselleriyle etkileşimi daha yüksek verimle gerçekleşmektedir [56].

1.10.2 Supramoleküler Çözücü (SUPRAS) Esaslı Ekstraksiyon Yöntemleri

CPE tekniğinde iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin kullanılması durumunda sıcaklığın artırılması ile bulutlanma noktası faz ayrımının sağlanamaması araştırmacıların yeni arayışlara girmesine neden olmuştur. Yakın geçmişte iyonik yüzey aktif maddelerin de kullanıldığı

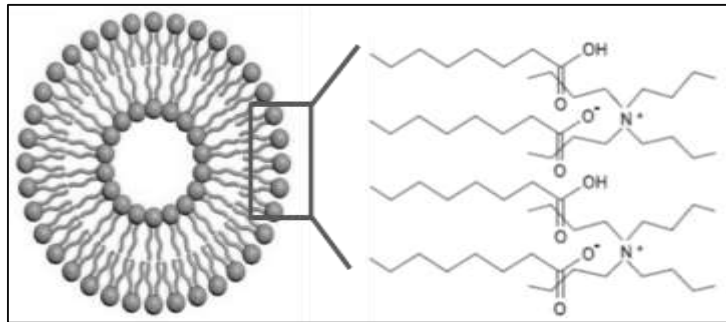
teknikler geliştirilmiş ve bu tekniklerde koaservasyon adı verilen faz ayrımı pH değişimi, tuz veya organik çözücü ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Her ne kadar bulutlanma noktası ve koaservasyon olarak bilinen faz ayrımı mekanizmaları birbirlerine benzeseler de bazı noktalarda birbirlerinden ayrılırlar. Bulutlanma noktası tekniğinde iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılmakta ve faz ayrımı sıcaklığın artırılması ile sağlanmaktadır. Koaservasyon tekniğinde ise genellikle iyonik yüzey aktif maddeler kullanılmakta ve faz ayrımı diğer faktörlerin (asit, tuz veya organik çözücü ilavesi) etkisiyle gerçekleşmektedir [54].

Yakın geçmişte koaservasyon faz ayrımı ile elde edilen yüzey aktif maddece zengin faz supramoleküler çözücü (SUPRAS) fazı olarak adlandırılmaya başlanmıştır. SUPRAS'lar, amfifillerin kendiliğinden sıralı bir birleşme prosesi ile meydana getirdiği nano yapılı sıvılardır. İlk aşamada sulu çözeltide amfifiller üç boyutlu normal misel, ters misel veya vesikül yapıları meydana getirmektedir. İkinci aşamada ise çözeltiye uygulanan bazı özel şartlar (asit, tuz veya organik çözücü ilavesi) misellerin daha büyük supramoleküler kümeler meydana getirmesini sağlamakta ve koaservasyon adı verilen SIV1-SIV1 faz ayrımı gerçekleşmektedir [57].

Anyonik yüzey aktif maddelerin kullanıldığı bazı tekniklerde koaservasyon faz ayrımı asit ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. Alkil sülfat, sülfonat ve sülfosüksinatların kullanıldığı tekniklerde ortama ilave edilen asit, iyonik grupların protonlanmasına ve yüzey aktif maddenin iyonik karakterinin ortadan kalkmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla faz ayrımı bulutlanma noktası tekniğindekiyle benzer şekilde normal oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Söz konusu teknik ile çevre örneklerindeki farklı polariteye sahip organik maddelerin (polisiklik aromatik hidrokarbonlar, progesteron, vitamin E gibi) yüksek verimle ekstraksiyonu gerçekleştirilebilmiştir [58].

Alkiltrimetil amonyum tuzları gibi katyonik yüzey aktif maddelerinin kullanıldığı bir çalışmada ise, yüzey aktif maddenin polar grubu ile analitler arasında oluşan π -kayton etkileşimleri sayesinde su örneklerindeki klorofenoller için yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. Ortama eklenen tuz, sulu fazda yüzey aktif maddenin çözünürlüğünü büyük ölçüde düşürmekte ve bu sayede misel bakımından zengin faz meydana gelmektedir. Ancak faz ayrımı için yüksek tuz konsantrasyonuna (400 g/L NaCl) ihtiyaç duyulması yöntemin analitik uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. [59].

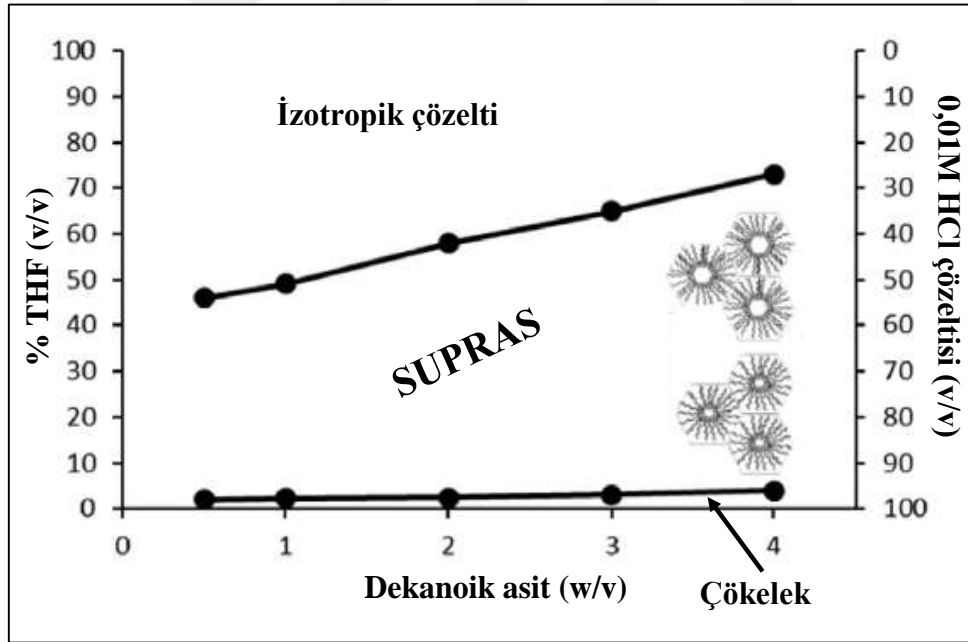
Sulu ortamda alkil karboksilli asitlerin protonlu ($R-COOH$) ve protonuz ($R-COO^-$) hallerinin birlikte bulunduğu çözeltilerde ise vesikül yapılar meydana gelmektedir ve faz ayrımı tetrabutil amonyum katyonu ile (Bu_4N^+) ile sağlanmaktadır. Vesikül yapıları SUPRAS'lar, sulu çözelti içerisinde alkil karboksilli asit (karbon sayısı 7'den fazla) ve tetrabutil amonyum hidroksit (Bu_4NOH) 2:1 mol oranında karıştırılmasıyla kendiliğinden ve hızlı bir proses sayesinde meydana gelirler. Hidroksit iyonlarının alkil karboksilli asit moleküllerinin yarısını nötralleştirme sonucunda vesikül yapıları meydana gelmekte ve Bu_4N^+ iyonları sayesinde ise karboksilat grupları arasındaki itme kuvvetlerinin azalmasıyla birlikte faz ayrımı gerçekleşmektedir. Oktanoik asit ve Bu_4NOH ile oluşturulan vesikül yapıları Şekil 1.19'da verilmiştir [60]. Vesikül yapıları içerisindeki polar bölgelerin protonlu ve protonuz karboksil gruplarını ve amonyum gruplarını birlikte içermesi, analit molekülleriyle farklı türden etkileşimlerin (elektrostatik, π -katyon, hidrojen bağı gibi) kurulmasını sağlamaktadır. Bu etkileşimlere ilave olarak hidrokarbon zincirleri ile analitler arasında hidrofobik etkileşimler de meydana gelmektedir. Dolayısıyla vesikül yapıları içeren SUPRAS'ların kullanıldığı analiz yöntemlerinde hem polar hem de apolar analit molekülleri için yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilmektedir. Vesikül yapılarının oluşabilmesinde sulu çözeltinin pH'sı özel önem arz etmektedir. Genellikle kullanılan alkil karboksilli asidin pKa değerine yakın pH'larda vesiküller meydana gelmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda alkil karboksilli asidin çözünürlüğünün azalmasına bağlı olarak çökelek oluşmakta ve kuvvetli bazik çözeltilerde ise alkil karboksilatın çözünürlüğünün artmasıyla birlikte vesikül yapıları meydana gelmemektedir [61].



Şekil 1.19 Oktanoik asit ve tetrabutil amonyum tuzundan meydana gelen vesikül yapısı [60].

Alkil karboksilli asitler (C_8-C_{16}) bazı protik (etilen glikol, metanol, etanol, propanol) ve aprotik (tetrahidrofuran, N,N-dimetilforamit, asetonitril, aseton, dioksan) çözücüler içerisinde ters miseller oluştururlar. Böyle bir çözeltilere belli oranda su ilave edilmesi ters misellerin daha büyük kümeler oluşturmasına neden olmakta ve bu sayede de koaservasyon faz ayrımı

gerçekleşmektedir. Bahsi geçen çözücüler içerisinde alkil karboksilli asitleri en fazla çözme kabiliyetine sahip olan tetrahidrofuran (THF) analitik uygulamalar için en uygundur. THF içerisinde çözünen alkil karboksilli asitler ters miselleri oluştururlar ve bu ters miseller THF molekülleri tarafından sarılır. Çözeltiye su ilave edilmesiyle THF moleküllerinin miselleri sarması olayında kısmen azalma ve misel-misel etkileşimlerinde ise artma meydana gelir. Bu sayede misellerin kümeleşmesiyle birlikte faz ayrımı gerçekleşir ve misel bakımından zengin faz (SUPRAS) elde edilir [62]. SUPRAS oluşumu sadece protonlanmış alkil karboksilli asit molekülleri içeren çözeltilerde meydana geldiğinden çözeltiye ilave edilen suyun asidik özellikte ($\text{pH} < 4$) olması gerekmektedir. Örnek olarak dekanolik asit/THF/su üçlü karışımının faz diyagramı Şekil 1.20’de verilmiştir [63]. THF yüzdesi çok düşük olduğunda alkil karboksilli asit çözünmemekte ve çökelek meydana getirmektedir. THF yüzdesinin çok yüksek olduğu durumlarda ise faz ayrım gerçekleşmemekte ve izotropik çözelti elde edilmektedir. SUPRAS oluşumu ise Şekil 1.20’de gösterilen kalın iki çizgi arasında kalan bölgede meydana gelmektedir.



Şekil 1.20 Dekanoik asit/THF/su üçlü karışımı için faz diyagramı [63].

Elde edilen SUPRAS fazının hacmi sentezi sırasında kullanılan alkil karboksilli asidin miktarı ve THF yüzdesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genel olarak SUPRAS fazının hacmi Eşitlik 1.1 kullanılarak hesaplanmaktadır [57]. SUPRAS fazının hacmi alkil karboksilli asidin miktarının artmasıyla lineer olarak, THF yüzdesinin artmasıyla da üstel olarak artmaktadır.

$$y = a \times 1,035e^{0,04731 \times b} \quad (1.1)$$

y = SUPRAS fazının hacmi (μL)

a = Alkil karboksilli asit miktarı (mg)

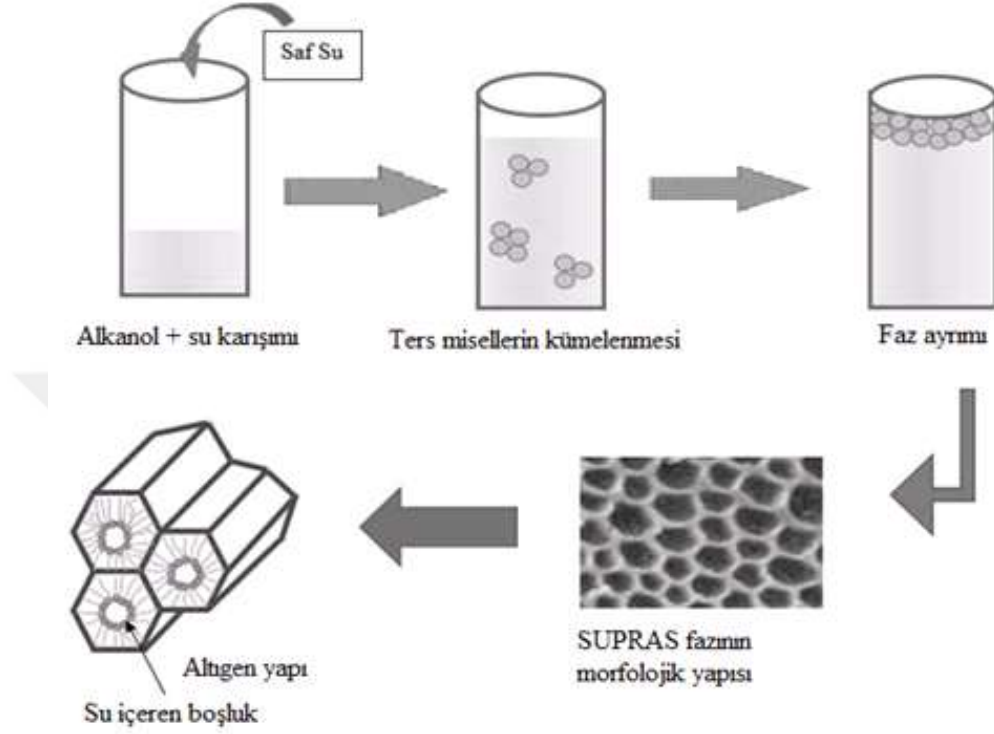
b = THF yüzdesi (v/v)

Sentez aşamasında alkil karboksilli asit miktarının sabit tutulup THF yüzdesinin artırılması, SUPRAS fazındaki ters misellerin iç kısımlarında bulunan sulu boşlukların boyutlarının artmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla THF yüzdesinin artırılması aynı zamanda ters misellerin de boyutlarını artırmaktadır.

Genel olarak SUPRAS fazının yüksek konsantrasyonlarda alkil karboksilli asit ($\sim 0,2 - 0,8 \mu\text{g/mL}$) içermesi ve bu karboksilli asitlerin oluşturduğu ters misellerin hedef analitlerle hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler yapabilmesi, SUPRAS'ların ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılmalarında önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca sentez aşamasında kullanılan THF/su oranının değiştirilmesiyle ters misel yapı içerisindeki sulu boşlukların boyutlarının ayarlanabiliyor olması SUPRAS'lara sınırlı erişim materyali olma özelliği kazandırmaktadır. Bu sayede ekstraksiyon sırasında düşük molekül kütleli analitler etkileşim yaparak SUPRAS fazına transfer olabilirken, ortamda bulunan diğer bazı makromoleküller (proteinler, fosfolipitler ve polisakkaritler gibi) etkileşim yapamadıklarından dışarıda kalmaktadırlar. Bu durum SUPRAS esaslı analiz yöntemlerine seçicilik kazandırmaktadır [63].

Alkil karboksilli asitler gibi, alkanoller ($C_7 - C_{14}$) de THF ve su karışımında kendiliğinden bir birleşme prosesi ile SUPRAS'ları meydana getirmektedirler. Alkanol esaslı SUPRAS'ların oluşumları Şekil 1.21'de verilmiştir [64]. Alkanol içeren THF fazına su ilave edilmesi ters misellerin kendiliğinden birleşmesine ve alkanol bakımından zengin bir fazın meydana gelmesine neden olmaktadır. Alkanol bakımından zengin olan fazın yoğunluğu, alkanol içeriği düşük olan fazın yoğunluğundan hafifçe düşüktür ve bu sayede de faz ayrımı gerçekleşmektedir. Yapılan mikroskobik analizler, SUPRAS fazında ters misellerin altıgen şeklinde düzenlendiğini ortaya koymaktadır. Misellerin iç kısımları su içeren boşluklar içermekte, dış kısımları ise THF molekülleri ile sarılmış vaziyettedir. Sentez aşamasında THF/su oranının artırılması altıgen yapı içerisinde bulunan sulu boşlukların genişlemesine ve bu da misel birimlerinin boyutlarının artmasına neden olmaktadır. THF'in %10, %20, %30, %40,

%50 ve %60 oranlarında artırılmasıyla dekanolün meydana getirdiği misel birimlerinin boyutlarında sırasıyla ~1–5, ~5–20, ~20–40, ~40–60, ~60–100 ve ~100–200 µm olacak şekilde artış meydana gelmektedir. Ayrıca THF'ın %10'dan %60'a çıkarılması altıgen yapı içerisinde bulunan sulu boşlukların boyutlarını da ~0,05 µm'den 0,5 µm'ye genişletmektedir [65].



Şekil 1.21 Alkanol esaslı supramoleküler çözücülerin oluşum şeması [64].

SUPRAS fazının hacmi sentezi sırasında kullanılan alkanolün miktarı ve THF yüzdesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genel olarak alkanol esaslı SUPRAS fazının hacmi Eşitlik 1.2 kullanılarak hesaplanmaktadır [64]. SUPRAS fazının hacmi alkanol miktarının artmasıyla lineer olarak, THF yüzdesinin artmasıyla da üstel olarak artmaktadır.

$$y = a \times [0,17 + e^{0,0389 \times b}] \quad (1.2)$$

y = SUPRAS fazının hacmi (µL)

a = Alkanol miktarı (mg)

b = THF yüzdesi (v/v)

Alkanollerden oluşan SUPRAS'lar, benzersiz yapı özelliklerinden dolayı analitik süreçlerde olağanüstü uygulamalar geliştirmek için mükemmel fırsatlar sunmaktadır. Alkanol esaslı

SUPRAS'lar polar ve apolar karakterli analitlerle farklı etkileşimler (hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler) meydana getirebilmektedir. Ayrıca THF/su oranının değiştirilmesiyle ters misel yapı içerisindeki sulu boşlukların boyutlarının ayarlanabiliyor olması alkanol esaslı SUPRAS'lara sınırlı erişim materyali olma özelliği kazandırmaktadır. Bu sayede ekstraksiyon sırasında düşük molekül kütleli analitler etkileşim yaparak SUPRAS fazına transfer olabilirken, yüksek kütleli bazı makromoleküller etkileşim yapamadıklarından dışarıda kalmaktadırlar. Bunların dışında alkanoller suda iyonlaşmadıklarından, alkanol esaslı SUPRAS'lar çok geniş bir pH aralığında elde edilebilmektedir. Dolayısıyla alkil karboksilli asit ve vesikül esaslı yöntemlerin aksine, alkanol esaslı yöntemlerde pH'nın bir sınırlaması bulunmamaktadır [65].

1.11 LİTERATÜRDEKİ BAZI SUPRAS ESASLI ANALİZ YÖNTEMLERİ

SUPRAS'lar farklı polaritedeki hedef analitlerle etkileşebilecek çoklu etkileşim bölgelerine sahip olduklarından dolayı geçmişten günümüze çok değişik ortamlardaki birçok organik ve inorganik maddenin ekstraksiyonunda başarıyla uygulanmıştır. Bu yöntemlerden bazıları Çizelge 1.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.2 Literatürdeki bazı SUPRAS esaslı analiz yöntemleri.

Matriks	Analit	Tayin yöntemi	Örnek miktarı (mg)	SUPRAS Sentezi	SUPRAS hacmi (µL)	Ekstraksiyon süresi (dakika)	LOD (µg/kg)	Ref.
Gıda	Kurkuminler	LC-FL	200	Dekanoik asit + THF + su	600	15	2,5 – 11,2	[66]
Toprak	Herbisitler (mekoprop ve diklorprop)	LC-MS/MS	800	Dodekanoik asit + THF + su	600	5	0,03	[67]
Gıda	Bisfenoller	LC-FL	200	Tetradekanol + THF + su	600	10	0,9 – 3,5	[68]
Yosun	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	LC-FL	200	Dekanoik asit + THF + su	200	5	0,04 – 0,24	[63]
Sediment	Endokrin bozucular	LC-MS/MS	300	Dekanol + THF + su	400	10	0,03 – 0,4	[64]
Baharatlar	Oraktotoksin A	LC-FL	200	Dekanoik asit + THF + su	400	10	1,2	[69]
Balıklar	Anti-inflamatuar ilaçlar	LC-MS/MS	200	Dekanoik asit + THF + su	340	10	0,5 – 1,0	[70]
Tahıllar	Fusarium toksinleri	LC-MS/MS	300	Oleik asit + THF + su	600	15	15	[71]

LC-FL: Sıvı kromatografisi-floresans dedektörü

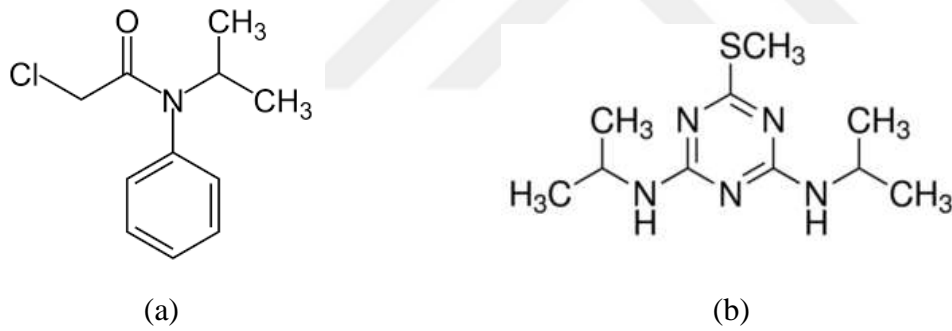
LC-MS/MS: Sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi

LOD: Algılama limiti

1.12 ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Günümüzde tarımsal faaliyetlerin verimliliğini artırmak için çok sayıda farklı kimyasal yapılara sahip herbisitlerin kullanıldığı bilinmektedir. Bu tür herbisitlerin canlılarda toksik, mutajenik ve endokrin bozucu etkilerinin olduğu bilinmektedir. Tarım topraklarına uygulanmasının ardından herbisitler, uzun yarılanma ömürleri ve sudaki yüksek çözünürlüklerinden dolayı çeşitli yollarla çevre sularına ve hatta içme sularına karışmaktadırlar. Dolayısıyla çevre ve insan sağlığının korunması amacıyla söz konusu herbisitlerin çevre örneklerinde izlenmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, toprak örneklerdeki bazı herbisitlerin SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yöntemiyle analizlerinde kullanılabilir kolay uygulanabilen, seçici, hızlı, ekonomik bir analitik yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla farklı fonksiyonel gruplara sahip propaklor (amid grubu) ve prometrin (triazin grubu) model herbisitler olarak seçilmiştir. Seçilen herbisitlerin kimyasal yapıları Şekil 1.22’de verilmiştir.



Şekil 1.22 a) Propaklor ve b) prometrin herbisitlerinin kimyasal yapıları

Elde edilen sonuçlar SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yönteminin ilgili herbisitlerin tayininde başarıyla uygulanabileceğini ortaya koymaktadır. Önerilen yöntemin bazı modifikasyonlarla birlikte çoklu herbisitlerin analizlerinde de uygulanabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen sonuçların, farklı fonksiyonel gruplara sahip herbisitlerin analizlerine yönelik ilerleyen zamanlarda yapılacak olan çalışmalar için yol gösterici olması beklenmektedir. Bu tür metot geliştirme çalışmalarının yapılması çevre ve insan sağlığının korunması bakımından son derece önemlidir.



BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar ile standart maddeler analitik safliktadır. Prometrin (\geq % 99,2), propaklor (\geq % 99,8), asetonitril (ACN, \geq % 99,9), 1-undekanol (\geq % 99,9) Sigma-Aldrich'den, 1-dekanol (\geq % 99), 1-oktanol (\geq %99) ve tetrahidrofuran (\geq % 99) Merck'den temin edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemlerinde İso Lab markalı, tabanı konik, 1,5 mL hacim kapasiteli plastik ependorf tüpler kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında Gastight markalı 1000 μ L hacim kapasiteli mikro enjektör, Axypet markalı 100 μ L ve 1000 μ L hacim kapasiteli mikro pipet ve çeşitli cam malzemeler kullanılmıştır.

Santrifüj işlemlerinde Thermo Scientific Espresso Personal marka santrifüj cihazı, ependorf tüplerindeki çözeltileri karıştırmak için Biosan MPS-1 marka vorteks cihazı, çözücü hazırlama esnasında karıştırma işlemi için Ika C-Mag HS 7 markalı manyetik karıştırıcı, kromatografik analizlerde kullanılan mobil fazların gaz giderme işleminde zaman ayarlı Protech marka ultrasonik banyo, saf su elde etmek için Millipore Direct-Q3 UV marka ultra saf su cihazı, örnek tartım işleminde Kern Abs 220-4M marka hassas terazi, cam malzemelerin kurutulması işleminde ise Nüve markalı FN 500 model etüv kullanılmıştır.

2.2 STANDART ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Propaklor ve prometrin herbisitlerini içeren 1000 μ g/mL konsantrasyonunda stok çözelti ve bu çözeltinin seyreltilmesiyle 100 μ g/mL, 50 μ g/mL ve 10 μ g/mL konsantrasyonlarında ara stok çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında ve seyreltilmesinde çözücü olarak ACN kullanılmıştır. En uygun deney koşullarının belirlenmesinde ve kalibrasyon grafiklerinin

oluşturulmasında stok çözeltilerden seyreltmeyle hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (0,1 µg/mL, 0,25 µg/mL, 0,5 µg/mL, 1 µg/mL, 2,5 µg/mL ve 5 µg/mL) standart çözeltiler kullanılmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler analiz edilene kadar buzdolabında (+4 °C) muhafaza edilmiştir.

2.3 TOPRAK ÖRNEKLERİNİN TOPLANMASI VE ANALİZE HAZIRLANMASI

Zonguldak il merkezinin 5 farklı örnekleme noktasından (Bahçelievler Mahallesi, Birlik Mahallesi, İncivez Mahallesi, Gelincik Sokak ve Üniversite Yerleşkesi) toprak örnekleri toplanmıştır. Örnekleme noktalarını gösteren uydu haritası Şekil 2.1’de verilmiştir. Alınan toprak örnekleri etiketlenerek kilitli plastik torbalarda geçici olarak saklanmıştır. Toplanan toprak örnekleri laboratuvar ortamında taş ve ot gibi yabancı maddelerden ayıklandıktan sonra havanda öğütülerek homojen hale getirilmiş ve cam şişeler içinde analiz edileceği güne kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.

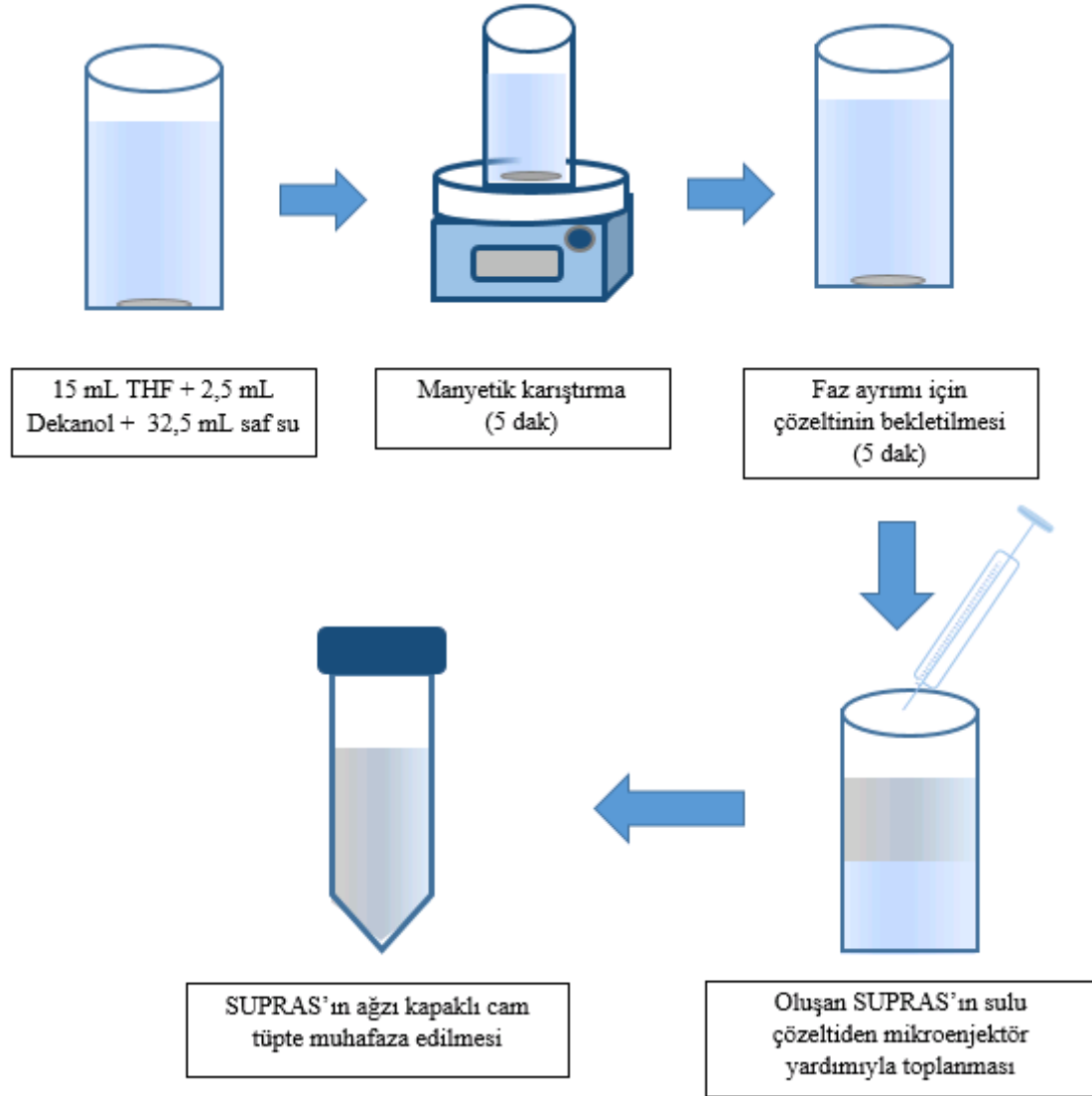


Şekil 2.1 Zonguldak il merkezindeki örnekleme noktalarını gösteren harita.

2.4 SUPRAMOLEKÜLER ÇÖZÜCÜNÜN HAZIRLANMASI

Dekanol esaslı SUPRAS’ın hazırlanması için 2,5 mL dekanol (d=0,830 g/ml) 15 mL THF içinde çözülmüş ve ardından bu çözeltilere 32,5 mL saf su ilave edilmiştir. Meydana gelen karışım 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı (800 rpm) ile karıştırılmıştır. Ardından faz ayırmasının meydana gelmesi için karışım oda sıcaklığında 5 dk bekletilmiştir. Üst kısımda

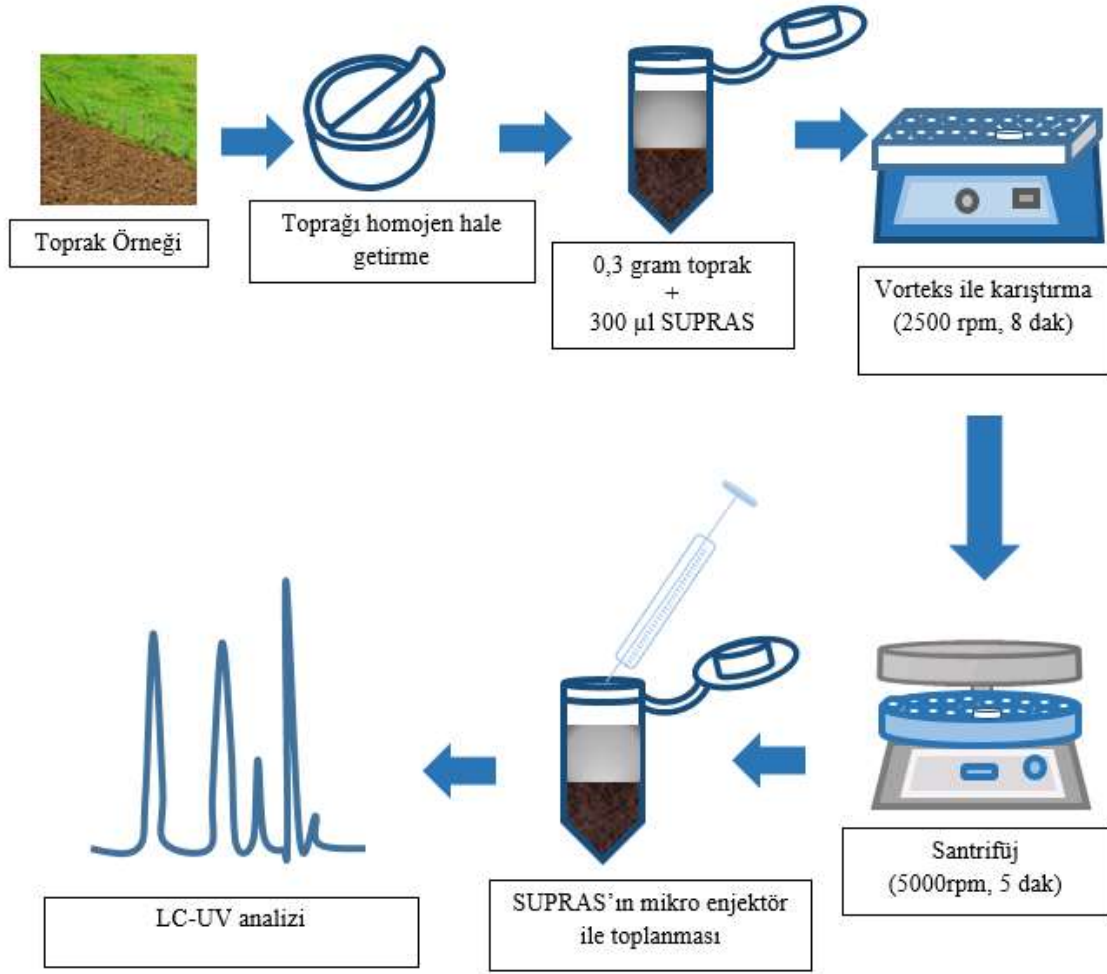
toplanan SUPRAS fazı bir mikro enjektör yardımıyla toplanmış ve ağzı kapaklı bir tüp içerisinde buzdolabında muhafaza edilmiştir. SUPRAS'ı hazırlama aşamaları şematik olarak Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 SUPRAS'ı hazırlama aşamalarının şematik gösterimi.

2.5 TOPRAK ÖRNEKLERİNİN EKSTRAKSİYONU

Homojen hale getirilmiş olan toprak örneklerinden ependorf tüpüne 0,3 gram tartılıp üzerine 300 μ L SUPRAS ilave edilerek numune vorteks cihazında 2500 rpm devirde 8 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırılan numune santrifüj cihazı ile 5000 rpm devirde 5 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminin ardından üst kısımda toplanan SUPRAS fazı bir mikro enjektör yardımıyla toplanmış ve analiz edilmiştir. Toprak örneklerine uygulanan ekstraksiyon ve analiz işlemi şematik olarak Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Toprak örneklerine uygulanan ekstraksiyon işleminin şematik gösterimi.

2.6 KROMATOĞRAFİK ANALİZ

Toprak örneklerindeki herbisitlerin kromatografik analizi UV dedektörlü sıvı kromatografisi (LC-UV) ile gerçekleştirilmiştir. Kromatografik analiz işleminde kullanılan LC-UV sistemi Şekil 2.4'de verilmiştir. LC-UV sisteminin özellikleri ve analiz şartları ise Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.4 UV dedektörlü sıvı kromatografisi (LC-UV)

Çizelge 2.1 LC-UV sisteminin özellikleri ve analiz koşulları.

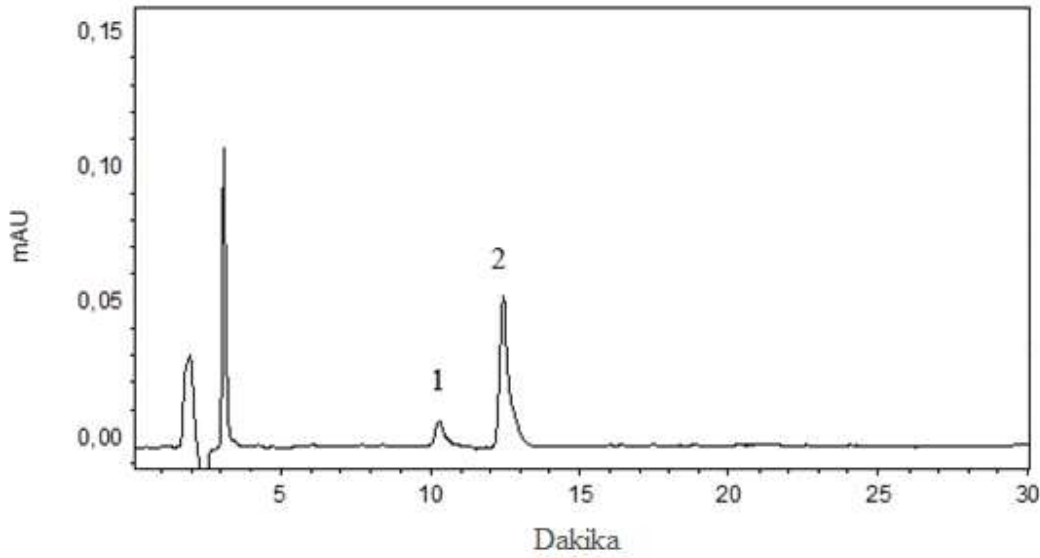
Sistem Parametreleri	Sistem Model ve Özellikleri
Enjeksiyon Sistemi	Thermo Finnigan AS 3000 Autosampler
Pompa Sistemi	Thermo Finnigan P 1000
Degazör	Thermo Finnigan SCM 1000
Dedektör	Thermo Finnigan UV 1000
Kontrol Sistemi	Thermo Finnigan SN 4000
Yazılım	ChromQuest
Kolon	Phenomenex Max-RP, 250x4,6 mm, 4µm
Hareketli Faz	500 mL Asetonitril + 500 mL Su + 500 µL Asetik asit
Akış Hızı	1 ml/dak
Basınç	1500-3000 psi
Sıcaklık	Ortam sıcaklığı
Enjeksiyon miktarı	20 µL
Dalga Boyu	240 nm

2.7 KROMATOGRFİK ANALİZ ŞARTLARI

Hareketli fazı oluşturan çözücü bileşimi, dalga boyu ve akış hızı gibi değişkenler ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en uygun analiz şartları belirlenmiştir. Yapılan

çalışmada herbisit stok çözeltisinden seyreltmeyle hazırlanan 0,5 µg/mL konsantrasyonundaki standart herbisit çözeltisi kullanılmış ve çözeltide bulunan bileşiklerin en iyi şekilde birbirlerinden ayrılmaları amaçlanmıştır. Propaklor ve prometrin için en uygun ayırım izokratik elüsyon işlemi ile elde edilmiştir. Hareketli faz 500 mL ACN, 500 mL saf su ve 0,5 mL asetik asidin karıştırılmasıyla hazırlanmış ve bu çözücü karışımı 30 dakika analiz süresi boyunca, sabit bileşimde 1 mL/dk akış hızıyla LC sisteminden geçirilmiştir. UV dalga boyu olarak 240 nm kullanılmıştır.

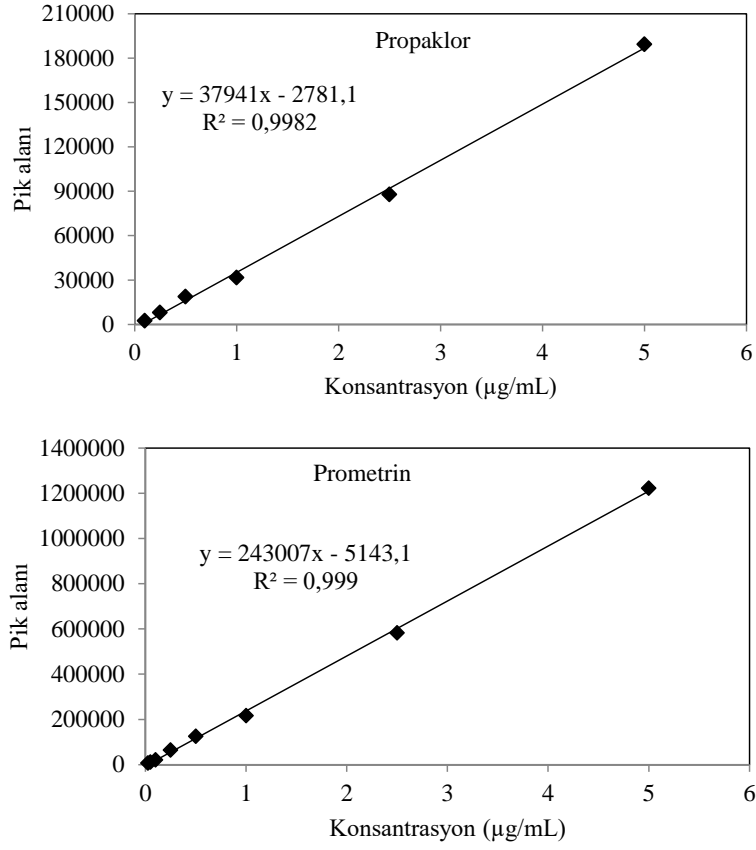
Belirlenen analiz koşullarında, standart herbisit çözeltisinin (0,5 µg/mL) analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5 Standart herbisit çözeltisinin (0,5 µg/mL) analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı (1: propaklor, 2: prometrin).

2.8 KROMATOĞRAFİK SİSTEMİN KALİBRASYONU

Herbisit stok çözeltisinden seyreltmeyle hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (0,1 µg/mL, 0,25 µg/mL, 0,5 µg/mL, 1 µg/mL, 2,5 µg/mL, 5 µg/mL) çözeltiler LC-UV ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarından elde edilen her bir bileşiğe ait pik alanı değerleri konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilerek herbisitler için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Propaklor ve prometrin için oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6 Herbisitlere ait kalibrasyon grafikleri.

Farklı konsantrasyonlarda yapılan kalibrasyon işlemlerine ait, kalibrasyon denklemleri ve belirleme katsayıları ise (R^2) Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bununla birlikte her bir madde için sinyal/gürültü oranı 3 alınarak kromatografik sistemin herbisitler için algılama limitleri (LOD) ve tayin limitleri (LOQ) hesaplanmıştır. LOD değerlerinin hesaplanmasında, konsantrasyonu 0,5 $\mu\text{g/mL}$ olan standart herbisit çözeltisinin analizinden elde edilen S/N oranları kullanılmıştır.

Çizelge 2.2 Kalibrasyon işlemlerine ait kalibrasyon denklemleri, R^2 , LOD, LOQ değerleri.

	Lineer aralık ($\mu\text{g/mL}$)	Kalibrasyon denklemi	Belirleme katsayısı (R^2)	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)
Propaklor	0,1 – 5,0	$y = 37941x - 2781$	0,9982	0,033	0,109
Prometrin	0,025 – 5,0	$y = 243007x - 5143$	0,9990	0,006	0,019

y: pik alanı x: konsantrasyon ($\mu\text{g/mL}$)



BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1 MİKROEKSTRAKSİYON ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Bu çalışmada, seçilen bazı herbisitlerin (propaklor ve prometrin) toprak örneklerinden SUPRAS ile ekstraksiyonunu ve ultraviyole dedektörlü sıvı kromatografisi (LC-UV) ile analiz edilmesini içeren bir analitik yöntem önerilmektedir. En uygun ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla alkanol seçimi, SUPRAS bileşimi, SUPRAS hacmi ve ekstraksiyon süresi gibi bazı parametreler detaylı olarak incelenmiştir. En uygun koşulların belirlenmesinde ekstraksiyon verimleri esas alınmıştır. Bu amaçla herbisit içermeyen bir bölgeden alınan toprak numunesi kullanılmış ve bu numuneden alınan 300 mg'lık tartımlar üzerinde analiz işlemi yapılmıştır. Analiz işlemi öncesinde tartılan numunelere her bir herbisiti 1 µg/g konsantrasyonunda içerecek şekilde standart çözelti ilavesi yapılmıştır. Bu işlem için ACN ile hazırlanmış 6 µg/mL konsantrasyonlu stok herbisit çözeltisi kullanılmış ve her seferinde tartılan numunelere bu çözülden 50 µL ilave yapılmıştır. Standart çözelti ilavesi yapılan toprak numuneleri laboratuvar ortamında bir saat kurumaya bırakıldıktan sonra her bir numunenin analizi yapılarak herbisit miktarları belirlenmiştir. Analiz işlemiyle belirlenen miktarın başlangıçta ilave edilen miktara oranından herbisitler için kullanılan koşullardaki ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır. Ekstraksiyon veriminin hesaplanmasında Eşitlik 3.1 kullanılmıştır.

$$\text{Ekstraksiyon verimi (\%)} = \frac{M_a}{M} \times 100 \quad (3.1)$$

Ma: Standart madde ilavesi yapılan numunede belirlenen herbisit miktarı (µg)

M: Başlangıçta numuneye ilave edilen herbisit miktarı (µg)

Standart madde ilavesi yapılan numunedeki herbisit miktarının belirlenmesinde Bölüm 2.7'de verilen standart çözeltilerin analizlerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır.

Her bir ekstraksiyon koşulunun belirlenmesi sırasında deneyler üç kez tekrarlanmış ve ekstraksiyon verimleri için aritmetik ortalama değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama ekstraksiyon verimleri optimum koşulların belirlenmesinde esas alınmıştır.

3.1.1 Alkanol Seçimi

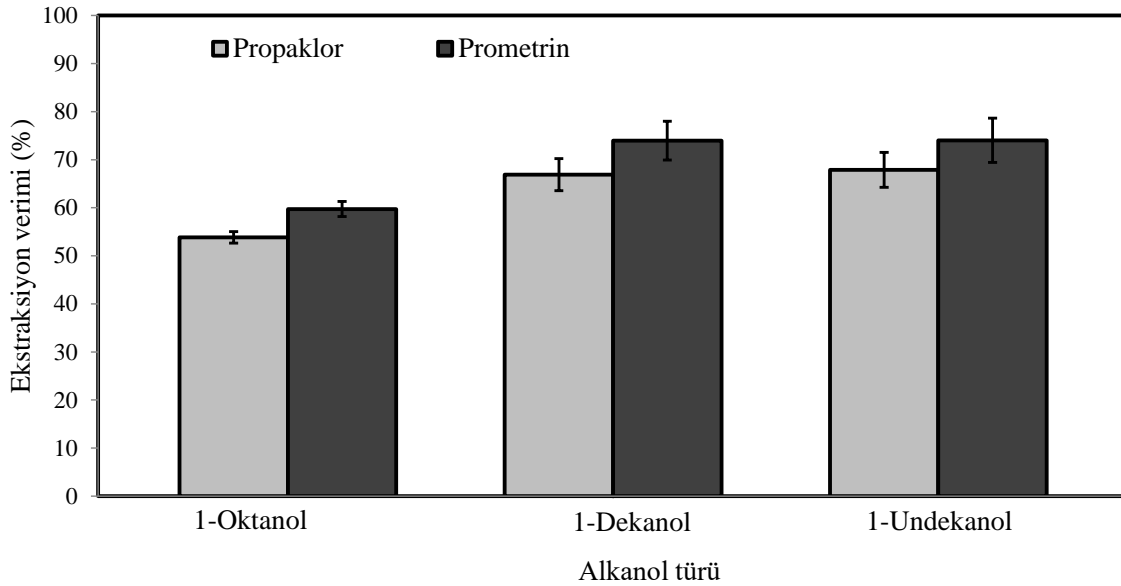
Alkanoller ($C_7 - C_{14}$), THF gibi bir çözücü içerisinde tamamen çözünürler ve çözelti içerisinde ters miselleri oluştururlar. Alkanol içeren THF fazına su ilave edilmesi ters misellerin kendiliğinden birleşmesine ve alkanol bakımından zengin olan SUPRAS fazının meydana gelmesine neden olmaktadır. Yapılan mikroskopik analizler, SUPRAS fazında alkanollerin meydana getirdiği ters misellerin altıgen şeklinde düzenlendiğini ortaya koymaktadır [65].

Alkanol esaslı SUPRAS'lar polar ve apolar karakterli analitlerle farklı etkileşimler (hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler) meydana getirebilmektedir. Alkanolün kuyruk kısmı ile analit molekülleri arasında hidrofobik etkileşimler meydana gelmektedir. Alkanolün polar uç kısımları ve altıgen yapının iç kısmında bulunan sulu boşluklar ise analit molekülleriyle hidrojen bağı etkileşimleri yapabilmektedir. Dolayısıyla SUPRAS sentezi sırasında kullanılan alkanolün zincir uzunluğu ekstraksiyon verimini etkilemektedir. Kısa zincirli alkanoller uzun zincirli olanlara göre daha etkili hidrojen bağları oluşturabilmektedirler. Alkil grupları elektron salıcı gruplar olduklarından karbon zincirinin uzaması, hidrojen üzerindeki kısmi pozitif yük yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu da ilgili alkanolün hidrojen bağı oluşturma gücünü zayıflatmaktadır. Bunun yanında alkanolün zincir uzunluğunun artması analit molekülleriyle daha etkili hidrofobik etkileşimlerin kurulmasını sağlamaktadır [64].

Alkanollerin zincir uzunluğunun herbisitlerin ekstraksiyon verimine etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı zincir uzunluğuna sahip alkanoller (C_8-C_{11}) kullanılarak SUPRAS'lar sentezlenmiş ve toprak örneklerindeki herbisitlerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Bu amaçla alkanol olarak 1-oktanol ($d= 0,824 \text{ g/mL}$), 1-decanol ($d= 0,830 \text{ g/mL}$) ve 1-undekanol ($d= 0,830 \text{ g/mL}$) kullanılmıştır. SUPRAS'ların sentezi sırasında 2,5 mL alkanol, 15 mL THF ve 32,5 mL saf su kullanılmıştır. Bu şartlarda sentez çözeltisi % (v/v) 5 alkanol, % (v/v) 30 THF ve % 65 su içermektedir. Sentezlenen SUPRAS'lar, 500 μL 'lik kısımlar halinde standart madde ilavesi yapılmış ($1\mu\text{g/g}$) toprak örneklerinin (300 mg) ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Farklı alkanoller kullanılarak elde edilen SUPRAS'ların toprak örneklerindeki herbisitler için ekstraksiyon verimleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

Toprak örneklerindeki propaklor ve prometrin herbisitleri için ekstraksiyon verimleri sırasıyla oktanol içerikli SUPRAS'ın %54 ve %60, dekanol içerikli SUPRAS'ın %67 ve %74 ve undekanol içerikli SUPRAS'ın ise %68 ve %74 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar zincir uzunluğunun artmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığını ortaya koymaktadır. Bu sonuç ekstraksiyon sırasında herbisitler ile SUPRAS arasında hidrofobik etkileşimlerin daha baskın olarak oluştuğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca prometrin için elde edilen ekstraksiyon verimleri propaklor için elde edilen verimlerden daha yüksek bulunmuştur. Ortaya çıkan bu sonuç bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin ve oktanol/su dağılım katsayılarının ($\text{Log } K_{ow}$) farklılığı ile ilişkilendirilebilir. Sudaki çözünürlük değerleri propaklor ve prometrin için sırasıyla 613 mg/L ve 33 mg/L'dir. $\text{Log } K_{ow}$ değerleri ise propaklor ve prometrin için sırasıyla 2,41 ve 3,34'dir [72]. Daha düşük çözünürlüğe ve daha yüksek $\text{Log } K_{ow}$ değerine sahip olması prometrinin ekstraksiyon sırasında propaklora oranla daha yüksek verimle SUPRAS fazına transfer olmasına neden olmaktadır.

Dekanol ve undekanol kullanılarak elde edilen SUPRAS'lar için yakın ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. Ancak daha düşük viskoziteye sahip olması kullanım kolaylığı sağladığından SUPRAS sentezinde dekanol en uygun çözücü olarak seçilmiştir.



Şekil 3.1 Farklı zincir uzunluğuna sahip alkanoller ile elde edilen SUPRAS'ların ekstraksiyon verimleri. SUPRAS sentez koşulları: 2,5 mL alkanol + 15 mL THF + 32,5 mL su. Mikroekstraksiyon koşulları: 300 mg toprak, 1µg/g standart madde ilavesi, 500 µL SUPRAS, 5 dakika karıştırma süresi.

3.1.2 Tetrahidrofuran Yüzdesinin Seçimi

SUPRAS'lar, alkanol/THF/su üçlü karışımı içerisinde oluşurlar ve karışımının THF içeriği meydana gelen SUPRAS'ın bileşimini ve yapısını etkilemektedir. Dolayısıyla SUPRAS'ın yapısının değişmesi ekstraksiyon verimini ve yöntemin seçiciliğini etkilemektedir. Bu nedenle SUPRAS'ın sentezi sırasında kullanılan THF'in karışım içerisindeki yüzdesi optimize edilmesi gereken önemli bir parametredir.

THF yüzdesinin ekstraksiyon verimine etkisinin belirlenmesi amacıyla sabit hacimde dekanol ve değişen hacimlerde THF kullanılarak SUPRAS'lar sentezlenmiş ve toprak örneklerindeki herbisitlerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Sentez aşamasında kullanılan dekanol, THF ve su miktarları ve bu şartlarda meydana gelen SUPRAS'ların hacimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. SUPRAS hacimleri, kullanılan dekanol miktarına (mg) ve THF yüzdesine (v/v) bağlı olarak Bölüm 1.9.5'de verilen Eşitlik 1.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

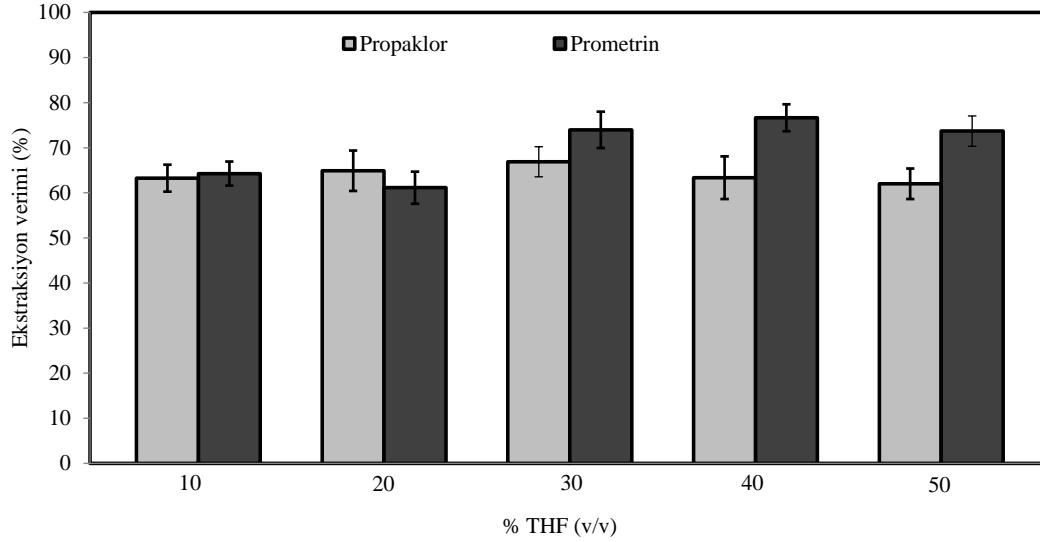
Çizelge 3.1 Farklı THF yüzdelерinde oluşan SUPRAS hacimleri.

THF Yüzdesi (v/v)	Dekanol (mL)	THF (mL)	Su (mL)	SUPRAS hacmi (mL)
% 10	2,5	5	42,5	3,4
% 20	2,5	10	37,5	4,9
% 30	2,5	15	32,5	7,0
% 40	2,5	20	27,5	10,2
% 50	2,5	25	22,5	14,9

Çizelge 3.1 de görüldüğü gibi karışım içerisinde THF yüzdesinin artırılması oluşan SUPRAS'ın hacminin artmasında neden olmaktadır. Sentez aşamasında kullanılan dekanol miktarı sabit tutulduğundan, THF yüzdesinin artırılmasıyla oluşan SUPRAS'ların birim hacmindeki dekanol miktarı azalmaktadır. Dolayısıyla THF yüzdesinin artırılması dekanol içeriği bakımından daha seyreltik SUPRAS'ların oluşmasına neden olmaktadır [64].

Farklı oranlarda THF ve su kullanılarak hazırlanan SUPRAS'lar, 500 µL'lik kısımlar halinde standart madde ilavesi yapılmış (1µg/g) toprak örneklerinin (300 mg) ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Toprak örneklerindeki herbisitlerin farklı oranlarda THF kullanılarak hazırlanan SUPRAS'larla ekstraksiyonundan elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 3.2'de verilmiştir. THF'in %10'dan %30'a çıkarılmasıyla ekstraksiyon verimleri propaklor için

%62'den %67'ye, prometrin için ise %64'den %74'e yükselmiştir. THF'in %30'dan %50'ye çıkarılmasıyla ise propaklorun ekstraksiyon veriminde hafif bir azalma meydana gelirken, prometrinin ekstraksiyon veriminde bir değişiklik gözlenmemiştir. En yüksek ekstraksiyon verimi %30 THF ile hazırlanan SUPRAS'dan elde edildiğinden dolayı ilerleyen deneysel çalışmalar için THF yüzdesi olarak %30 seçilmiştir.

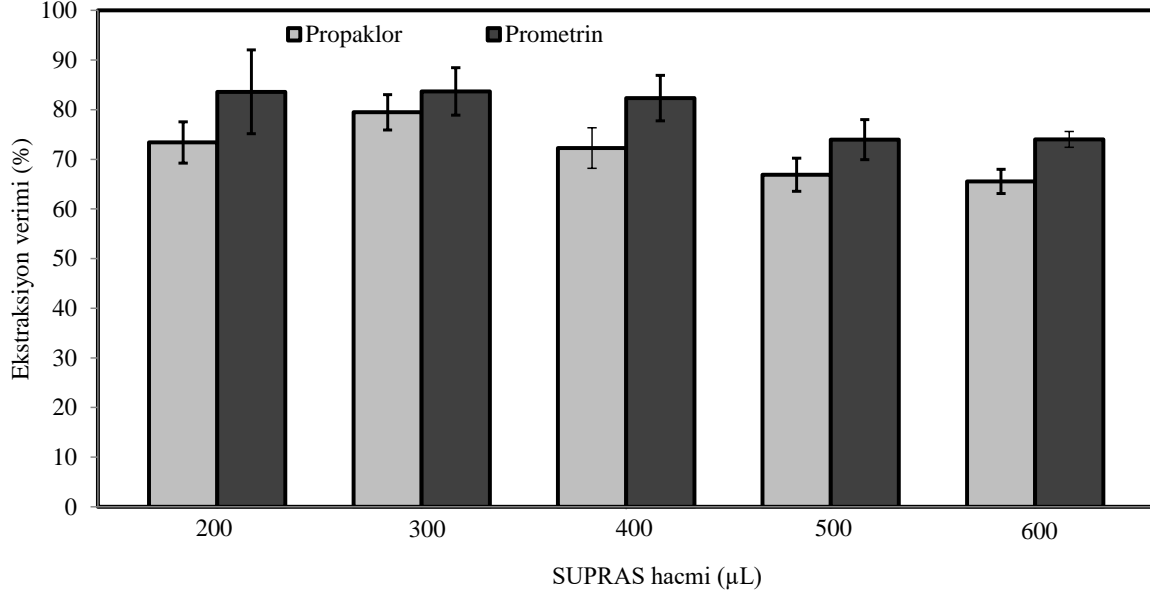


Şekil 3.2 Farklı yüzdelerde THF ile elde edilen SUPRAS'ların ekstraksiyon verimleri. SUPRAS sentez koşulları: 2,5 mL dekanol + farklı hacimlerde THF + farklı hacimlerde su. Mikroekstraksiyon koşulları: 300 mg toprak, 1µg/g standart madde ilavesi, 500 µL SUPRAS, 5 dakika karıştırma süresi.

3.1.3 SUPRAS Hacminin Seçimi

SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yöntemlerinde, ekstraksiyon çözücüsü için en uygun hacmin belirlenmesi diğer önemli bir adımdır. Ekstraksiyon çözücüsünün hacminin yüksek tutulması, ekstraksiyon sonrası toplanan çözücü fazının da hacminin yüksek olmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla toplanan çözücü fazındaki analit konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte hassasiyet de azalmaktadır. Genel olarak mikroekstraksiyon yöntemlerinde hassasiyetin artırılması amacıyla ekstraksiyon çözücüsünün hacmi düşük tutulmak istenmektedir. Ancak çözücü hacminin istenildiği kadar düşürülmesi her zaman mümkün olmamaktadır. Gözenekli yapıya veya geniş yüzey alanına sahip bazı katı numuneler, düşük hacimde ilave edilen ekstraksiyon çözücüsünün tamamını hapsettiklerinden ekstraksiyon çözücüsünün geri kazanılması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle başlangıçta uygun hacimde çözücünün kullanılması ve ekstraksiyon sonrası kromatografik analiz için yeterli olacak kadar çözücünün toplanabiliyor olması önem arz etmektedir [66].

En uygun SUPRAS hacminin belirlenmesi amacıyla, değişik hacimlerde (200 µL – 600 µL) SUPRAS kullanılarak standart madde ilavesi yapılmış (1µg/g) toprak örneklerinden (300 mg) herbisitler ekstrakte edilmiştir. Belirtilen hacimlerde SUPRAS'ın kullanılmasıyla elde edilen ekstraksiyon verimleri şekil 3.3'de verilmiştir.



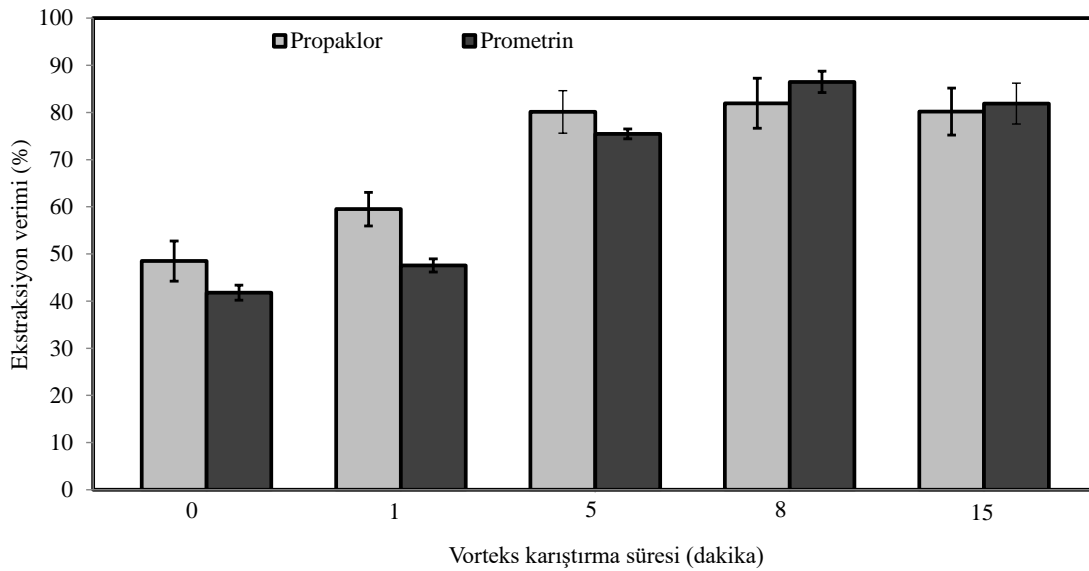
şekil 3.3 Farklı hacimlerde SUPRAS ile yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraksiyon verimleri. SUPRAS sentez koşulları: 2,5 mL dekanol + 15 mL THF + 32,5 mL su. Mikroekstraksiyon koşulları: 300 mg toprak, 1µg/g standart madde ilavesi, değişen hacimlerde SUPRAS, 5 dakika karıştırma süresi.

SUPRAS hacminin 200 µL'den 300 µL'ye çıkarılmasıyla ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişme olmadığı gözlenmiştir. Ancak SUPRAS hacminin 300 µL'den 600 µL'ye çıkarılmasıyla birlikte ekstraksiyon verimlerinde bir azalma meydana gelmiştir. Çözücü hacminin 300 µL'den 600 µL'ye çıkarılmasıyla birlikte ekstraksiyon verimleri propaklor için %79'dan %66'ya, prometrin için ise %84'den %74'e azalmıştır. SUPRAS hacminin artırılması ekstraksiyon sonrasında analit bakımından daha seyreltik numuneler meydana getirdiğinden analitlerin ekstraksiyon verimlerinde ve hassasiyetinde azalma meydana gelmiştir. SUPRAS hacminin 200 µL'den daha düşük kullanıldığı durumlarda ise kromatografik analiz için yeterli hacimde SUPRAS geri kazanılamamıştır. şekil 3.3'de görüldüğü gibi daha yüksek ekstraksiyon verimleri ve daha tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiğinden dolayı SUPRAS hacmi olarak 300 µL seçilmiştir.

3.1.4 Ekstraksiyon Süresinin Seçimi

Ekstraksiyon çözücüsünün katı numunenin içerisine daha iyi nüfuz etmesi ve analit molekülleriyle maksimum oranda etkileşebilmesi için ekstraksiyon süresinin iyi ayarlanması önemlidir. Standart madde ilavesi yapılmış ($1\mu\text{g/g}$) toprak örneklerinin SUPRAS ile ekstraksiyonu farklı vorteks karıştırma sürelerinde (0, 1, 5, 8 ve 15 dakika) gerçekleştirilmiştir. Vorteks karıştırma hızı ise 2500 rpm’de sabit tutulmuştur. Vorteks ile karıştırma işlemi yapılmadan sadece el ile 5-10 saniyelik bir çalkalama işlemi “0” dakika olarak gösterilmiştir. Elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 3.4’de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre sadece el ile yapılan karıştırma işleminde (0 dakika) en düşük ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Vorteks ile yapılan karıştırma işlemlerinde ise karıştırma süresinin 1 dakikadan 8 dakikaya çıkarılmasıyla ekstraksiyon veriminde önemli bir artış olmuştur. 8 dakikadan daha yüksek karıştırma sürelerinde ise ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Sonuçlar, herbisitlerin SUPRAS fazına transferinin 8 dakikada dengeye ulaştığını ortaya koymaktadır. Bu nedenle, ekstraksiyon süresi olarak 8 dakika seçilmiştir.



Şekil 3.4 Farklı vorteks karıştırma sürelerinde SUPRAS ile yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen ekstraksiyon verimleri. SUPRAS sentez koşulları: 2,5 mL dekanol + 15 mL THF + 32,5 mL su. Mikroekstraksiyon koşulları: 300 mg toprak, $1\mu\text{g/g}$ standart madde ilavesi, 300 μL SUPRAS, değişen sürelerde karıştırma.

Optimizasyon işleminin son basamağında ise en uygun santrifüj süresi belirlenmiştir. Santrifüj hızı 5000 rpm'de sabit tutulmuştur. Santrifüjleme, ekstraksiyon tüplerinde kromatografik analiz öncesinde iki ayırt edilebilir faz (katı toprak örneği ve SUPRAS) elde etmek için önemlidir. Toprak taneciklerinin ve SUPRAS'ın etkili bir şekilde ayrılması, 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj işlemiyle gerçekleştirilmiştir. 5 dakikanın üzerine çıkılması ise faz ayırımında önemli bir iyileştirme sağlamamıştır. Bu nedenle santrifüjleme işlemi için 5000 rpm ve 5 dakika seçilmiştir.

3.2 METODUN ANALİTİK PERFORMANSI

Önerilen metodun performansı, optimize edilen deneysel koşullar altında değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede metodun lineer aralığı, belirleme katsayısı (R^2), algılama limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirliği ve ekstraksiyon verimi (ER) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Herbisitler için SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yönteminin analitik parametreleri

Herbisitler	LR ^a	R ^{2b}	LOD ^c	LOQ ^d	RSD% ^e	RSD% ^f	ER% ± SD ^g
Propaklor	0,25–20	0,9958	0,07	0,23	8,8	12,1	81 ± 5,1
Prometrin	0,05–20	0,9972	0,01	0,04	5,6	8,6	87 ± 2,7

^aLineer aralık ($\mu\text{g/g}$).

^bBelirleme katsayısı.

^cAlgılama limiti ($\mu\text{g/g}$, S/N = 3).

^dTayin limiti ($\mu\text{g/g}$, S/N = 10).

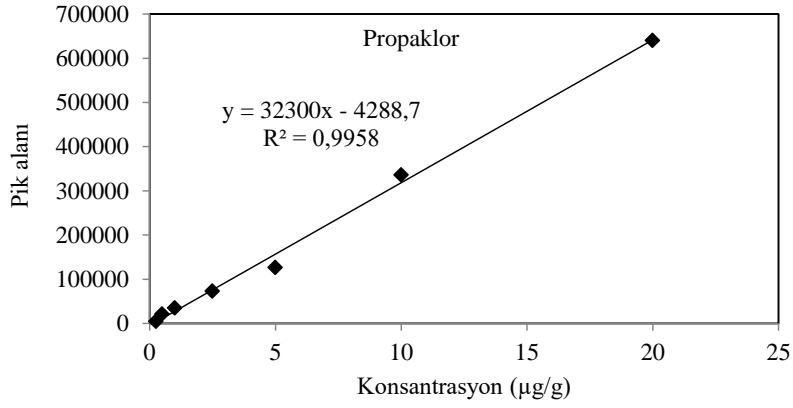
^eGün-içi bağıl standart sapma (C = 1 $\mu\text{g/g}$, n = 5).

^fGünler-arası bağıl standart sapma (C = 1 $\mu\text{g/g}$, n = 5).

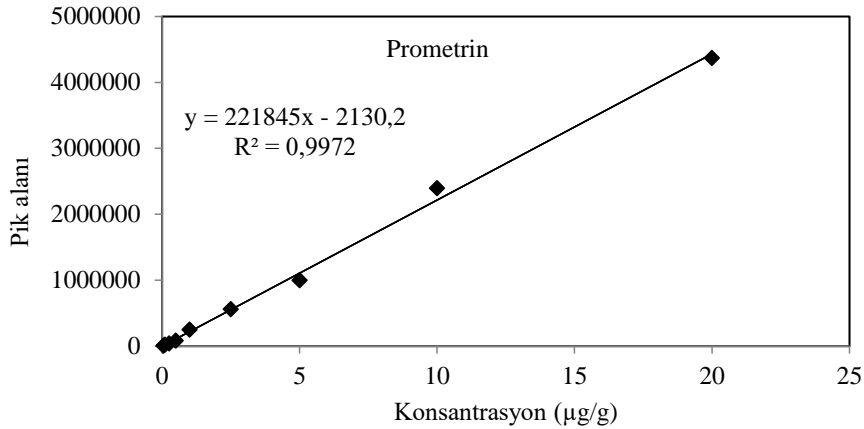
^gOrtalama ekstraksiyon verimi ± standart sapma (C = 1 $\mu\text{g/g}$, n = 5).

Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi metodun lineerliği propaklor için 0,25-20 $\mu\text{g/g}$ ve prometrin için ise 0,05-20 $\mu\text{g/g}$ konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Bu amaçla 300 mg toprak örneklerine belirlenen konsantrasyonlarda herbisitleri içerecek şekilde standart madde ilavesi yapılmış ve ardından toprak örneklerinin optimum koşullarda SUPRAS ile ekstraksiyonu yapılmıştır. Yapılan LC-UV analizleri sonucunda herbisitler için elde edilen pik alanı değerleri konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir.

Propaklor ve prometrin için elde edilen kalibrasyon grafikleri, kalibrasyon denklemleri ve belirleme katsayıları (R^2) Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmiştir. Propaklor ve prometrin için kalibrasyon grafiklerinden elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0,9958 ve 0,9972 olarak bulunmuştur. Bu değerler metodun lineerliğinin oldukça iyi olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.5 Propaklor için elde edilen kalibrasyon grafiği, kalibrasyon denklemleri ve belirleme katsayısı.



Şekil 3.6 Prometrin için elde edilen kalibrasyon grafiği, kalibrasyon denklemleri ve belirleme katsayısı.

Çizelge 3.2'de verilen metod algılama limitleri (LOD), propaklor ve prometrin için sinyal/gürültü (S/N) oranı 3 alınarak, metod tayin limitleri (LOQ) ise S/N oranı 10 alınarak hesaplanmıştır. LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanmasında, 1 µg/g konsantrasyonunda herbisitleri içeren toprak örneğinin analizinden elde edilen S/N oranları kullanılmıştır. LOD değerleri propaklor ve prometrin için sırasıyla 0,07 µg/g ve 0,01 µg/g, LOQ değerleri ise sırasıyla 0,23 µg/g ve 0,04 µg/g olarak bulunmuştur.

Metodun tekrarlanabilirliği gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik olarak hesaplanmıştır. Toprak örneğine 1 µg/g konsantrasyon seviyesinde olacak şekilde standart herbisit zeltisi ilave edilmiş ve örnekler gün içerisinde beş kez ve sıralı beş gün boyunca analiz edilmiştir. Geliştirilen metodun gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirliği bağıl standart sapma (RSD) olarak hesaplanmıştır. RSD değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 3.2 kullanılmıştır.

$$\text{Bağıl standart sapma (RSD\%)} = \frac{SD}{X_{\text{ort}}} \times 100 \quad (3.2)$$

SD: Tekrarlı analiz sonuçlarının standart sapması

X_{ort}: Tekrarlı analiz sonuçlarının aritmetik ortalaması

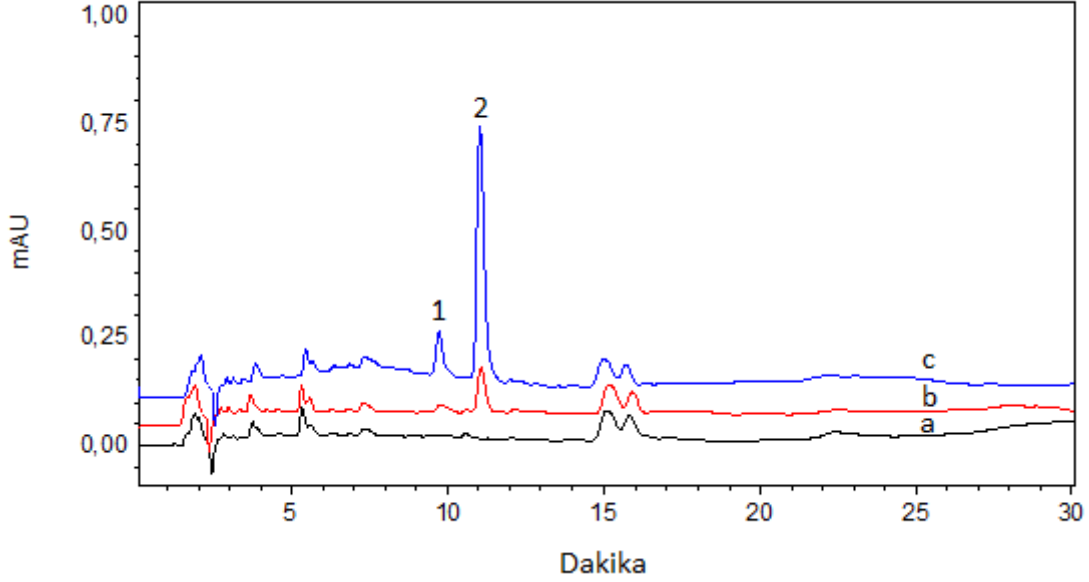
Propaklor ve prometrin için gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik sonuçları sırasıyla %5,6–8,8 ve %8,6–12,1 arasında değişiklik göstermiştir. Sonuçlar metodun iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Optimize edilen analiz koşullarında propaklor ve prometrin için ortalama ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır. Bu amaçla 1 µg/g konsantrasyonunda her bir herbisiti içeren 300 mg toprak rneği önerilen metot ile optimum koşullarda analiz edilmiş (n=5) ve elde edilen sonuçlardan propaklor ve prometrin için ortalama ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır. Ekstraksiyon verimlerinin hesaplanmasında Eşitlik 3.1 kullanılmıştır. Propaklor ve prometrin için ortalama ekstraksiyon verimleri sırasıyla %81 ve %87 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, nerilen metodun ilgili herbisitler için oldukça yüksek ekstraksiyon verimine sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

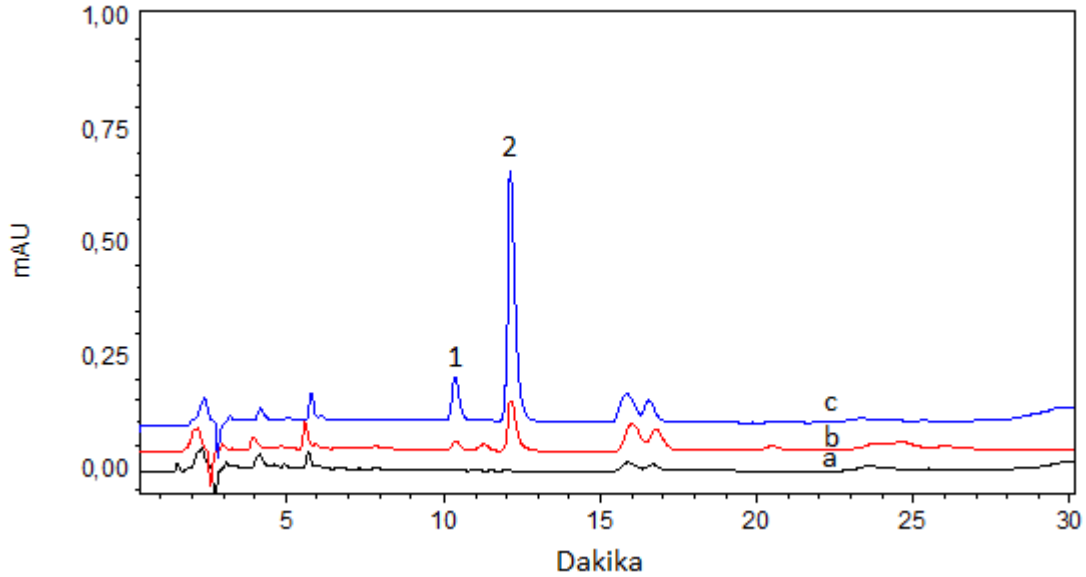
3.3 ÖNERİLEN METODUN FARKLI TOPRAK ÖRNEKLERİNE UYGULANMASI

Önerilen metodun farklı toprak örneklere uygulanabilirliğinin araştırılması amacıyla Zonguldak bölgesinin farklı örnekleme noktalarından (Bahçelievler Mahallesi, Birlik Mahallesi, İncivez Mahallesi, Gelincik Sokak ve niversite Yerleşkesi) toplanan toprak örneklere önerilen metot ile analiz edilmiştir. Toprak örneklere için örnekleme noktaları Bölüm 2.3’de verilmiştir. Toprak örneklere hem standart madde ilavesi yapılmadan, hem de herbisitleri 1 µg/g ve 5 µg/g konsantrasyonlarında içecek şekilde standart madde ilavesi yapıldıktan sonra analiz edilmiştir. Standart madde ilavesi yapılmayan ve yapılan farklı toprak

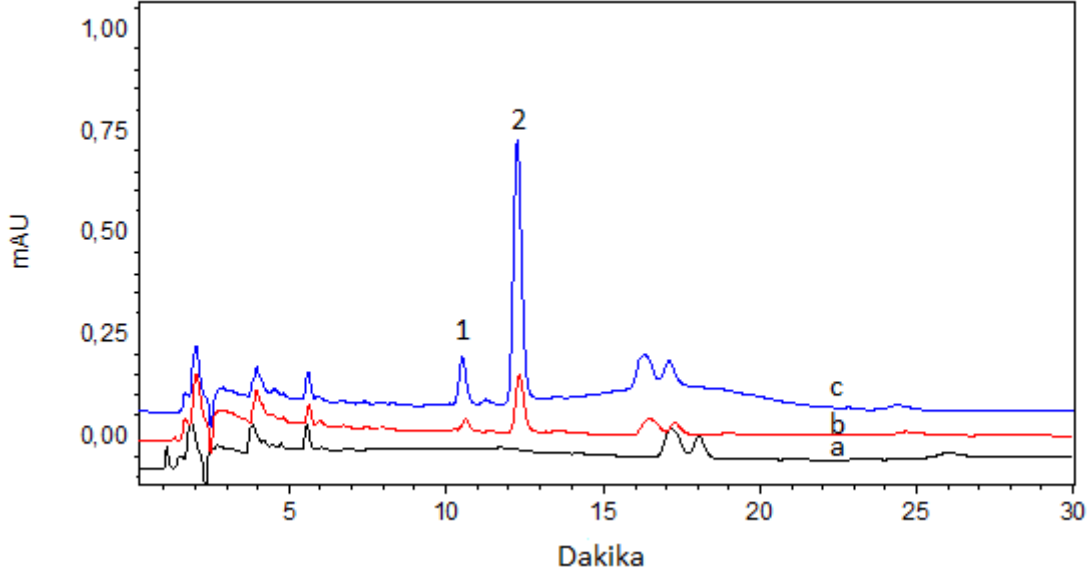
örneklerinin önerilen metot ile analizlerinden elde edilen LC-UV kromatogramları sırasıyla Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de verilmiştir.



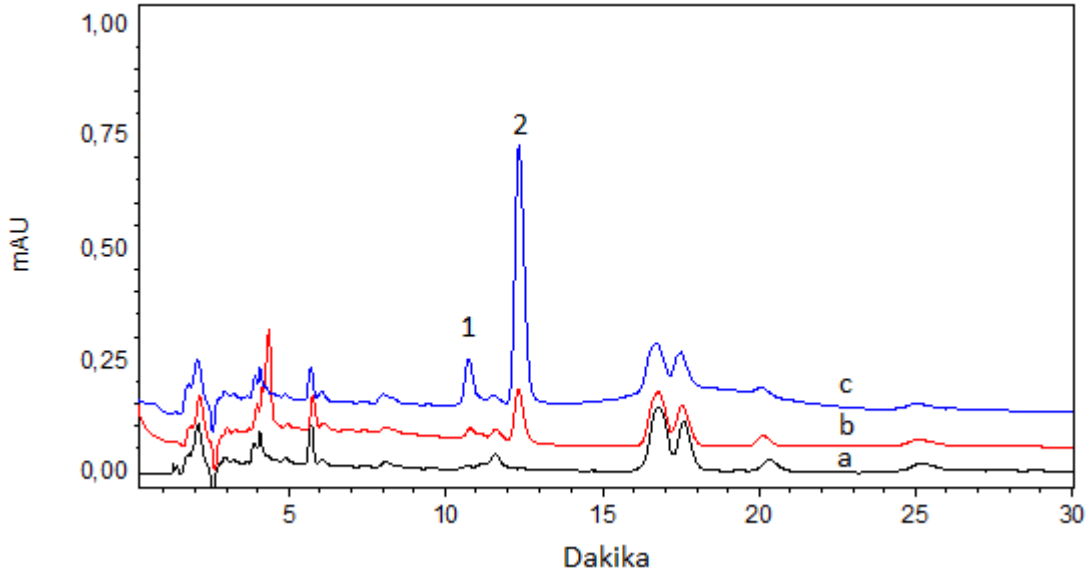
Şekil 3.7 a) Standart madde ilavesi yapılmayan, b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan Bahçelievler Mahallesi toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin.



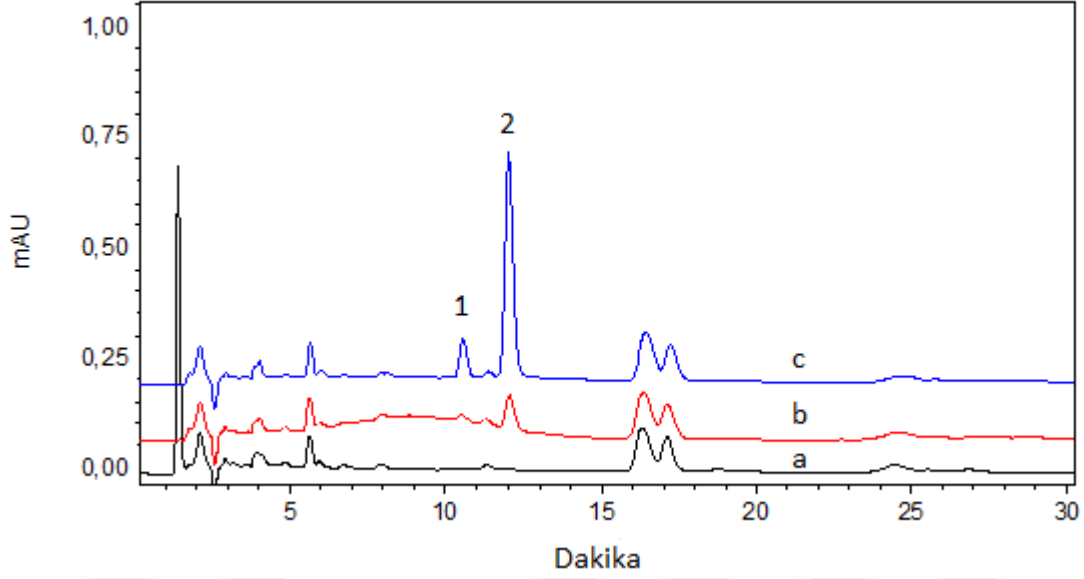
Şekil 3.8 a) Standart madde ilavesi yapılmayan b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan Birlik Mahallesi toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin.



Şekil 3.9 a) Standart madde ilavesi yapılmayan, b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan İncivez Mahallesi toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin.



Şekil 3.10 a) Standart madde ilavesi yapılmayan, b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan Gelincik Sokak toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin.



Şekil 3.11 a) Standart madde ilavesi yapılmayan, b) 1 µg/g ve c) 5 µg/g konsantrasyonlarında olacak şekilde standart madde ilavesi yapılan Üniversite Yerleşkesi toprak örneğinin analizinden elde edilen LC-UV kromatogramı. 1: Propaklor, 2: Prometrin.

Zonguldak bölgesinin farklı noktalarından toprak örnekleri hem standart madde ilavesi yapılmadan, hem de herbisitleri 1 µg/g ve 5 µg/g konsantrasyonlarında içerecek şekilde standart madde ilavesi yapıldıktan sonra analiz edilmiştir. Standart madde ilavesi yapılmayan toprak örneklerinin hiç birinde herbisit tespit edilmemiştir. Standart madde ilavesi yapılan toprak örneklerinin önerilen yöntemle analizleri sonucunda bulunan konsantrasyon değerlerinin başlangıçta eklenen konsantrasyon değerlerine oranlanmasıyla herbisitler için bağıl geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Analizler, her bir standart madde ilavesi için üç kez tekrarlanmış ve tekrarlı analiz sonuçlarından yöntemin bağıl standart sapması (RSD) hesaplanmıştır. Çizelge 3.3’de toprak örnekleri için eklenen konsantrasyon değerleri, analiz sonucunda bulunan konsantrasyon değerleri, bulunan konsantrasyon değerlerinin standart sapması (SD), bağıl geri kazanım değerleri ve RSD değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.3’de görüldüğü, toprak örneklerine uygulanan metodun geri kazanım değerlerinin % 80 ile % 108, RSD değerlerinin ise % 2,1 ile % 8,1 arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, önerilen metodun toprak örneklerindeki herbisitlerin belirlenmesinde güvenilir bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 3.3 Standart madde ilavesi yapılan toprak örneklerinin analizinden elde edilen yüzde geri kazanım ve RSD değerleri.

Toprak Örneği	Eklenen (µg/g)	Propaklor			Prometrin		
		Bulunan ± SD (µg/g)	Geri kazanım (%)	RSD %	Bulunan ± SD (µg/g)	Geri kazanım (%)	RSD %
Bahçelievler M.	1,00	0,84 ± 0,08	88	7,7	0,95 ± 0,06	95	5,8
	5,00	4,48 ± 0,23	90	5,2	4,61 ± 0,12	92	2,6
Birlik M.	1,00	1,07 ± 0,07	107	6,8	0,91 ± 0,06	91	6,3
	5,00	5,04 ± 0,21	101	4,1	4,67 ± 0,10	93	2,1
İncivez M.	1,00	0,94 ± 0,07	94	7,9	0,88 ± 0,04	88	5,1
	5,00	5,38 ± 0,21	108	3,9	5,10 ± 0,13	102	2,5
Gelincik S.	1,00	0,93 ± 0,08	93	8,1	0,92 ± 0,07	92	7,3
	5,00	5,37 ± 0,23	107	4,3	5,05 ± 0,18	101	3,6
Üniversite Y.	1,00	0,80 ± 0,04	80	4,5	0,83 ± 0,05	83	5,5
	5,00	4,34 ± 0,21	87	4,8	4,29 ± 0,34	86	8,0

3.4 ÖNERİLEN METODUN DİĞER METOTLARLA KARŞILAŞTIRILMASI

Toprak örneklerindeki herbisitlerin belirlenmesi için önerilen SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yöntemi, literatürdeki mevcut yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmada örnek miktarı, ekstraksiyon çözücüsünün türü, ekstraksiyon çözücüsünün hacmi, ekstraksiyon süresi ve bazı analitik performans parametreleri (RSD, LOD ve geri kazanım) esas alınmıştır. Metotların karşılaştırma detayları Çizelge 3.4’de verilmiştir. Önerilen SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yöntemi, mevcut yöntemlere göre örnek miktarı ve kullanılan çözücü hacminin düşük olması bakımından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Mevcut metotlar 0,2 g ile 10 g arasında değişen miktarlarda örnek ve 3 ile 100 mL arasında değişen hacimlerde çözücü gerektirirken, önerilen metotta 0,3 g toprak örneği ve 0,3 mL çözücü kullanılmaktadır. Bu durum önerilen metoda daha ekonomik olma özelliği kazandırmaktadır. Ayrıca önerilen metodun ekstraksiyon süresi (8 dakika) mevcut bazı metotların ekstraksiyon sürelerinden (14 – 90 dakika) oldukça kısadır. Bu da önerilen metoda zaman tasarrufu bakımından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ekstraksiyon çözücülerini kıyaslandığında ise önerilen metotta kullanılan SUPRAS, diğer metotlarda kullanılan organik çözücülere (aseton, diklorometan, etil asetat, hekzan, asetonitril) oranla daha çevre dostudur. Mevcut metotlardan bazıları önerilen metoda göre daha düşük LOD değerlerine sahip olduklarından hassasiyet bakımından daha iyi oldukları söylenebilir. Bu yöntemlerde daha yüksek miktarlarda örnek kullanılması ve tayin sırasında daha hassas dedektörlerin tercih

edilmesi daha düşük LOD değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Ancak UV dedektörünün kullanıldığı hem önerilen yöntem hem de diğer yöntemlerde genel olarak birbirine yakın LOD değerleri elde edilmiştir. Tekrarlanabilirlik ve doğruluk bakımından yöntemler kıyaslandığında ise bütün yöntemlerde elde edilen RSD ve geri kazanım değerleri yakın benzerlik göstermektedir. Karşılaştırma sonuçları göz önüne alındığında, önerilen SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yönteminin toprak örneklerindeki herbisitlerin belirlenmesinde kullanılabilecek hızlı, kullanımı kolay, ekonomik, çevreye duyarlı ve hassas bir yöntem olduğunu ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 3.4 Herbisitler için önerilen SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yönteminin literatürdeki diğer metotlarla karşılaştırılması.

Analiz Yöntemi	Analit	Matriks	Örnek miktarı (g)	Ekstraksiyon çözücüsü	Çözücü hacmi (mL)	Ekstraksiyon süresi (dakika)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g/g}$)	Geri Kazanım (%)	Ref.
MIP-SPE-LC-UV	Propaklor	Toprak Pirinç	10	Aseton + su	60	90	< 6	-	83 – 97	[73]
ASE-GC-TSD	Propaklor	Toprak	1	Diklorometan + aseton	100	14	< 11	0,005	82 – 115	[74]
UE-GC-NPD	Propaklor Prometrin	Toprak	5	Etil asetat	8	30	-	0,007 0,003	94 – 103	[75]
SPE-GC-MS	Propaklor	Gıda örnekleri	5	Aseton + hekzan	12	4	< 15	0,01	70 – 105	[76]
MSPD-GC-MS	Propaklor	Sebze		Etil asetat	3	2	< 10	0,004	82 – 103	[77]
MSPD-SPE-LC-DAD	Prometrin	Deniz yosunu	1	Etil asetat + hekzan	25	-	< 7	0,0014	83 – 97	[78]
MIP-DSPE-LC-UV	Prometrin	Üzüm çekirdeği	0,5	Asetonitril	3	30	< 10	0,013	81 – 95	[79]
MSPD-LC-DAD	Prometrin	Midye	0,5	Etil asetat + asetonitril	25	-	< 16	0,049	84 – 94	[80]
CPE-LC-UV	Prometrin	Toprak	2	Triton X-114 + su	10	30	< 3	0,004	93 – 99	[81]
SUPRAS-ME-LC-UV	Propaklor Prometrin	Toprak	0,3	SUPRAS	0,3	8	< 12	0,07 0,01	80 - 108	Bu çalışma

Çizelge 3.4 (devam ediyor).

MIP-SPE-LC-UV: Molekül baskılı polimer-katı-faz ekstraksiyonu-sıvı kromatografisi-ultraviyole dedektörü

ASE-GC-TSD: Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu-gaz kromatografisi-termoionik spesifik dedektörü

UE-GC-NPD: Ultrasonik ekstraksiyon-gaz kromatografisi-azot fosfor dedektörü

SPE-GC-MS: Katı-faz ekstraksiyonu-gaz kromatografisi-kütle spektrometresi

MSPD-GC-MS: Matriks katı-faz dispersiyon-gaz kromatografisi-kütle spektrometresi

MSPD-SPE-LC-DAD: Matriks katı-faz dispersiyon-katı-faz ekstraksiyonu-sıvı kromatografisi-diyot dizi dedektörü

MIP-DSPE-LC-UV: Molekül baskılı polimer-dispersif katı-faz ekstraksiyonu-sıvı kromatografisi-ultraviyole dedektörü

MSPD-LC-DAD: Matriks katı-faz dispersiyon- sıvı kromatografisi-diyot dizi dedektörü

CPE-LC-UV: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu-sıvı kromatografisi-ultraviyole dedektörü

SUPRAS-ME-LC-UV: Supramoleküler çözücü mikroekstraksiyonu-sıvı kromatografisi-ultraviyole dedektörü

3.5 DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

SUPRAS'lar, THF:su çözeltilisinde alkanollerin ters misellerinden kendiliğinden bir birleşme prosesi ile meydana gelmektedir. Alkanoller, amfifilik özelliklerinden dolayı THF içerisinde çözündüklerinde ters misel yapılar oluştururlar. Ters miselleri içeren çözeltiliye belli oranda su ilave edilmesi misel-misel etkileşimlerinin artmasına neden olmaktadır. Bu sayede misellerin kümeleşmesiyle birlikte faz ayrımı gerçekleşmekte ve misel bakımından zengin faz (SUPRAS) elde edilmektedir. SUPRAS fazında ters miseller altıgen şeklinde kümelenmeler meydana getirirler. Bu altıgen yapıların iç kısımları sulu boşluklar içermekte ve dış kısımları ise THF molekülleri ile sarılmış vaziyettedir. Genel olarak SUPRAS fazının yüksek konsantrasyonlarda alkanol içermesi ve bu alkanollerin oluşturduğu ters misellerin hedef analitlerle farklı türden etkileşimler (hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler) yapabilmesi, SUPRAS'ların ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılmalarında önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca sentez aşamasında kullanılan THF/su oranının değiştirilmesiyle ters misel yapı içerisindeki sulu boşlukların boyutlarının ayarlanabiliyor olması SUPRAS'lara sınırlı erişim materyali olma özelliği kazandırmaktadır. Bu sayede ekstraksiyon sırasında düşük molekül kütleli analitler etkileşim yaparak SUPRAS fazına transfer olabilirken, ortamda bulunan diğer bazı makromoleküller (proteinler, fosfolipitler ve polisakkaritler gibi) etkileşim yapamadıklarından SUPRAS fazının dışında kalmaktadırlar. Bu durum SUPRAS esaslı analiz yöntemlerine seçicilik kazandırmaktadır.

Bu çalışmada, toprak örneklerdeki bazı herbisitlerin (propaklor ve prometrin) SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yöntemiyle analizlerine yönelik hassas, kolay uygulanabilen ve ekonomik bir metot geliştirilmiştir. Geliştirilen metot, 300 mg toprak numunesinin 300 µL SUPRAS ile 8 dakika boyunca vorteks ile karıştırılmasını, ardından faz ayrımı için santrifüjlemeyi ve analitleri içeren SUPRAS fazının ultraviyole dedektörlü sıvı kromatografisiyle doğrudan analizini içermektedir. Optimizasyon aşamasında alkanol türü, THF yüzdesi, SUPRAS hacmi ve ekstraksiyon süresi gibi ekstraksiyon verimini etkileyen bazı önemli parametreler incelenmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimi alkanol olarak dekanolün kullanıldığı ve %30 THF ile hazırlanan SUPRAS'dan elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlara göre en uygun SUPRAS hacmi olarak 300 µL ve ekstraksiyon süresi olarak da 8 dakika seçilmiştir.

Optimize edilen ekstraksiyon koşullarında, herbisitler için ekstraksiyon verimleri % 81 ile % 87 arasında değişim göstermiştir. Metot algılama limitleri, propaklor ve prometrin için sırasıyla 0,07 µg/g ve 0,01 µg/g olarak bulunmuştur. Herbisitler için bulunan bağıl standart sapma değerleri gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik olarak sırasıyla % 8,8 ve % 12,1'den daha düşük bulunmuştur. İlgili herbisitlerin Zonguldak bölgesinden toplanan toprak örneklerinden mikroekstraksiyonu verimli bir şekilde yapılmıştır. Standart madde ilavesi yapılan toprak örnekleri için geri kazanım değerlerinin % 80 ile %108 arasında değişim gösterdiği bulunmuştur.

Toprak örneklerindeki herbisitlerin belirlenmesi için önerilen SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon metodu, literatürdeki mevcut metotlarla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmada örnek miktarı, ekstraksiyon çözücüsünün türü, ekstraksiyon çözücüsünün hacmi, ekstraksiyon süresi ve bazı analitik performans parametreleri (RSD, LOD ve geri kazanım) esas alınmıştır. Karşılaştırma sonuçları, önerilen SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yönteminin toprak örneklerindeki herbisitlerin belirlenmesinde kullanılabilecek hızlı, kullanımı kolay, ekonomik, çevreye duyarlı ve hassas bir metot olduğunu ortaya koymuştur.

Günümüzde tarımsal faaliyetlerin verimliliğini artırmak için çok sayıda farklı kimyasal yapılara sahip herbisitlerin kullanıldığı bilinmektedir. Dolayısıyla çevre ve insan sağlığının korunması amacıyla söz konusu herbisitlerin çevre ve gıda örneklerinde izlenmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, toprak örneklerdeki bazı herbisitlerin SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yöntemiyle analizlerinde kullanılabilecek bir analitik yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla farkı fonksiyonel gruplara sahip propaklor (amid grubu) ve

prometrin (triazin grubu) model herbisitler olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar SUPRAS esaslı mikroekstraksiyon yönteminin ilgili herbisitlerin tayininde başarıyla uygulanabileceğini ortaya koymaktadır. Önerilen yöntemin bazı modifikasyonlarla birlikte çoklu herbisitlerin analizlerinde de uygulanabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen sonuçların, farklı fonksiyonel gruplara sahip herbisitlerin analizlerine yönelik ilerleyen zamanlarda yapılacak olan çalışmalar için yol gösterici olması beklenmektedir.



KAYNAKLAR

1. **Yan X, Li H and Su X** (2018) Review of optical sensors for pesticides, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 103: 1-20.
2. **Rother H A** (2018) Pesticide labels: Protecting liability or health? Unpacking “misuse” of pesticides. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 4: 10-15.
3. **Jallow M F A, Awadh D G, Albaho M S, Devi V Y and Thomas B M** (2017) Pesticide risk behaviors and factors influencing pesticide use among farmers in Kuwait, *Science of The Total Environment*, 574(Supplement C): 490-498.
4. **Canbay H S ve Ögüt S** (2012) Organik ve organik olmayan elmalar ile çiftçilerde pestisit kalıntıları ve toplam antioksidan kapasiteleri, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21 (6): 1558-1565.
5. **Tiryaki O, Canhilal R ve Horuz S** (2010) Tarım İlacı Kullanımı ve Riskleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26 (2): 154-169.
6. **Yarpuz B N** (2018) The importance of personal protective equipment in pesticide applications in agriculture, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 4: 1-4.
7. **Dentzman K** (2018) “I would say that might be all it is, is hope”: The framing of herbicide resistance and how farmers explain their faith in herbicides, *Journal of Rural Studies*, 57: 118-127.
8. **Vural N** (2005) Toksikoloji, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları*, Ankara Üniversitesi Basımevi, ISBN: 975-482-289-1, 73: 344-362.
9. **Pacáková V, Štulík K, and Jiskra J** (1996) High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues, *Journal of Chromatography A*, 754 (1): 17-31.
10. **Kasımoğlu C** (2016) Bazı insektisitlerin çeşitli somatik hücrelerde in vivo ve in vitro olarak genotoksik etkilerinin belirlenmesi ve olası etkilerin kuşburnu (*Rosa canina L.*) bitkisine ait ekstraktlar kullanılarak giderilmesi, *Doktora Tezi*, Erzurum Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Erzurum, 169.
11. **Vrie M, Murtry M C and Huffaker C B** (1972) Ecology of tetranychid mites and their natural enemies: A review: III. Biology, ecology, and pest status, and host-plant relations of tetranychids, *Hilgardia*, 41 (13): 391-445.
12. **Dalefield R** (2017) Insecticides and Acaricides, *Veterinary Toxicology for Australia and New Zealand*, ISBN: 978-0-12-420227-6, Elsevier, Oxford, 87-109.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

13. **March R B** (1976) Properties and actions of bridged diphenyl acaricides, *Environmental Health Perspectives* 14: 83-91.
14. **Islam F, Wang J, Faruk M A, Han M S, Xu L, Zhu J, Zhao M, Munos S, Li Q X and Zhou W** (2018) Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems, *Environment International*, 111: 332-351.
15. **Hasenbein S, Peralta J, Lawler S P and Connon R E** (2017) Environmentally relevant concentrations of herbicides impact non-target species at multiple sublethal endpoints, *Science of The Total Environment*, 607-608: 733-743.
16. **Han Y, Mo R, Yuan X, Zhong D, Tang F, Ye C and Liu Y** (2017) Pesticide residues in nut-planted soils of China and their relationship between nut/soil, *Chemosphere*, 180: 42-47.
17. **Winter C K** (2017) Pesticide Residues in Foods, *Chemical Contaminants and Residues in Food*, 2, ISBN: 978-0-08-100674-0, Woodhead Publishing, California, 155-169.
18. **Yu Y L, Wu X M, Li S N, Fang H, Zhan H Y and Yu H Q** (2006) An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm, *Environmental Pollution*, 141 (3): 428-433.
19. **Tankiewicz M, Fenik J, and Biziuk M** (2010) Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29 (9): 1050-1063.
20. **Rubí-Juárez H, Cotillas S, Sáez C and Rodrigo M A** (2016) Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 188: 305-312.
21. **Knezevic S Z, Jhala A and Gaines T** (2017) Herbicide Resistance and Molecular, *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, 2, ISBN: 978-0-12-394808-3, Academic Press, Oxford, 455-458.
22. **Rezaee M, Yamini Y, and Faraji M** (2010) Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method, *Journal of Chromatography A*, 1217(16): 2342-2357.
23. **Hennion M C** (1999) Solid-phase extraction: method development, sorbents and coupling with liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 856 (1): 3-54.
24. **Yan H. and Wang H** (2013) Recent development and applications of dispersive liquid–liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1295: 1-15.
25. **Arthur C L and Pawliszyn J** (1990) Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Analytical Chemistry* 62 (19): 2145-2148.
26. **Kataoka H, Lord H L, and Pawliszyn J N** (2000) Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal of Chromatography A*, 880 (1): 35-62.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

27. **Lord H and Pawliszyn J** (2000) Evolution of solid-phase microextraction technology, *Journal of Chromatography A*, 885 (1): 153-193.
28. **Spietelun A, Marcinkow and Guardina M** (2013) Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry. *Journal of Chromatography A*, 1321: 1-13.
29. **Dadfarnia S and Haji Shabani A M** (2010) Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals, *Analytica Chimica Acta*, 658 (2): 107-119.
30. **Pena-Pereira F, Lavilla I and Bendicho C** (2009) Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation, *Spectrochimica Acta*, 64: 1-15.
31. **Rezaee, M, Assadi Y, Aghaee E, Ahmadi F and Berijani S** (2006) Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116 (1): 1-9.
32. **Zgola-Grześkowiak A. and Grześkowiak T** (2011) Dispersive liquid-liquid microextraction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30 (9): 1382-1399.
33. **Pedersen-Bjergaard S and Rasmussen K E** (1999) Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis, *Analytical Chemistry*, 71 (14): 2650-2656.
34. **De Jager L S and Andrews A R J** (2001) Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fibre membrane solvent microextraction (HFMSME), *Analyst*, 126: 1298-1303.
35. **Khalili Zanjani, M R, Yamini Y and Şeriati Ş** (2007) A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. *Analytica Chimica Acta*, 585 (2): 286-293.
36. **Baltussen E, Sandra P, David F and Cramers C** (1999) Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles, *Journal of Microcolumn Separations*, 11: 737-747.
37. **Kawaguchi M, Ito R, Saito K and Nakazawa H** (2006) Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 40: 500-508.
38. **Xiao Huan Z, Qiu Hua W U, Zhang M Y, Guo Hong X I and Zhi** (2009) Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37: 161-168.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

39. **Kocúrová L, Balogh S, Sandrejova J and Andruch V** (2012) Recent advances in dispersive liquid–liquid microextraction using organic solvents lighter than water, *Microchemical Journal*, 102: 11-17.
40. **Rykowska I, Ziemblińska J, and Nowak I** (2018) Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids*, 259: 319-339.
41. **Han D and Row K H** (2010) Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology, *Molecules*, 15 (4): 2406-2418
42. **El-Hady D A, Albishri H M and Wätzig H** (2016) Ionic liquids in enhancing the sensitivity of capillary electrophoresis: Off-line and on-line sample preconcentration techniques, *Electrophoresis*, 37: 1609-1623.
43. **Zhou Q, Bai H, Xie G and Xiao J** (2008) Temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid phase micro-extraction, *Journal of Chromatography A*, 1177 (1): 43-49.
44. **Vidal L, Psillakis E, Domini C E, Grané N, Marken F and Canals A** (2007) An ionic liquid as a solvent for headspace single drop microextraction of chlorobenzenes from water samples, *Analytica Chimica Acta*, 584: 189-195.
45. **Peng J F, Liu J F, Hu X L and Jiang G B** (2007) Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography, *Journal of chromatography A*, 1139(2): 165-170.
46. **Tao Y, Liu J F, Hu X L, Li H C, Wang T and Jiang G B** (2009) Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for determination of sulfonamides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1216(35): 6259-6266.
47. **Zhou Q and Ye C** (2008) Ionic liquid for improved single-drop microextraction of aromatic amines in water samples, *Microchimica Acta*, 162(1): 153-159.
48. **Pena M T, Casais M C, Mejuto M C and Cela R** (2009) Development of an ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1216: 6356-6364.
49. **Farajzadeh M A, Feriduni B, Mogaddam M R A** (2016) Simultaneous synthesis of a deep eutectic solvent and its application in liquid–liquid microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples, *RSC Advances*, 6: 47990-47996.
50. **An J, Pino V, Anderson J L and Rodriguez M J T** (2017) Non-conventional solvents in liquid phase microextraction and aqueous biphasic systems, *Journal of Chromatography A*, 1500: 1-23.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

51. **Shishov A, Bulatov A, Locatelli M, Carradori S and Andruch V** (2017) Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry, *Microchemical Journal*, 135: 33-38.
52. **Moradi M and Yamini Y** (2012) Surfactant roles in modern sample preparation techniques: a review. *Journal of Separation Science*, 35(18): 2319-2340.
53. **Paleologos E K, Giokas D L, and Karayannis M I** (2005) Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(5): 426-436.
54. **Yazdi A S** (2011) Surfactant-based extraction methods, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(6): 918-929.
55. **Miura H I and Watanabe H** (1976) Extraction and separation of nickel chelate of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in nonionic surfactant solution, *The Japan Society for Analytical*, Tokyo, 26 (2): 141.
56. **Kukusamude C, Boonchiangma S, Burakham R, Srijaranai S and Chailapakul O** (2010) Mixed micelle-cloud point extraction for the analysis of penicillin residues in bovine milk by high performance liquid chromatography, *Talanta*, 81(1): 486-492.
57. **Ballesteros-Gómez A., Sicilia M D and Rubio S** (2010) Supramolecular solvents in the extraction of organic compounds, *Analytica Chimica Acta*, 677(2): 108-130.
58. **Casero I, Sicilia D, Rubio S and Perez Bendito D** (1999) An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds, *Analytical Chemistry*, 71(20): 4519-4526.
59. **Jin X, Zhu M, and Conte E D** (1999) Surfactant-mediated extraction technique using alkyltrimethylammonium surfactants: extraction of selected chlorophenols from river water. *Analytical Chemistry*, 71(2): 514-517.
60. **López Jiménez F J, Ballesteros Gomez A and Rubio S** (2014) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH4) in food by vesicular supramolecular solvent-based microextraction and LC–fluorescence detection, *Food Chemistry*, 143: 341-347.
61. **Ruiz F J, Rubio S, and Pérez Bendito D** (2006) Tetrabutylammonium-induced coacervation in vesicular solutions of alkyl carboxylic acids for the extraction of organic compounds, *Analytical Chemistry*, 78: 7229-7239.
62. **Ruiz F J, Rubio S, and Pérez Bendito D** (2007) Water-induced coacervation of alkyl carboxylic acid reverse micelles: phenomenon description and potential for the extraction of organic compounds, *Analytical Chemistry*, 79: 7473-7484.
63. **Caballero Casero N, Çabuk H, Martinez Sagarra G, Devesa J A and Rubio S** (2015) Nanostructured alkyl carboxylic acid-based restricted access solvents: Application to the combined microextraction and cleanup of polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses, *Analytica Chimica Acta*, 890: 124-133.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

64. **López Jiménez F J, Rosales Marcano M and Rubio S** (2013) Restricted access property supramolecular solvents for combined microextraction of endocrine disruptors in sediment and sample cleanup prior to their quantification by liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1303: 1-8.
65. **Ballesteros Gómez A and Rubio S** (2011) Environment-responsive alkanol-based supramolecular solvents: characterization and potential as restricted access property and mixed-mode extractants, *Analytical Chemistry*, 84(1): 342-349.
66. **Caballero Casero N, Ocak M, Ocak U and Rubio S** (2014) Quick supramolecular solvent-based microextraction for quantification of low curcuminoid content in food, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406 (8): 2179-2187.
67. **Caballo C, Sicilia M D and Rubio S** (2014) Fast, simple and efficient supramolecular solvent-based microextraction of mecoprop and dichlorprop in soils prior to their enantioselective determination by liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Talanta*, 119: 46-52.
68. **Alabi A, Caballero Casero N, and Rubio S** (2014) Quick and simple sample treatment for multiresidue analysis of bisphenols, bisphenol diglycidyl ethers and their derivatives in canned food prior to liquid chromatography and fluorescence detection, *Journal of Chromatography A*, 1336: 23-33.
69. **Caballero Casero N, García Fonseca S and Rubio S** (2018) Restricted access supramolecular solvents for the simultaneous extraction and cleanup of ochratoxin A in spices subjected to EU regulation, *Food Control*, 88: 33-39.
70. **Caballo C, Sicilia M D and Rubio S** (2015) Enantioselective analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs in freshwater fish based on microextraction with a supramolecular liquid and chiral liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(16): 4721-4731.
71. **García Fonseca S and Rubio S** (2016) Restricted access supramolecular solvents for removal of matrix-induced ionization effects in mass spectrometry: Application to the determination of Fusarium toxins in cereals, *Talanta*, 148: 370-379.
72. **Lambropoulou D A, Sakkas V B, Hela D G, Albanis T A** (2002) Application of solid-phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the kalamas river (N.W. Greece), *Journal of Chromatography A*, 963(1): 107-116.
73. **Qu J R, Zhang J J, Gao Y F and Yang H** (2012) Synthesis and utilisation of molecular imprinting polymer for clean-up of propachlor in food and environmental media, *Food Chemistry*, 135(3): 1148-1156.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

74. **Leyva Morales J B, Valdez Torres J B, Bastidas P and Betancourt Lozano M** (2015) Validation and application of a multi-residue method, using accelerated solvent extraction followed by gas chromatography, for pesticides quantification in soil. *Journal of Chromatographic Science*, 53(10): 1623-1630.
75. **Sánchez Brunete C, Castro J and Tadeo J L** (1998) Multiresidue herbicide analysis in soil samples by means of extraction in small columns and gas chromatography with nitrogen–phosphorus and mass spectrometric detection, *Journal of Chromatography A*, 823: 17–24.
76. **Li Y, Wang M, Yan H, Fu S and Dai H** (2013) Simultaneous determination of multiresidual phenyl acetanilide pesticides in different food commodities by solid-phase cleanup and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Separation Science*, 36 (6): 1061-1069.
77. **Binellas Charalampos S and Stalikas Constantine D** (2015), Magnetic octadecyl-based matrix solid-phase dispersion coupled with gas chromatography with mass spectrometry in a proof-of-concept determination of multi-class pesticide residues in carrots, *Journal of Separation Science*, 38(20): 3575-3581.
78. **Rodríguez González N, Gonzalez Castro M J, Beceiro González E, Muniategui Lorenzo S and Prada Rodriguez D** (2014) Determination of triazine herbicides in seaweeds: development of a sample preparation method based on matrix solid phase dispersion and solid phase extraction clean-up, *Talanta*, 121: 194-198.
79. **Li X, Wang Y, Sun Q, Xu B, Yang Z and Wang X** (2016) Molecularly imprinted dispersive solid-phase extraction for the determination of triazine herbicides in grape seeds by high performance liquid chromatography, *Journal of Chromatographic Science*, 54(5): 871-877.
80. **Rodríguez González N, González Castro M J, Beceiro González E and Muniategui Lorenzo S** (2015) Development of a matrix solid phase dispersion methodology for the determination of triazine herbicides in mussels, *Food chemistry*, 173: 391-396.
81. **Zhou J, Chen J, Cheng Y, Li D, Hu F and Li H** (2009) Determination of prometryne in water and soil by HPLC–UV using cloud-point extraction, *Talanta*, 79(2): 189-193.



ÖZGEÇMİŞ

Gözde DURSUN 1992 yılında Aydın'da doğdu. İlköğretimini Kuşadası'nda tamamladı. Kuşadası Hasan Fatma Önal Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2010 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi ve 2015 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisans eğitimine başladı.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: İkiçeşmelik mah. Kuşbirlik sit. B/3 No: 18

Kuşadası/AYDIN

Tel: 05368956332

E-posta: gozde_dursun@outlook.com