

**INP/ZNS CUINS KUANTUM PARTİKÜLLERİ İLE CDSE/ZNS
KUANTUM PARTİKÜLLERİNİN FAZ TRANSFERİNİN
FARKLI ÇEVRESEL KOŞULLARDA KARŞILAŞTIRILMALI
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**COMPARATIVE ASSESSMENT OF PHASE TRANSFER
RATE AND FRACTION OF INP/ZNS, CUINS/ZNS
QUANTUM DOTS WITH CDSE/ZNS QUANTUM DOTS
UNDER VARYING ENVIRONMENTAL CONDITIONS**

DİLEM MARŞAN

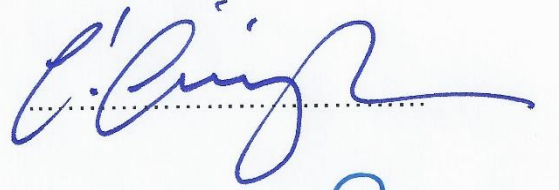
DR. ÖĞR. Üyesi HATİCE ŞENGÜL
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
ÇEVRE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Dilem MARŞAN' ın hazırladığı "InP/ZnS CuInS Kuantum Partikülleri ile CdSe/ZnS Kuantum Partiküllerinin Faz Transferinin Farklı Çevresel Koşullarda Karşılaştırılmalı Değerlendirilmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

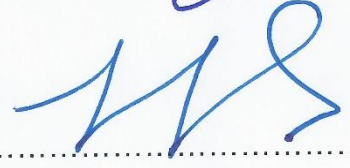
Prof. Dr. İpek İMAMOĞLU

Başkan



Dr. Öğr. Üyesi Hatice ŞENGÜL

Danışman



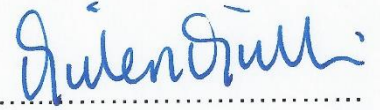
Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

Üye



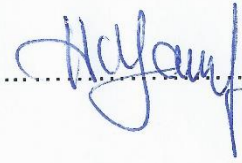
Prof. Dr. Gülen GÜLLÜ

Üye



Prof. Dr. Handan YAVUZ

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ Tezimin/Raporumun 01.03.2019 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- ☐ Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

29 / 06 / 2018


Dilem MARŞAN

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

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

beyan ederim.

06/06/2018

DİLEM MARŞAN

ÖZET

INP/ZNS CUINS KUANTUM PARTİKÜLLERİ İLE CDSE/ZNS KUANTUM PARTİKÜLLERİNİN FAZ TRANSFERİNİN FARKLI ÇEVRESEL KOŞULLARDA KARŞILAŞTIRILMALI DEĞERLENDİRİLMESİ

Dilem MARŞAN

Yüksek Lisans, Çevre Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Hatice ŞENGÜL

İkinci Danışman: Doç. Dr. Ayşe Müge Andaç Özdil

Haziran 2018, 107 sayfa

Henüz yeni bir teknoloji olması nedeniyle kuantum partiküllerinin çevresel ortamlarda ne tür davranışlar sergileyeceği konusunda net bilgiler bulunmamaktadır. Bu nedenle, çevresel etkilerinin belirlenmesi için farklı çevresel ortamlarda ve koşullarda davranışlarının ve potansiyel risklerinin değerlendirilmesi gereklidir. Mevcut çalışmalar en iyi performansa sahip olan CdSe kuantum partiküllerinin farklı yapılarına ait davranışın ortaya çıkarılmasına odaklanmıştır. Verim açısından uygun olması nedeniyle, yaygın olarak kullanılan kadmiyum içeren kuantum partiküllerinin kanserojen etkiye sahip ağır metal olarak sınıflandırılması, çevreye ve insan sağlığına tehlike olarak görülmektedir ve bu sebeple çevre mevzuatları gereği kadmiyum içermeyen kuantum partiküllerinin kullanımına doğru bir geçiş dönemi yaşanmaktadır. CdSe ile rekabet eden, öne çıkan iki kuantum partikül çeşidi InP/ZnS, CuInS/ZnS kuantum partikülleridir.

Bu çalışmada, üç farklı ligand ile kaplanmış (oleik asit, oleylamin, oktadesilamin), CdSe/ZnS ile InP/ZnS, CuInS/ZnS kuantum partiküllerinin organik fazdan su fazına geçiş hızı incelenerek, farklı yapılar için ve ortam koşullarında (HA içeriği, pH değerleri ve iyonik güç) davranışları karşılaştırılmıştır. Bu konudaki mevcut çalışmalarda, sudaki doğal organik madde miktarı, ligandlar, pH, iyonik güç gibi koşulların kuantum partiküllerinin hem faz transferinde hem de su ortamında davranışında önemli olduğu bulunmuştur. Yarıiletken yapıda bulunan metallerin çevresel ortamda serbest hale geçerek süzülmesi ve ortamda mobilitesi önemli olduğu için kuantum partiküllerini stabilitesinin ve kristal yapısının bozulması sonucu bulunduğu çözeltiye süzülme oranı ve hızı da incelenen yapılar için çalışma kapsamında karşılaştırılmıştır. Çalışmanın hedefi kuantum partiküllerinin çevresel etkilerinin değerlendirilmesi için gerekli bilgi ve bulgulara ulaşmaktır.

Yapılan çalışmanın sonucunda, faz transferinin gerçekleşmesi için sucul ortamdaki DOM' u temsil eden hümik aside ihtiyaç olduğu, en düşük derişimde dahi hümik asit varlığında geçiş gözleendiği dolayısıyla literatürü destekler nitelikte suda DOM varlığının ve kompozisyonun önemli olduğu anlaşılmıştır. Kaplama ligandları arasında, oleik asidin daha hızlı transfer edildiği belirlenmiştir. Amin grubunun ve oleik asidin pH seviyesine göre değerliğinin değişmesi ve davranışı önemli ölçüde etkilemesi ortam koşullarından pH'ı önemli bir değişken yapmaktadır. pH değerinin düşmesiyle ve KCl varlığında geçiş hızının arttığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: kuantum partikülleri, kadmiyum içermeyen kuantum partikülleri, faz trasferi, kuantum partiküllerinin sudaki akıbeti ve taşınımı

ABSTRACT

COMPARATIVE ASSESSMENT OF PHASE TRANSFER RATE AND FRACTION OF INP/ZNS, CUINS/ZNS QUANTUM DOTS WITH CDSE/ZNS QUANTUM DOTS UNDER VARYING ENVIRONMENTAL CONDITIONS

Dilem MARŞAN

Master Degree, Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assit. Prof. Dr. Hatice ŞENGÜL

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşe Müge ANDAÇ ÖZDİL

June 2018, 107 pages

There is no clear information on the type of behavior quantum dots will exhibit in the environment as it is a new technology. It is vital to assess the behavior and potential risks of quantum dots in different environmental media. to determine environmental impacts. Current studies have focused on exploring the behavior of different structures of CdSe quantum dots that is the most prevanlently used type of quantum dot with the best performance. As widely used cadmium- based quantum dots contain heavy metals with carcinogenic effect is likely a threat to the environment and human health. For this reason, there is a transition towards the use of cadmium-free quantum dots as required by environmental legislation. Two of the most

prominent quantum dots types competing with CdSe Qdots are InP/ZnS, CuInS/ZnS quantum dots.

In this study, the behavior of CdSe/ZnS and InP/ZnS, CuInS/ZnS quantum dots coated with three different ligands (oleic acid, oleylamine, octadecylamine) were examined for different environmental conditions (humic acid content, pH value and ionic strength). The literature in this area shows that quantity of natural organic matter in water, type of ligand selected, pH and ionic strength are important factors for both phase transfer and behavior in the aquatic environment. Since the release of ions and their mobility in the environment are important after these metals in the semiconductor structure are released in the environment, the rate and speed of release, which is the result of the destabilization of quantum particles and subsequent degradation of their crystal structure, were compared within the scope of the study. The aim of the study is to further advance the scientific knowledge necessary to evaluate environmental effects of quantum dots.

The results show that the presence of humic acid representing the Natural Organic Matter (NOM) in the aquatic environment is essential for the phase transfer to take place and that the presence of NOM - even in the lowest concentration enable phase transfer. Among the three coating ligands studied, oleic acid was found to be transferred more rapidly than the other two types of ligands. The change in the value of the amine group and the oleic acid relative to the pH level significantly influences behavior and makes pH an important variable among of medium properties. It was observed that the pH value decreases and the transition speed increases in the presence of KCl.

Keywords: quantum dots, cadmium-free quantum dots, phase transfer, fate and transport of quantum dots in aqueous media

TEŞEKKÜR

Bu çalışma; TÜBİTAK 3001 3001 - Başlangıç Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında desteklenmiştir (Proje no: 116Y500). Desteğinden dolayı TÜBİTAK' a,

Tez çalışmamın başlangıcından itibaren bana yol gösteren ve çalışmanın her aşamasında, her zaman teşvik eden ve destek veren danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hatice ŞENGÜL ve ikinci danışmanım Sayın Doç. Dr. Müge Andaç Özdil' e,

Önemli yorum ve değerlendirmeleriyle katkıda bulunan jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. İpek İmamoğlu, Sayın Prof. Dr. Ayşenur Uğurlu, Sayın Prof. Dr. Gülen Güllü ve Sayın Prof. Dr. Handan Yavuz' a,

Yardım ve desteklerini esirgemedikleri için, Çevre Mühendisliği Çalışma Odası üyesi arkadaşlarıma,

Her zaman yanımda olan ve maddi-manevi desteklerini her zaman hissettiğim canım aileme,

İçtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ŞEKİLLER	viii
ÇİZELGELER	x
KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanomateriyaller	1
1.1.1 Nanopartiküller	1
1.1.2 Nanopartiküllerin Risk Değerlendirmesi ve Yönetimi	1
1.1.3 Kuantum Partikülleri	2
1.1.4 Kuantum Partiküllerinin Risk Değerlendirmesi ve Yönetimi	3
1.1.4.1 Kuantum Partiküllerinin Toksikite Değerlendirmesi	4
1.2 Hümk Maddeler (Doğal Organik Madde)	8
1.3 Faz Transfer Çalışmaları	10
1.4 Tezin Amacı ve Kapsamı	11
1.4.1 Tezin Amacı	11
1.4.2 Kapsam	12
2. LİTERATÜR ÖZETİ	15
2.1 Sucul Ortamda QD' lerin Akıbetini Ve Taşınmasını Etkileyen Majör Süreçler	15
2.1.1 Agregasyon	15
2.1.2 İyon Salımı- Süzülmesi	16
2.1.3 ROS Üretimi	16
2.2 QD'lerin Bileşik-Spesifik Özelliklerinin Akıbet ve Taşınımına Etkisi	17
2.2.1 Yapısal Karmaşıklık	17
2.2.2 Elemental Kompozisyon	17
2.2.3 Çekirdek- Kabuk Yapısı	18
2.2.4 Kaplama Ligandın Türü	18
2.2.5 Spesifik Yüzey Alanı/Boyutu	20
2.2.6 Konsantrasyon	21
2.2.7 Kristal Yapı	21
2.2.8 Ağır Metal Kullanımı	22
2.3 Kuantum Partiküllerinin Akıbetini ve Taşınımını Etkileyen Sucul Ortamlardaki Çevresel Faktörler	22
2.3.1 pH	23
2.3.2 UV Işınımı	24
2.3.3 Doğal Organik Madde (DOM)	25
2.3.4 İyonik Güç (IG)	26
2.3.5 Sıcaklık	28
2.4 Kuantum Partikülleriyle Yapılan Faz Transfer Çalışmaları	28
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1 Materyal	31
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları	31

3.3	Faz Transfer Hızı.....	34
4.	BULGULAR.....	40
4.1	Faz Transfer Hızı.....	40
4.1.1	Kuantum Partiküllerinin UV-Vis ile Kalibrasyonu	40
4.1.2	Hümik Asit (HA) Derişiminin Faz Transferine Etkisi	41
4.1.3	QD Türünün Faz Transferine Etkisi	47
4.1.4	Ligand Türünün Faz Transferine Etkisi.....	49
4.1.5	İyonik Şiddetin Faz Transferine Etkisi	51
4.1.6	pH Değerinin Faz Transferine Etkisi.....	53
4.2	İyon Süzülme Miktarları	54
4.3	TEM Görüntüleri.....	55
5.	TARTIŞMA	63
5.1	Genel Tartışma	63
5.2	Hümik Asit.....	63
5.3	Ligand	64
5.4	pH.....	65
5.5	İyonik Şiddet.....	65
6.	Organik Fazdan Su Fazına Geçiş Hızındaki Değişimin Kuantum Partiküllerinin Akıbet ve Taşınım Süreçleri Açısından Önemi ve Gelecek Araştırmalar İçin Öneriler	66
	KAYNAKLAR.....	68
	EKLER	79
	EK 1. UV-Vis Kalibrasyon Grafikleri	79
	EK 2. Quantum Dot Fate And Transport In The Aqueous Medium: A Literature Review	82
	ÖZGEÇMİŞ	107

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1.1. Kuantum partiküllerinin boyuta göre renk değişimi.....	3
Şekil 1.2. Hümkik asidin yapısal modeli [38].....	9
Şekil 1.3. Kuantum partikül kaplaması Oleik asidin yapısı [52].....	13
Şekil 1.4. Kuantum partikül kaplaması Oktadesilaminin yapısı [53].....	13
Şekil 1.5. Kuantum partikül kaplaması Oleylaminin yapısı [54].....	14
Şekil 3.1. UV-Vis Spektrofotometrenin görüntüsü.....	32
Şekil 3.2. TEM cihazının görüntüsü	33
Şekil 3.3. ICP-MS cihazının görüntüsü	34
Şekil 3.4. Manyetik karıştırıcıdaki alüminyum folyo ile sarılmış vialler	35
Şekil 3.5. Su ve organik fazın gösterildiği vial	36
Şekil 3.6. Farklı HA derişimlerinin bulunduğu su fazı ve organik faz.....	36
Şekil 3.7. Kuantum partikülünün organik fazdan su fazına geçişi ve faz transferi tamamlandıktan sonra ayrı viallere alınması	39
Şekil 4.1. OA kaplı InP kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	42
Şekil 4.2. ODA kaplı InP kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	43
Şekil 4.3. OAM kaplı InP kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	43
Şekil 4.4. OA kaplı CdSe kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	44
Şekil 4.5. ODA kaplı CdSe kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	45
Şekil 4.6. OAM kaplı CdSe kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	45
Şekil 4.7. OA kaplı CIS kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	46
Şekil 4.8. ODA kaplı CIS kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	46
Şekil 4.9. OAM kaplı CIS kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	47
Şekil 4.10. OA ligandına bağlı kuantum partiküllerinin faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	48
Şekil 4.11. ODA ligandına göre kuantum partiküllerinin faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	48
Şekil 4.12. OAM Ligandına göre kuantum partiküllerinin faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	49
Şekil 4.13. InP kuantum partikülüne göre ligandların faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	50
Şekil 4.14. CIS kuantum partikülüne göre ligandların faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	50
Şekil 4.15. Cd kuantum partikülüne göre ligandların faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)	51

Şekil 4.16. Kuantum partiküllerinin KCl derişimine göre faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$)	53
Şekil 4.17. CIS-ODA 50 nm ve 20 nm de STEM ile, 20 nm ve 5 nm de HRTEM görüntüleri	56
Şekil 4.18. CIS-OA 50 nm ve 20 nm STEM, 5 nm ve 20 nm HRTEM görüntüleri	57
Şekil 4.19. CIS-OAM 20 nm STEM, 5 nm ve 10 nm HRTEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.20. InP-ODA 100 nm ve 20 nm STEM ve 20 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri	59
Şekil 4.21. InP-OA 50 nm ve 50 nm STEM, 50 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri.	59
Şekil 4.22. InP-OAM 100 nm ve 20 nm STEM, 20 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri	60
Şekil 4.23. Cd-ODA 20 nm ve 10 nm STEM, 10 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri	61
Şekil 4.24. Cd-OA 50 nm ve 20 nm STEM, 20 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri .	62
Şekil 4.25. Cd- OAM 100 nm ve 50 nm STEM, 5 nm ve 2 nm HRTEM görüntüleri	62



ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 1.1. Seçilen ligandların özellikleri	14
Çizelge 3.1. Faz Transfer Hızının Gözlendiği QD ve ligand türleri ve Ortam Koşulları	38
Çizelge 4.1. QD-ligand kombinasyonlarına ait kalibrasyon denklemleri.....	40
Çizelge 4.2. QD'lerin ICP-MS ölçümlerine göre süzülme miktarları (ppb).....	54



KISALTMALAR

Kuantum Partikülleri (QD)

REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)

Agency for Research on Cancer (IARC)

Merkaptopropionik asit (MPA)

gum arabik/tri-n-oktilfosfin oksit (GA-TOPO)

poli(akrilik asit)-oktilamin kopolimer (PAA)

poli(maleik anhidrid-alt-1-oktadesen) (PMAO)

Escherichia coli (*E. coli*)

Bovine serum albümin (BSA)

Reaktif Oksijen Türleri (ROS)

Doğal organik madde (DOM)

α -cyclodextrin (α -CD)

fotolümenans (PL)

oleik asit (OA)

hümik asit (HA)

Derjaguin, Landau, Vervay ve Overbeek (DLVO)

kuantum verimini (QY)

trioktilfosfin oksit (TOPO)

trioktilfosfin (TOP)

PolyDialDimethylAmmonium Chloride (PDDA)

Karboksilik asit (COOH)

Polietilen glikol (PEG)

oktadesilamin (ODA)

ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA)

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC)

Alginik Asit (AA)

Fülvik asit (FA)

İyonik Güç (IG)

glutathione tetramethylammonium salt (GTMA)

Dodecanethiol (DDT)
polyethylenimine (PEI)
etilendiamin (EDA)
glutathione (GSH)
Dodecylamine (DDA)
dihydrolipoic acid (DHLLA)
L-cysteine (L-cys)
N-acetyl-L-cysteine (NAC)
tris (2-carboxyethyl) phosphine hydrochloride (TCEP)
11-mercaptoundecanoic acid (MUA)
oleilamin (OAM)
Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)
İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)
WHO (World Health Organization)

1. GİRİŞ

Bu bölümde, tez çalışmasının temelini oluşturan yapılardan bahsedilmiştir. Bölümün ilk kısmında, nanomateriyaller olan, nanopartiküller ve kuantum partikülleriyle ilgili genel bilgiler sunulmuştur. Ayrıca, hümitik maddelerin çoğunluğunu oluşturan hümitik asit, bu tez çalışması için önem arz etmektedir. Bu nedenle, bu bölümün ikinci kısmında hümitik asitle ilgili bilgi sunulmuştur.

1.1 Nanomateriyaller

1.1.1 Nanopartiküller

Nanometre, metrenin milyarda biri kadardır. Nanopartiküller ise 100 nanometreden daha küçük parçacıklardır ve doğal veya insan yapımı olarak, suda veya toprakta bulunabilmektedir [1]. Boyut, şekil, kimyasal yapı gibi özellikleri, makro boyutlara nazaran daha farklıdır. Nanopartiküller boyutlarının küçük olmasından yararlanılarak, daha az hacimde daha etkili sonuçlar vermektedir. Bu avantajı dolayısıyla, her geçen gün bu alana olan ilgi artmaktadır.

Nanoteknoloji, optik, elektronik, manyetik, biyomedikal, ilaç, havacılık, otomotiv, kozmetik ve enerji gibi alanlarda daha kullanışlı malzemeler üretilmesini sağlamaktadır ve hemen her alanda kullanımı yayılmaktadır. Örneğin; tekstil sektöründe leke tutmayan kumaşlar, bilişim sektöründe ise, şarjı daha çok dayanabilen bataryalar, daha hızlı işlemciler üretilebilmiştir. Bunların dışında ekran teknolojisi, aydınlatma, güneş pilleri ve biyolojik görüntüleme gibi ürünler için de, gelecekte yarı iletken nanopartikülleri kapsayan uygulamaların gelişeceği beklenmektedir [1]. Nanowerk Nanomaterial Database'e göre, dünya çapında toplamda 2626 tane nanopartikül ürünü bulunmaktadır [2] ve 2015 yılında nanoteknoloji tarafından desteklenen piyasanın değeri 2 trilyon Euro olmuştur [3].

1.1.2 Nanopartiküllerin Risk Değerlendirmesi ve Yönetimi

Nanopartiküllerin karmaşık yapısı nedeniyle olası tehlikeleri hala soru işaretidir. Özellikle tıp alanında yaygınlaşan kullanımıyla, ilerleyen zamanlarda risk oluşturup oluşturmayacağı tartışma konusudur [4]. Nanopartiküller, üretim, uygulama ve kullanım sırasında, doğaya salınabilirler ve bununla birlikte, diğer makromoleküller ile etkileşime geçebilmektedir [5].

Nanopartiküller, üretim aşamasında veya kullanıldıktan sonra doğaya serbest bırakılması sonucunda çeşitli değişimlere uğrayabilmektedir. Bu aşamada, maruz

kalacakları etkileşimler, gerçek çevredeki davranışlarını nasıl değiştireceği tam olarak bilinmediği için, taşınım ve akıbetine ilişkin çalışmalar devam etmektedir. Nanopartiküllerin doğal çevredeki akıbeti, etkileşimleri ve bunların sonucunda gerçekleştireceği davranışları hakkında hala bilinmezliklerin fazla olması belirsizlik teşkil etmektedir. Olası risklerin tahmin edilmesine yönelik, nanopartiküllerin yüzey suları, atmosfer, toprak, sediman gibi çevrelere salımı ve sonrasında atık sulara ulaşımındaki miktarlarını belirlemek için empirik, kavramsal ve çokluortam model çalışmaları yapılmaktadır. Fakat bu çalışmaların da eksik tarafları fazlasıyla bulunmaktadır ve yetersiz olduğu noktalar vardır [6].

Avrupa REACH Direktifine göre, (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals Direktifi) yılda 1 tondan fazla (≥ 100 ton/yıl maddeler için 31 Mayıs 2013 ve ≥ 1 ton/yıl maddeler için 31 Mayıs 2018) üretim yapılıyorsa, bu malzeme ile ilgili maruz kalma ve risk değerlendirmesi yapılması gerekmektedir. Nanopartiküller de bu malzemelerin arasındadır ve çevreye olan risklerinin üretim aşamasında bilinmesi gerektiği vurgulanmaktadır [7].

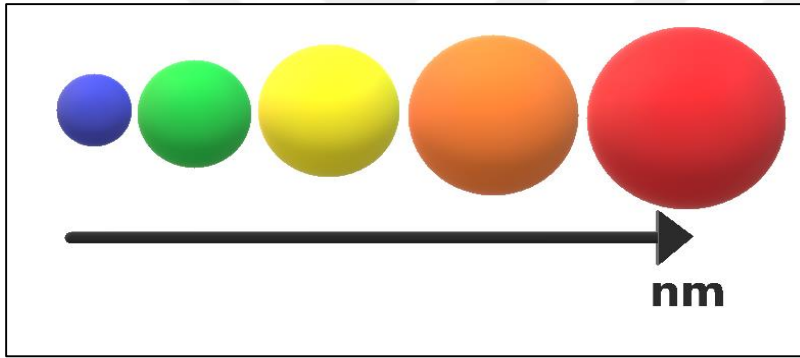
Nanopartiküller, kuantum partiküllerine göre daha az toksik olarak görülse de (nanopartiküller arasında en toksik olanının kuantum partikülleri olduğu düşünülmektedir), çevresel ortamlarda konsantrasyonu yüksek olduğundan, maruziyet düzeyi arttığı için çevre ve insan sağlığına daha büyük risk oluşturmaktadır [8]. REACH Direktifinde görüldüğü gibi, nanopartiküller için önlem alınmaya başlanmıştır fakat, literatürde önemli olduğu vurgulanmış olsa da, kuantum partikülleriyle ilgili halihazırda belirgin bir risk dile getirilmemiştir.

1.1.3 Kuantum Partikülleri

Yarıiletken nanopartikül olarak da bilinen, yarıiletken kristal yapıdaki kuantum partikülleri (QD), 1970' lerde teori olarak sunulmuş, 1980' lerin başında ise sentezine başlanmıştır. Ekimov ve arkadaşlarının 1985'te yaptığı çalışmada, kuantum partiküllerindeki enerji seviyeleri ile renk değişimi ilk kez ilişkilendirilmiştir [9]. 1993 yılında ise Murray, Norris ve Bawendi tarafından ilk kez başarılı bir şekilde yüksek kaliteli kadmiyum yarıiletken kuantum partikülleri sentezlenmiştir [10]. Reaktif çekirdeğe sahip kuantum partikülleri, II-VI veya III-V elementleri gruplarından oluşan yarı iletken kristallerdir [11]. 1- 20 nm boyut aralığında metal ve yarı iletken nanokristallerin, boyutlarına bağlı olarak iletim bandındaki farka göre enerji seviyeleri ve ışıma değerleri değişmektedir [12], [11]. Boyutunun, şeklinin ve

yüzey kimyasının kontrol edilebilir olması ve boyuta bağlı fotokimyasal özelliklerinin ayarlanabilmesi, özellikle sağlık, biyoloji ve optoelektronik alanında, kuantum partiküllerini kullanışlı yapan en büyük etkidir [13], [12], [11].

Kuantum partiküllerinin üretim ve geliştirilme aşaması iki-üç onyıllı sürmüştür. Yeni ekran teknolojisi, aydınlatma, güneş pilleri, LED'ler, sensörler, biyogörüntüleme gibi, kuantum partikülü tabanlı ürünlerin geliştirilmiştir [14]. Bunların yanında, halihazırda, kütleli tüketim ürünlerinde de kullanılmaya başlanmıştır. Bu ürünler arasında en dikkat çeken örneği Samsung' un yeni üretmiş olduğu QLED televizyonları gösterilebilir. Bununla birlikte, kuantum partiküllerinin evlerimize kolayca giriş yapabileceği rahatça öngörülebilmektedir. Şekil 1. 1' de gösterildiği gibi, kuantum partiküllerinin boyutu arttıkça, maviden kırmızıya doğru ışınma rengi değişmektedir. LED ve biyogörüntüleme teknolojisinde, boyuta göre değişen bu renk skalası sayesinde daha kaliteli üretimler elde edilmektedir.



Şekil 1.1. Kuantum partiküllerinin boyuta göre renk değişimi

Nanowerk Nanomaterial veritabanına göre, dünya çapında kuantum partikülü ürünleri 231' e ulaşmıştır. Tahminlere göre, 2022 yılında kuantum partikülü teknolojisi, ürün ve uygulama pazarının 7,5 milyar dolara ulaşması beklenmektedir [15]. Bu rakamlara paralel olarak, kuantum partiküllerinin daha fazla üretim ve uygulama alanlarında kullanımına yönelik Ar-Ge yapılması ve bunun sonucu olarak da, farklı çevresel ortamlara salımının kaçınılmaz olarak artacağı öngörülmektedir.

1.1.4 Kuantum Partiküllerinin Risk Değerlendirmesi ve Yönetimi

Kuantum partiküllerinin, üretim, taşıma, kullanım ve emisyon aşamalarında devamlı olarak doğaya salımı söz konusudur [16]. Fakat, yeni bir teknoloji olmasından dolayı, çevreye ve insan sağlığına olan potansiyel tehlikeleri tam olarak

bilinememektedir [17], [18]. Risk değerlendirmelerinin yapılabilmesi için, çevreye olan taşınımını ve akıbetini iyi bir şekilde anlamak gerekmektedir. Tezin 2. Literatür Özeti bölümünde detaylı değinildiği gibi, bu konuyla ilgili çalışmalar mevcut olsa da, kapsam olarak kısıtlı ve az sayıdadır.

Kuantum partiküllerinin çevreye girişi için olası değarj yolları, üretim ve imalattan, kanalizasyon- arıtma tesislerinin atıklarından ve atık- yakma tesislerinden kaynaklanan emisyonlardan kaynaklanmaktadır. Bu dağılımlar, yerel- noktasal kaynaklardır ve tahmini çevresel konsantrasyonları, coğrafi dağılımları ile birlikte bölgeler arasında büyük ölçüde değişebilmektedir [8].

Kuantum partiküllerinin ağır metal içermesi sebebiyle çevreye zararlı olduğu bilinmektedir. Ağır metaller, biyolojik olarak ayrışılabilir olmaması ve canlı organizmalarda birikimi sebebiyle, çevre ve insan sağlığı için tehlike arz etmektedir [19]. Bu toksik etkiyi azaltmak için en etkili yol çekirdek halindeki kuantum partikülleri, inorganik kabuk kaplamalar ve organik ligandlar ile kaplamaktır. Kabuk kaplamalar ile kuantum partiküllerinin boyutu, şekli, kimyasal yüzeyi ayarlanabildiği ve verimi artırabildiği için, çekirdek halinde bulunan kuantum partiküllerine oranla daha fazla tercih edilmektedir.

1.1.4.1 Kuantum Partiküllerinin Toksisite Değerlendirmesi

Bu kısımda kuantum partiküllerinin çevreye ve insan sağlığına olan etkisini daha iyi anlamak için, toksisite çalışmalarından bahsedilmiştir. Sudaki akıbeti ve taşınım ile doğrudan ilgili olmasa da, kuantum partiküllerinin zararlarını daha iyi görebilmek için, yapılan toksisite çalışmalarına bu kısımda yer verilmiştir.

Kuantum partikülleri, yapıları sebebiyle halihazırda toksik bileşenlere sahiptir. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, ağır metal içeriği, geniş spesifik yüzey alana ve küçük boyuta sahip olması, onları başlı başına tehlikeli hale getirmektedir [20]. Bunun yanı sıra, iyon salımı ile birlikte ağır metallerin ortama süzülmesi ve genellikle UV ışık altında gerçekleşen oksidatif yan ürünler olan ROS'ların oluşması davranışının da organizmalar üzerinde toksik etkilere neden olduğu birçok çalışma ile kanıtlanmıştır.

Kuantum partikülleri arasında en yaygın kullanılanı, kadmiyum içeren olanlarıdır. Kadmiyum ve selenyum International Agency for Research on Cancer (IARC)

tarafından yayınlanan tabloya göre, 1. sınıf tehlikeli, yani kanserojen etkiye sahip metaller olarak gösterilmektedir.

Kuantum partiküllerini daha stabil, yani çevreye ve insan sağlığına daha az zararlı hale getirmek için inorganik kabuk kaplama ve organik ligand kaplamaları kullanılmaktadır. Bu kaplamalar, yüzeyin kapatılması ile iyonların süzülmesine ve bununla birlikte oluşacak ROS üretimini azaltmaktadır. Kaplamaların yüzeyden ayrılması veya başka maddeler ile yer değiştirmesi, uzun vadede sucül ortamda kaçınılmaz olduğu için, sonuç olarak iyon salımı, ROS üretimi ve agregasyon gibi davranışlar doğal ortamlarda gözlenmektedir. Halihazırda kaplama türlerinden hangisinin veya hangi ortam koşullarının stabilizasyon açısından daha etkili olduğunu öğrenmek için birçok toksisite çalışması mevcuttur. Kuantum partiküllerini stabil hale getirmek için kullanılan kaplama ligandları da ayrıca toksik etkiye sahip olabilir ve toplam toksisiteyi etkilediğini iddia eden çalışmalar literatürde bulunmaktadır [21].

İyon salımı ve ROS üretimi dışında, agregasyon davranışı da toksisiteyi etkileyebilir. Bununla ilgili tartışmalar hala devam etmektedir. Agregata haline gelmiş kuantum partikülü boyutun büyümesiyle çökerek sedimanda sabit halde kalabilir ve sedimanda yaşayan organizmalara kolayca geçebilir. Agregata olmadığında ise uzun mesafelere taşınabilir ve yayılarak, diğer ortamlarda farklı süreçlere maruz kalabilir [21]. Taşındığı ortamlarda ne tür davranışlar sergileyeceği bilinmezlik oluşturmaktadır.

Model organizma *Daphnia Magna* ile yapılan bir toksisite çalışmasında Mercaptopropionic acid (MPA) ile gum arabic/tri-n-octylphosphine oxide (GA-TOPO) kaplamaları (CdSe/ZnSe) ve ışık türleri arasındaki toksisite farkını araştırılmıştır. Çalışmada, *Daphnia magna*'nın GA-TOPO ile kaplanmış kuantum partikülüne daha duyarlı olduğu ve toksisitenin sırasıyla doğal güneş ışığı alan ortam >UV-B ışığı olan ortam>beyaz floresan olan ortam>karanlık ortam şeklinde değiştiği gözlenmiştir [22]. Aynı şekilde, poly(acrylic acid)-octylamine copolymer (PAA) ile poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene) (PMAO) kaplamaları karşılaştırılmış, PMAO ile kaplanan CdSe/ZnS kuantum partikülünün Cd²⁺ olarak, *Daphnia magna*'nın içinde daha fazla bulunduğu tespit edilmiştir [18]. Belirli bir konsantrasyona kadar (30 µM), PEG-silika kaplı CdSe ve CdSe/ZnS partiküllerinde, kaplamanın Cd salımını önlediği, kaplamalar arasında yapılan karşılaştırmada ise,

en fazla PEG, polimer kabuğun da MPA' ya göre daha etkili bir bariyer oluşturduğu belirlenmiştir [23]. Çekirdek (CdTe) halindeki kuantum partikülü ile çekirdek-kabuk-kabuk (CdTe/CdS/ZnS) halindeki kuantum partikülünün karşılaştırılmasında, çekirdek-kabuk-kabuk halinde olanın daha az toksik olduğu sonucuna varılmıştır [24].

Kuantum partiküllerinin boyutlarının çevresel ortamda davranışlarını nasıl değiştirdiğini belirlemek için değerlendirme yapmak isteyen bir çalışmada, Mercaptopropionic acid (MPA) ile kaplanmış CdTe kuantum partikülünün, kırmızı-ışık yayan, büyük boyuttaki (5.2 nm) hali ilk saat PC12 ve N9 hücrelerinin çekirdeğine giremediğini, (yeşil-ışık yayan) küçük boyuttaki (2.2 nm) halinin ise kısa sürede daha rahat şekilde hücre içine yerleştiği gözlenmiştir [25]. Aynı şekilde farklı boyutlar arasındaki karşılaştırma yapan başka bir çalışmada, üç farklı boyut (yeşil ışık yayan-YQD, sarı ışık yayan-SQD ve kırmızı ışık yayan-KQD) kullanılarak, *Escherichia coli* (*E. coli*) bakterileri üzerindeki etkisine göre, parçacık boyutu ne kadar küçükse, o kadar zehirli olduğu (YQD>SQD>KQD) gözlenmiştir [26].

İyon halindeki Cd ile çözünmemiş, stabil CdTe kuantum partikülü karşılaştırıldığında, Cd²⁺ iyonlarının daha toksik etkiye neden olduğu, bunun yanı sıra Cd²⁺ iyonlarının ROS üretimine de katkıda bulunmuş olabileceği öne sürülmüştür [27].

Kuantum partiküllerin fareler üzerindeki toksik etkisinin çalışıldığı iki farklı deneyde, iki farklı sonuç elde edilmiştir. Uzun süreli izlenimler doğrultusunda, farelerin 4 aydan fazla bir zamanda kuantum partiküllerinden etkilendiği ve öldüğü sonucuna varılırken [28], Larson ve arkadaşları tarafından yapılan deneylerde, kuantum partiküllerinin fareler için belirgin bir toksik etkiye sebep olmadığı öne sürülmüştür [29].

Karaciğer modeliyle yapılan toksisite çalışmasında, CdSe kuantum partikülünden salınan Cd²⁺ iyonlarının toksik etkiye sebep olduğu, inorganik kabuk ile kaplamanın (ZnS) bu etkiyi düşürse de tamamen engellemediği bulunmuştur [30]. Embriyonik böbrek hücresiyle yapılan çalışmada ise, bozulmamış halde bulunan CdTe kuantum partikülünün (%70), hücreye geçiş oranının Cd²⁺ iyonlarından (%20) daha fazla olduğu ve bunun sonucunda daha sitotoksik olduğu belirlenmiştir [24].

CdTe ve CdSe/ZnS kuantum partiküllerinin toksisitelerini karşılaştıran Cho ve ark (20xxx), CdTe'nin sitotoksik, CdSe/ZnS kuantum partikülünün ise olmadığını gözlemlemiş ve buna bağlı olarak, toksik etkinin sadece Cd^{2+} salımına atfedilemeyeceğini, hücre ölümlerine ROS üretiminin etkisi olduğu öne sürmüştür [31]. Benzer şekilde, CdTe kuantum partikülünün K562 ve HEK293T hücreleri üzerinde toksik etkiye sebep olduğu ve bunun Cd^{2+} iyonu yanı sıra, ROS üretimiyle kombinasyonu sonucu toksisitenin kaynaklandığı, oksidatif stresi indükleyerek sitotoksositeye neden olduğu görülmüştür [32]. CdS, CdSe, CdSe/ZnS kuantum partiküllerinin karşılaştırıldığı bir başka çalışmada CdS, hidroksil ve süperoksit radikaller üretirken, CdSe kuantum partikülleri sadece hidroksil radikaller üretmiştir ve CdSe/ZnS için radikal üretimi gözlenmemiştir [33]. Bunun sonuçlar doğrultusunda inorganik kaplamanın toksik etkiyi azalttığı düşünülebilir.

Kadmiyum içermeyen iki kuantum partikülünün (MPA kaplı ZnSe/ZnS ve InP/ZnS) toksik etkileri karşılaştırıldığında, ROS üretiminin çinko içeren kuantum partikülünde daha fazla olduğu ve indiyumlu kuantum partiküle göre daha toksik olduğu gözlenmiştir. Kadmiyumlu kuantum partiküllerine oranla her iki kuantum partikülünün daha az toksik olduğu belirtilmiştir [34].

Kadmiyum içeren (CdSe/ZnS) ve indiyum içeren (InP/ZnS) kuantum partiküllerinin *in vitro* toksisite karşılaştırmalarını yapmak için, kadmiyumdan daha fazla iyon süzüldüğü ve kadmiyumlu kuantum partikülünün 48 saat içinde büyük oranda hücre ölümü görülürken, indiyum içeren kuantum partikülünün varlığındaki indiyum süzülmesi de gözlenmesine rağmen, hücre ölümünün önemsiz olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, Reaktif Oksijen Türleri (ROS) üretiminde de kadmiyum içeren kuantum partikülleri, indiyum içeren kuantum partiküllerine oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir [35].

Kuantum partikülleri, yapıları ve özellikleri bakımından farklı olması nedeniyle, yapılan farklı toksisite çalışmalarının sonuçları karşılaştırılamayabilir. Ortam özellikleri, yüzey kaplaması gibi değişkenler ile farklı gözlemler elde edilmektedir. Bu nedenle daha fazla çalışmaya ve araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Kuantum partiküllerinin toksik etkilere neden olduğu kesin olsa da, nedenleri hala tartışma konusudur. Bazı araştırmacılar Cd^{2+} iyonundan [18], [27], [30], bazıları ise ROS üretiminden kaynaklandığını savunmaktadır [31], [36]. Fakat, ROS üretiminin toksik etki yaratmayacak kadar önemsiz olduğunu [37] veya stabil haldeki kuantum

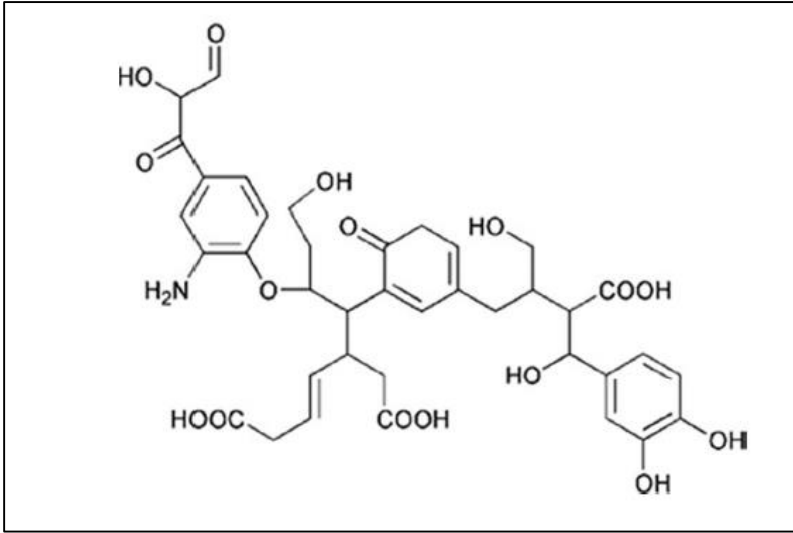
partiküllerinin salınmış iyonlara oranla daha tehlikeli olduğunu savunanlar da vardır [24].

Yapılan bu çalışmalar doğrultusunda, toksisiteyle ilgili düşüncelerin netleşmemesi ve tartışma halinde olması, bu çalışmaların sentezlenerek, bir kesin bir sonuç çıkarılmasını ve buna göre, belirgin bir yorum yapılmasını zorlaştırmaktadır.

1.2 Hümik Maddeler (Doğal Organik Madde)

Hümik maddeler, bitkisel, mikrobiyal ve hayvansal biyokütlelerin çürümesi ve dönüşümü sırasında oluşan karışımlardır [38]. Hümik maddeler tatlı sularda 1-100 mgL⁻¹ arasındaki konsantrasyonlarda halihazırda her yerde bulunur ve doğal ortamda önemli bir etken maddedir [39]. Bitki kökleri tarafından, topraktan Doğal Organik Maddeler emilmektedir. Doğal Organik Madde (DOM) ortamda her yerde bulunduğundan, nanopartiküller üzerindeki rolünün, suculsucul sistemlerde taşıma potansiyelini belirlemek için incelenmesi özellikle önemlidir. Hümik maddeler, pH dengesini kontrol etmektedir, kirleticilerin hareketlerini kısıtlamaktadır ve biyoyararlanımı etkilemektedir [40]. Hümik maddeler, DOM' un ana bileşenleridir (%50-80) [39]. Bununla birlikte, atıksu arıtma tesislerinden çıkış sularında çözünmüş organik maddenin %3–28' inin hümik maddeler olduğu da bildirilmiştir [41].

Şekil 2'de yapısal modeli gösterilmiş olan hümik maddeler, fiziksel ve kimyasal özellikleri etkileyen ve toprak verimliliğini arttıran toprağın çok önemli bileşenleridir. SuculSucul sistemlerde, nehirler gibi, çözünmüş organik maddelerin yaklaşık %50' si, pH ve alkaliniteyi etkileyen hümik maddelerdir. Su ekosistemlerinde biyolojik verimliliği ve su arıtımında dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu etkilemektedir [42].



Şekil 1.2. Hümik asidin yapısal modeli [38]

1980' li yıllarda hümik maddelerin inorganik kolloidal yapıları (su sistemlerindeki partiküllerin 1 nm ile 1 µm arasındaki boyutta olanlara verilen isim) stabile ettiği kabul edilmiştir [43]. Daha sonra, kolloidlerin yapısına göre (molar kütle, boyut ve elektrik yükü, yük stabilizasyonu) agregasyon eğiliminin azalabileceği veya partiküller arası köprüleme mekanizmasıyla agregasyon eğilimine neden olabileceği gözlenmiştir. Şelatlanma veya amfifilik özelliklere göre, kuantum partiküllerinin yüzeyini kaplayabilmektedir, bu da kuantum partiküllerinin modifikasyonunda ve doğadaki davranışlarının değişmesinde etkili olabilmektedir [42].

Biyoyararlanım gibi durumlarda etkisi oluğu bilinen hümik maddelerin, çevresel kirleticilerin taşınım ve parçalanmasında önemli rol oynamaktadır [44]. Çözeltide, hümik maddeler, ağır metaller gibi çevresel kirleticilerle kompleksler oluşturabilmektedir [45], [16]. Bu etkileşimler, bu bileşiklerin organizmalar tarafından alınımını ve toksisitesini değiştirmektedir. Kirletici maddelerin ortamdaki davranışlarını etkileyebilir ve ayrıca bazı kirleticilerin kimyasal parçalanmasında katalizör olarak hareket edebilir [46]. Çevrede ağır metallerin bulunması, hümik maddelerin varlığı nedeniyle büyük olasılıkla ağır metallerin biyoyararlılığını ve toksisitesini arttırmaktadır [47]. Hümik maddeler, doğal ortamdaki kolloidlerle etkileşime geçebilir ve DOM kuantum partiküllerinin stabilite ve mobilite davranışlarını etkili olabilirler [48].

1.3 Faz Transfer Çalışmaları

Faz transfer çalışmaları, 20 yıldan beri nanopartiküller için geniş çalışma ve farklı metotlar içermektedir. Kuantum partikülleri için ise, yeni olmasına karşın, denenmiş ve sonuç alınmış uygulamalar vardır. Kuantum partikülleri için yapılan faz transfer çalışmaları genelde sentez, kuantum verimi ve biyouyumluluk alanlarındaki uygulamaları geliştirmek için yapılmaktadır. Bu çalışmaların amacı, taşınım ve akıbet süreçlerini anlamak değil, tamamen uygulama amaçlıdır. Kuantum partiküllerinin çevresel etkisini belirleme özelinde yapılmış olan akıbet ve taşınımı anlamaya yönelik yapılan sadece bir çalışma mevcuttur [38]. Bu çalışma ise kadmiyum içeren kuantum partikülü olan CdSe/ZnS' yi içerdiği için, farklı kuantum partikülü türlerinin davranışını anlamak için çalışmalara ihtiyaç vardır.

Diğer nanopartiküllerin çevresel etkisini değerlendirmek için yapılan faz transfer çalışmalarına örnek gösterilebilecek bir çalışma olarak, Hristovski vd. tarafından, n-C60 and Fn-Ag nanopartiküllerinin oktanol ve su arasındaki dağılımında, pH ve iyonik gücün (10 mM ve 100 mM) etkileri incelenmiştir. Nanopartiküllerin öncelikle, birbirine karışmayan iki faz arasındaki arayüzeyde agrega olduğu ve daha sonra suda dağıldığı belirlenmiştir. pH değerinin asidik olmasıyla ve iyonik gücün artmasıyla, nanopartiküllerin stabilize olduğu ve arayüzeyde toplanma oranının arttığı gözlenmiştir [49].

Nanopartiküller için yapılan faz transfer çalışmasına iyi bir örnek olarak Wang ve diğerleri (2003)' nin yaptığı çalışma gösterilebilir. Oleik asit ile kaplanmış demir oksit ve gümüş nanopartikülleri, kuvvetlice karıştırılarak hekzandan, α -cyclodextrin (α -CD) bulunan suya faz transferi gerçekleştirilmiştir. Saf suda sonuç alınmayınca, suya tuz eklenmiş (NaCl, KCl, KBr, KI, ve NaBr tuzlarının hepsinde başarılı olunmuştur) ve iyonların kuantum partiküllerinin yüzeyindeki iyonlar ile etkileşime geçerek, destabilize olduğu gözlenmiştir. Agrega haline gelen partiküller, α -cyclodextrin (α -CD) ile oleik asidin (OA) yer değiştirmesi sonucu, hidrofobik yapının hidrofilik olarak suya geçiş yaptığı gözlenmiştir [50].

Biyomedikal sistemlerde kullanılmak üzere, QD' lerin iyi su çözünürlüğü ve biyouyumluluğa sahip olması ve ayrıca yüksek fotolümenans (PL) kuantum verimleri ve fotostabilite göstermesi gerekmektedir. Nanopartiküllerin, su fazından organik faza veya organik fazdan su fazına (polar yapıdan, apolar yapıya veya tam tersi)

transferini içeren kapsamlı değerlendirme içeren derleme makaleler literatürde mevcuttur [51].

Güvenli üretim ve çevreci tasarımlar için farklı ortamlarda oluşturulan faz transferi empirik çalışmalarıyla kuantum partiküllerinin akıbeti hakkında daha fazla bilgi birikimine ihtiyaç vardır.

1.4 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu bölümde, çalışmanın neden önemli olduğu, kullanılan kuantum partiküllerinin ve ligandların nasıl seçildiği açıklanmıştır.

1.4.1 Tezin Amacı

Nanopartiküller küçük boyutları ile makro boyuttaki kirleticilere nazaran daha farklı davranışlar sergilemektedir ve organizma içine daha kolay ulaşabilmektedir. Boyut küçüldükçe, partiküllerin kontrolü doğal olarak zorlaşacaktır. Ayrıca yeni bir teknoloji olması, bu konudaki bilgilerin yeterli seviyeye gelmesi için daha fazla araştırmaya gerek olduğunu göstermektedir. Hem boyutunun küçük olması hem de yeni bir teknoloji olması açısından, potansiyel tehlikelerinin daha iyi anlaşılması için, nanopartiküllerle ve özellikle de kuantum partikülleriyle doğal ortama uygun veya en yakın seviyedeki ortam koşullarında çalışmalara halen ihtiyaç duyulmaktadır.

Kuantum partiküllerinin çevreye olan etkisini, akıbet ve taşınımını incelemek için yapılan çalışmalar sınırlı sayıda da olsa mevcuttur ve ortamda gösterdikleri davranışlar hakkında genel hatlarıyla bilgi sahibi olunmasına yardımcı olmaktadır. Fakat bu çalışmalar hala çok sınırlıdır ve geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Mevcut çalışmalar en iyi performansa sahip CdSe kuantum partiküllerinin davranışlarına odaklanmıştır. Ancak çevre mevzuatları gereği kadmiyum içermeyen kuantum partiküllerinin kullanımının artacağı düşünüldüğünden farklı yarıiletkenlerden oluşan kuantum partikül türleri ile ilgili çalışmalara ihtiyaç vardır. Ayrıca, yapısal olarak ligand seçeneği çok fazla olduğundan çevresel açıdan en uygun ligandların hangilerinin olduğunun ortaya çıkarılması gerekmektedir. Bu çalışma bahsedilen bu eksikliklerin giderilmesine yönelik tasarlanmıştır.

1.4.2 Kapsam

Bu tez çalışması, empirik bir çalışma olarak dizayn edilmiştir. Çalışmada incelenen kombinasyonlar bu bölümde sunulmuştur.

Seçilen Kuantum Partikülleri Yapıları:

Üç çeşit kuantum partikülü seçilmiştir. Üçü de genel üretim eğilimi bu şekilde olduğu için çekirdek- kabuk (core- shell) yapıda seçilmiştir. CdSe/ZnS kuantum partikülleri en yaygın kullanılan ve en iyi performansa sahip kuantum partikülü olmasına rağmen, kadmiyumun toksik etkisinin bilinmesi ve EU RoHS Direktifi ve diğer politika araçlarıyla yeni ürünlerde kullanılması tartışma konusudur. Bu nedenle, üreticiler için kadmiyum içermeyen kuantum partiküllerinin üretilmesine doğru bir geçiş yaşanmaktadır. Kadmiyum içermeyen kuantum partikülleri arasında performans olarak CdSe/ZnS' ye en yakın InP/ZnS, CuInS/ZnS partiküllerdir ve gelecekte kadmiyumsuz kuantum partikülleri arasından indiyum içeren kuantum partiküllerinin yaygınlaşacağı tahmin edilmektedir.

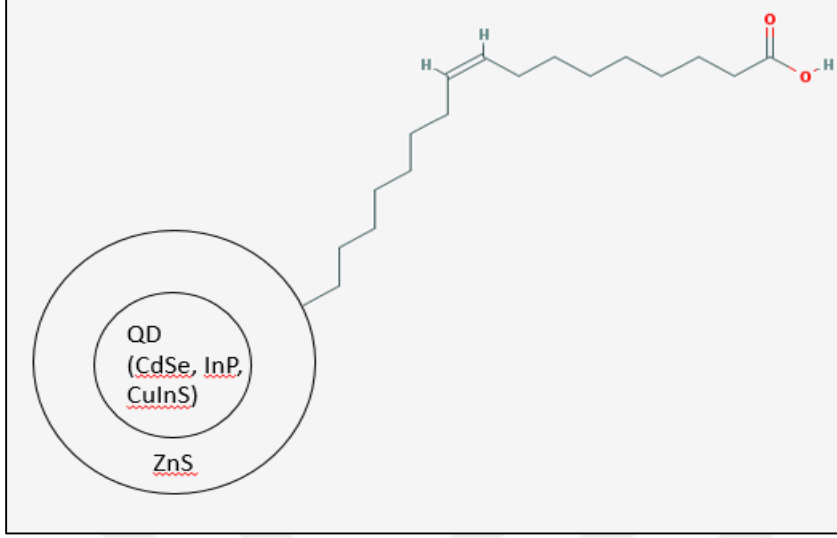
Bu bilgiden hareketle InP/ZnS, CuInS/ZnS kuantum partiküllerinin farklı çevresel ortamlarda ve koşullarda davranış ve taşınımının incelenmesi gerekmektedir. InP/ZnS, CuInS/ZnS kuantum partiküllerinin çevresel etkisinin değerlendirmesi yapılabilmesi için akıbet ve taşınım deneylerinin farklı ortam ve koşullardaki deneylerinin yapılması gereklidir. Bu çalışmada InP/ZnS, CuInS/ZnS kuantum partiküllerinin organik fazdan su fazına geçme eğilimleri ve transfere etki eden prosesler incelenecektir. Bu aşamada, merak edilen soru; verimi yüksek olan kadmiyum içeren (CdSe/ZnS) bir kuantum partikülü ile, indiyum içeren (InP/ZnS, CuInS/ZnS) kuantum partiküllerinin akıbeti arasında ne tür farklar gözleneceğidir.

Seçilen Kaplama Ligandları:

Kuantum partiküllerinin, organik çözeltide sentezlenen liganlar arasında en yaygın üretime sahip olan 3 farklı ligand belirlenerek, bu ligandların kimyasal yapılarının farklı olması göz önünde bulundurularak çalışma için seçilmiştir. Amin fonksiyonel grubu içeren (biri daha uzun zincir yapısına sahip) iki adet aminli oktadesilamin ve oleylamin ligandlarıyla birlikte, oleik asit seçilmiştir.

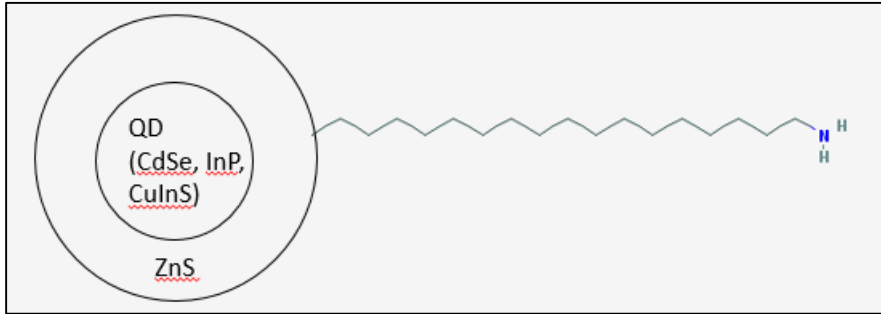
Oleik asit, doğada yaygın bulunan, pek çok bitki yağında ve hayvansal yağlarda %30 oranında bulunan doymamış bir yağ asididir. Suda çözünmez, organik çözücülerde iyi çözünebilir. Ticari alanlarda da kullanılan oleik asit, sabun

yapımında, cila üretiminde, tıp, deri ve tekstil alanında kullanılmaktadır. Şekil 1. 3. de görüldüğü gibi, uzun zincirli bir yapıya sahiptir.



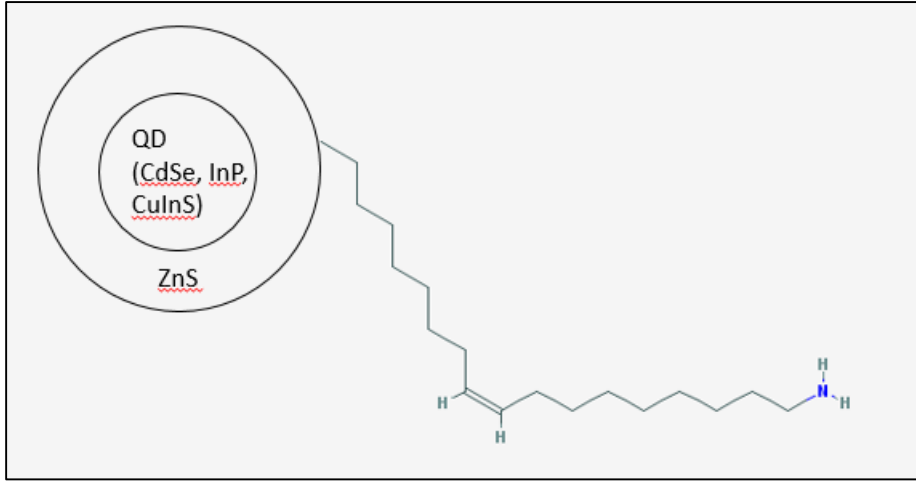
Şekil 1.3. Kuantum partikül kaplaması Oleik asidin yapısı [52]

Oktadesilamin, Şekil 1. 4'te gösterildiği gibi, uzun zincirli bir birincil alkimandır ve organik sentezler için geniş kullanım alanı vardır. Yumuşatıcı, mantar ilacı, su yalıtım maddesi, böcek öldürücü, dezenfektan ve boya malzemeleri gibi ürünlerde kullanılmaktadır. Suda çözünmez, organik çözeltilerde çözünmektedir.



Şekil 1.4. Kuantum partikül kaplaması Oktadesilaminin yapısı [53]

Şekil 1. 5' de gösterilen Oleylamin, uzun zincirli bir birincil alkimandır. Yapıştırıcı, petrol üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Suda çözünmez, organik çözeltilerde iyi çözünür.



Şekil 1.5. Kuantum partikül kaplaması Oleylaminin yapısı [54]

Çizelge 1. 1' de gösterildiği gibi, ligandların çevresel ortamda davranışa etkisini belirleyen önemli noktalar, yapılarında uzun zincir bulunup bulunmaması, moleküler ağırlık, iyonik yükü ve sudaki çözünürlük düzeyidir. Seçilen ligandların üçünün yapısında da uzun zincir bulunmaktadır. Üçü de pozitif yüklüdür. Moleküler ağırlıklıları ise, birbirine çok yakındır. Sudaki çözünürlükleri de yok denecek kadar azdır, OA' nın diğerlerine göre daha fazladır. Yani, seçilen üç ligandın özellikleri birbirine çok yakındır. Ancak yapısal olarak ligandlar farklılık göstermektedir. Amin fonksiyonel grubu içeren (biri daha uzun zincir yapısına sahip) iki adet aminli oktadesilamin ve oleylamin ligandlarıyla birlikte amin içermeyen oleik asit seçilmiştir. Yapısal farklılıkları nedeniyle gösterecekleri davranışı önceden tahmin etmek zorlaşmaktadır.

Çizelge 1.1. Seçilen ligandların özellikleri

Ligand Türü	Uzun Zincir Yapısı	Moleküler Ağırlık	Yük	Sudaki Çözünürlük
Oleylamin ($C_{18}H_{37}N$)	x	267.501 g/mol	+	6.20×10^{-4} mg/L
Oktadesilamin ($C_{18}H_{39}N$)	x	269.517 g/mol	+	5.59×10^{-4} mg/L
Oleik Asit ($C_{18}H_{34}O_2$ veya $C_{18}H_{33}O_2$)	x	282.468 g/mol	+	1.15×10^{-2} mg/L

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde kuantum partiküllerinin sudaki akıbeti ve taşınımıyla yapılan çalışmalar, ortam koşulları, kuantum partiküllerinin gösterdiği davranışlar ayrıntılı açıklanmıştır. Tezin bu bölümü “Advances in Environmental Technology” kitabında yayınlanmıştır. Bu yayın Ek-2’ de sunulmuştur.

2.1 Sucul Ortamda QD' lerin Akıbetini Ve Taşınmasını Etkileyen Majör Süreçler

Bu kısımda, kuantum partiküllerinin, sucul ortamlarda gösterdiği ana davranışlar ile ilgili bilgiler sunulmuştur.

2.1.1 Agregasyon

Agregasyon ve çözünme, su ortamında kuantum partiküllerinin akıbet ve taşınımını etkileyen iki ana süreçtir. Agregasyon olduğu zaman, emisyon spektrumunda kırmızıya doğru bir kayma gözlenmektedir. Agregasyon, yüzeyi ligand ile kaplanmış olan QD'lerin çekirdek veya çekirdek-kabuk yapısından ayrılmasıyla gözlenmektedir. Ligandın yüzeyden ayrılması, ligand ile kuantum partikülünün çekirdek veya çekirdek- kabuk yapısı arasındaki kovalent bağın belirli koşullar altında kırılmasıyla ortaya çıkmaktadır [55]. Ligandın yüzeyden ayrılma süreci, üretim aşamasında QD'lerin nasıl kararlı hale getirildiğine bağlıdır. Sterik stabilizasyon ve elektrostatik stabilizasyon, stabilizasyon için iki geleneksel mekanizmalardır [56]. Agregasyon, klasik Derjaguin, Landau, Vervay ve Overbeek (DLVO) teorisi ile açıklanmaktadır ve çekici kuvvetlerin itici kuvvetlere baskın olduğu durumlarda ortaya çıkmaktadır [38]. Çekici kuvvetler (Van der Waals) nedeniyle, partiküller kümelenme eğilimindedir ve parçacık boyutu ne kadar küçük olursa birim kütle başına kısmi çekici kuvvetler o kadar büyük olmaktadır. QD' ler ligandların yüzeyden ayrılmasıyla destabilize olarak, orijinal boyutundan daha büyük bir boyuta ulaşmasıyla agrega olabilirler. Kuantum partiküllerinin destabilize olması, bulundukları ortama göre, kendisine ait yapısını kaybedip, agrega olma veya iyonlarını salma davranışlarına sebep olmaktadır. Kuantum partikülleri genelde sterik stabilizasyon ile stabilize edildiğinden çoğu zaman stabilizasyon için kullanılan ligand kuantum partiküllerinin agregasyon davranışı gösterip göstermeyeceğini dikte etmektedir.

Tezin 2.3 bölümünde Kuantum Partiküllerinin Akıbetini ve Taşınımını Etkileyen Sucul Ortamlardaki Çevresel Faktörler kısmında anlatıldığı gibi, suda Doğal Organik

Maddenin (DOM) mevcudiyetinde, DOM kuantum partiküllerinin yüzeyine adsorbe olabildiği için karanlık ortamlarda, yüksek pH değerlerinde (>8) ve spesifik ligandlar veya inorganik kabuk kaplamalar kullanıldığında agregasyon gözlenmeyebilmektedir.

Agregasyon derecesi büyük ölçüde QD' lerin sudaki mobilitesini belirlemektedir [57]. Agregasyonun olmaması kuantum partiküllerinin daha kararlı davranış sergilediğini göstermektedir [58]. Arıtma tesislerinde, kuantum partiküllerinin, topaklanma ve koagülasyon işlemleri yoluyla sudan uzaklaştırabilmesi için agregasyon istenilen bir davranıştır. Ancak doğal ortamda agregasyon bir risk oluşturmaktadır. Kümeleşen QD' ler çap olarak daha büyük olduğu için sucul ortamın yüzeyine yerleşebilir [55] daha az hareketli hale gelerek, organizmalar tarafından alınma potansiyeli artmaktadır. Böylece, besin zincirine girerek sağlık riski oluşturabilir [57].

2.1.2 İyon Salımı- Süzülmesi

Kaplama ligandlarının organik maddeler ile yer değiştirmesi veya yüzeyden ayrılması üzerine, QD' lerin yüzeyindeki moleküller çözünmekte, QD'lerin türüne bağlı olarak, Cd^{2+} , Zn^{2+} , Se^{2-} ve diğerleri çekirdek ve kabuk yapısındaki iyonlar serbest hale geçmektedir) [38]. Bu süreçle birlikte 2.3. Kuantum Partiküllerinin Akıbetini ve Taşınımını Etkileyen Sucul Ortamlardaki Çevresel Faktörler kısmında anlatıldığı gibi, sudaki fotoliz veya oksidasyona bağlı olarak [59], emisyon spektrumunda maviye doğru bir kayma gözlenmektedir [38]. Bu iyonların salımı, Cd^{2+} iyonu konsantrasyonları 100–400 μM arasındayken, önemli bir hücre ölümüne sebep olarak görüldüğünden ekotoksikite riski oluşturmaktadır [59]. Bu iyonlar organizmaların dokularına kolaylıkla geçebilmektedir [60], [61], [62]. Cd^{2+} iyonları DNA hasarına, DNA onarımının inhibisyonuna ve serbest radikallerin oluşumuna neden olabilmektedir [27]. Ligand ile kaplanan kuantum partikülleri, oksidasyon ve fotoliz olaylarından ve dolayısıyla çözünmeden kısmen de olsa korunmuş olmaktadır. Böylece kuantum partikülleri daha stabil hale gelerek toksik etkisi azaltılabilmektedir [59].

2.1.3 ROS Üretimi

Işık mevcudiyetinde, kuantum partikülleri, etrafındaki oksijen molekülleri ile tepkimeye girebilir ve oksidasyonu başlatan maddeler olduğu bilinen ROS' ların üretimini indükleyebilir [63]. Serbest radikaller; DNA hasarı ve lipidlerin oksidasyonu nedeniyle biyolojik sistemlere zararlıdır [64]. Organizma Cd'ye maruz kaldığında,

ROS üretimi ve ardından da hücre ölümleri gözlenmiştir [36]. Kuantum partiküllerinin ROS üretimine neden olmasına rağmen, bu üretim miktarının önemli bir düzeyde olmayabileceği de düşünülmektedir [65]. Kabuk ile kaplanmış kuantum partikülleri, sadece çekirdek olarak bulunan kuantum partiküllerine oranla, ROS üretimine katkıda bulunacak kadar etkili olmadığı da gözlenmiştir. Yani, inorganik kabuk ile kaplamanın ROS üretimini engelleyebileceği düşünülmektedir [66]. Kuantum partiküllerinin çekirdek-kabuk yapısında olması ROS üretimini en aza indirirse de, kabuksuz yapıda sadece organik ligand ile kaplandığında, ROS üretimi engellenemez, organik ligandın ROS üretimini engelleyici etkisi yoktur [67].

2.2 QD'lerin Bileşik-Spesifik Özelliklerinin Akıbet ve Taşınımlarına Etkisi

Bu kısımda, kuantum partiküllerinin, sudaki akıbeti ve taşınımını etkileyen yapısal özellikleri hakkında bilgi sunulmuştur.

2.2.1 Yapısal Karmaşıklık

Kuantum partiküllerinin davranışını etkileyen en önemli faktörler, seçilen kaplama ligandlarının ve kabuğun türleridir. QD'leri, stabil hale getirmek ve kuantum verimini arttırmak için kuantum partikülleri, kabuk(lar) ve/veya organik kaplama ligandı ile kaplanmaktadır ve yüzey etkileşimleri pasifleştirilmektedir [68].

Çekirdek- kabuk ve ligandın yapısına/tipine ve elemental kompozisyonuna bağlı olarak, kuantum partikülleri doğal sucul ortamlarda farklı davranışlar sergilemektedir.

2.2.2 Elemental Kompozisyon

Kuantum partikülleri, periyodik tablonun II-VI veya III-V gruplarındaki elementlerden oluşan yarıiletken nanokristallerdir [11]. Yıllar boyunca, üzerinde çalışılan CdSe kuantum partikülüne ek olarak, II-VI veya III-V gruplarından oluşan partiküller de araştırılmış ve piyasaya sürülmüştür. Halihazırda birçok temel varyasyon olmasına rağmen, bu QD'lerin akıbet ve taşınımındaki farklılıklar henüz ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Ipe ve Lehnig (2005) CdS ile CdSe kuantum partiküllerini karşılaştırmıştır ve CdS QD'lerin iki farklı radikal (hidroksil ve süperoksit) oluşturduğunu, CdSe QD'lerin ise sadece hidroksil radikal üretimine neden olduğu gözlemlenmiştir [33]. Bu kategorideki diğer çalışmalar arasında, hem CdTe hem de CdSe QD'lerin karşılaştırılmasında Quevedo ve arkadaşları, 2013 ve Zeng ve arkadaşları, 2015 yer almaktadır [69], [70].

2.2.3 Çekirdek- Kabuk Yapısı

İnorganik kabuk ile kaplanmış bir kuantum partikülü, çekirdek- kabuk yapısındadır. En yaygın olarak kullanılan ZnS kabuğu, CdSe kuantum partikülünün yüzeyinin pasifleşmesini sağlamaktadır ve fotostabilitesini artırmaktadır, yüzey kusurlarını düzeltmektedir, toksisiteyi azaltmaktadır ve iyonların serbest kalmasını engelleyerek, oksidasyonu önlemektedir [71]. Çalışmalar, akıbet ve taşınım davranışlarında kabuğun, organik ligandlardan daha önemli olduğunu göstermektedir. Organik ligandlar yüzeyden ayrılabilir ve toksisiteye sebep, oysa inorganik kabuklar çekirdek kuantum partikül yapısını koruyabilir ve toksik etkilerini azaltarak çözünmeyi engelleyebilir [72].

Çekirdek halindeki kuantum partiküllerinin çözünme oranı, çekirdek- kabuk kuantum partiküllerinden çok daha yüksektir [24], [61]. Kabuk, stabilizasyonu sağlamaktadır ve iç katmanlardaki Cd^{2+} iyonlarının salınmasını önlemektedir. Ayrıca, çekirdek halindeki kuantum partiküllerinin, ROS üretimi çekirdek- kabuk kuantum partiküllerinden daha yüksektir [33]. Güçlü kimyasal bağından dolayı, CdS kabuk halinde kullanıldığında, stabilitesi güçlü olmaktadır. Kabuk yapısındaki Cd ve S arasındaki kimyasal bağlar, çekirdekte yer alan Cd ve Te arasındaki bağlardan daha güçlüdür. CdTe/CdS çekirdek-kabuk yapısı kısa süreliğine stabil halde bulunmasını sağlasa da, uzun vadede düşünüldüğünde, Cd^{2+} iyonlarının süzülmesini engelleyemeyeceği için, toksisite kaçınılmazdır [24].

2.2.4 Kaplama Ligandın Türü

Oldukça çeşitli ligandlar kullanıldığı için, mevcut akıbet ve taşınım çalışmaları, seçilen ligandlar açısından değişkenlik göstermektedir. Ligandın türü, agregasyon ve çözünme (iyon salımı) süreçlerini etkilediğinden, farklı ligandların kullanılması durumu, araştırmaları sentezlemeyi zorlaştırmaktadır.

Kaplama ligandları, kuantum partiküllerinin boyutunu ayarlamak, kuantum partiküllerinin yüzey kusurlarını azaltmak ve kuantum verimini (QY) arttırmak için kullanılmaktadır [73], [38]. Kuantum partiküllerinin yüzeyi hidrofilik (örn., Merkaptopropionik asit (MPA), tiyoglikolik asit) veya hidrofobik (örneğin trioktilfosfin oksit (TOPO), trioktilfosfin (TOP)) organik ligandlarla kaplanmaktadır. Yaygın kullanılan ligandlar arasında, amin grubu (heksadesilamin, oktadesilamin, olelamin), tiol grubu (merkaptopropanoik asit, oktanetiol), karboksilik asit grubu, oleik asit ve fosfinler (TOPO, TOP) bulunmaktadır [73], [74].

Organik ve su fazındaki kuantum partikülleri TEM görüntüsünde benzer boyutlara sahipken, kaplanmış olarak bulunan organik kuantum partikülleri (>5 nm), suda bulunan kuantum partiküllerinden (<5 nm) daha büyük hidrodinamik çapa sahiptir [75], [76]. Kuantum partiküllerinin stabilite oranı (agrega olmamış veya çözünmemiş), zincir yapısına, moleküler ağırlığına ve yapısal karmaşıklığına bağlı olarak değişmektedir [77]. Kaplamalar stabilize edici ajanlar olduğundan, QD' leri daha kararlı hale getirerek agregasyonu ve iyon salımını önlemektedir [73], [38]. İyon salımının önlenmesi daha az toksisite anlamına gelmektedir [61]. Ancak, ligandla kaplanmış olan kuantum partiküllerinin de, kararlılıklarından dolayı, *Daphnia Magna* model organizma ile yapılan çalışmada daha toksik davranış sergileyebildiği gözlenmiştir [22].

Ligandlar QD'lerin yüzeyinden ayrıldığında, çekirdek halinde, serbest kalan kuantum partikülleri, agrega olabilir veya iyon salımı davranışı sergileyebilir [38]. Ligandların yüzeyden ayrılma durumu, çevresel faktörlere ek olarak, kaplamanın yüzey yükü ve fonksiyonel grupların türünden (aminler, karboksilik asitler, tiyoller) etkilenmektedir.

Mevcut durumda, sucul ortamdaki QD' lerin akıbet ve taşınımında ligandların rolünü araştıran birkaç çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar arasında, karboksil kaplı ve PolyDialDimethylAmmonium Chloride (PDDA) ile kaplanmış CdSe QD' lerin karşılaştırılması yapılarak, CdSe- PDDA' nın agrega boyutunun, hümik asit (HA) varlığında %70 oranında arttığını göstermiştir. Karboksilik asit (COOH) ile kaplanmış CdSe QD' ler sadece %10 oranında artmıştır. Yazarlar, bu farkın, negatif yüklü HA ve pozitif yüklü PDDA kaplı CdSe arasında bir köprü kuran HA' nın yüzey yüküne bağlı olabileceği sonucuna varmışlardır. PDDA kaplı CdSe QD' ler, COOH kaplı CdSe QD' lerden daha fazla agrega olmuşlardır, çünkü negatif yüke sahip HA, yine negatif yüklü COOH kaplı CdSe QD' ler ile etkileşimde bulunmamıştır. COOH kaplı CdSe' nin çözünmesi hem ışık, hem de HA' nın varlığında artmıştır, oysa PDDA kaplı CdSe'nin çözünmesi önemli ölçüde değişmemiştir. Işık sınırlandığında ise, HA varlığında, bu iki QD tipi arasında çözünme oranında bir farklılık gözlenmemiştir [61].

UV ışınına maruz bırakılmış Polietilen glikol (PEG)- karboksilik asit, PEG- amin ve PDDA kaplı CdSe/ZnS kuantum partiküllerinin iyon salımını karşılaştıran bir

çalışmada, en fazla iyon salımı PEG- karboksilik asit QD' leri, ardından PEG- amin ve daha sonra PDDA kaplı QD' ler olduğu gözlenmiştir [77].

Organik fazdan suya geçen TOPO, TDPA ve oleik asit kaplı CdSe/ZnS QD' lerin faz transfer oranlarını karşılaştıran bir çalışmada ligand tipine göre farklılık göstermiştir. OA kaplı QD' lerin TOPO, TDPA kaplı QD' lere kıyasla faz transfer hızının daha yüksek olduğu gözlenmiştir [78].

2.2.5 Spesifik Yüzey Alanı/Boyutu

Diğer nanomateriyallere benzer şekilde, kuantum partikülleri de geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Nanopartiküllerin boyutunun azaltılması, yüzey alanının hacminde bir artışa neden olmaktadır. Boyut, yüzey- kütle oranını (spesifik yüzey alanı) etkilemektedir. Parçacık büyüklüğü ve yüzey alanı, biyolojik sistemlerle etkileşimde önemli bir rol oynamaktadır [64]. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzeydeki bol miktarda atomun bir sonucu olarak, yüzeyde bol reaktif alan yaratmaktadır ve hareketlilik özelliklerini etkilemektedir. Daha küçük olan nanopartiküller, daha geniş spesifik yüzey alana sahip olmalarından dolayı, biyoyararlanım için daha elverişli hale gelmektedir ve daha toksik olma ihtimalini ortaya koymaktadır [79]. Küçük boyutları nedeniyle biyolojik yapılara kolayca girebilmektedirler. Bazı hücrel bileşenlere ve proteinlere benzer boyutlarda olduklarından, hücrelerle kolayca etkileşebilirler [80]. QD' lerin parçacık boyutu azaldıkça, birim kütle başına nispi çekim kuvvetleri artar ve böylece parçacıklar toplu halde olduğunda dağılması daha zor hale gelebilmektedir [81]. Daha geniş spesifik yüzey alanlarından dolayı, daha küçük boyutlu QD' ler, daha büyük boyutlu QD' lerden daha aktif ve toksik olarak görülmektedir [82], [79]. Boyuttaki azalma, QD' lerin hücrelerde daha kolay hareket etmesine ve hücre teması üzerine potansiyel reaktivitesini artırmasına neden olmaktadır [83].

QD' lerin biyolojik yapılar ile etkileşiminin bir örneği olarak, Fang ve ark. (2012) tarafından, CdTe QD' lerin farklı boyutlarını kullanarak *E. Coli*' ye olan toksisite potansiyelleri araştırılmıştır. Daha küçük boyuttaki kuantum partiküllerinin bulunduğu deney düzeneğinde, daha fazla *E. coli* ölümü gözlemlenerek, küçük boyuttakilerin daha toksik etkiye sebep olduğu belirtilmiştir. Boyutu daha küçük olan kuantum partiküllerinin oluşturduğu yan ürünlerin hücrelere yayıldığı ve DNA, protein ve enzimler üzerinde toksik etkiler gösterdiği gözlenmiştir [26].

Büyük boyutlu kuantum partikülleri, küçük boyutlu kuantum partiküllerine oranla daha stabil olabilmektedir [84] ve bunların çözünmesi, daha küçük boyutlu QD'lerden daha düşük olabilmektedir. Cd^{2+} 'nın süzülmesi, küçük boyutlu parçacıklara ($0.36 \gg 0.02$ mg/L) kıyasla daha büyük boyutlu kuantum partiküllerinden daha az olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, QD'lerin ZnS kabuklarından, Zn^{2+} salımı her iki boyut için de yakın olduğu belirlenmiştir. Daha büyük boyutlu kuantum partiküllerindeki ROS üretimi % 6.1 iken, daha küçük boyutlu kuantum partikülleri için ise %7.1 olmasına rağmen, daha büyük boyutlu QD içeren suyun daha toksik olduğu gözlenmiştir. Bu yüksek toksisitenin sebebi, yan ürünlerin bozulmasını ve oksidasyon ürünlerini gösteren bilinmeyen yan ürünlerin oluşmasına bağlanmıştır [84]. Siy ve Bartl (2010), ayrıca küçük boyutlu kuantum partiküllerinin daha az stabil olduğunu ve oktadesilamin kaplı CdSe QD'lerle olan deneylerinde daha fazla süzülme davranışı göstermiştir [85].

2.2.6 Konsantrasyon

Farklı konsantrasyonlardaki QD'lerin davranışlarını inceleyen birkaç çalışmadan, Siy ve Bartl (2010), oktadesilamin (ODA) ile kaplanmış kuantum partikülünün farklı konsantrasyonlarını (2.2×10^{-7} M, 8.4×10^{-7} M ve 1.2×10^{-6} M) inceleyerek, konsantrasyon arttıkça, iyon salım hızının da arttığını göstermiştir. Bu durum daha yüksek konsantrasyonlarda daha güçlü itici güçlere maruz kalmaya atfedilmiştir [85].

QD konsantrasyonunun etkisini karşılaştıran başka bir çalışmada, süreçlerin konsantrasyondan bağımsız olduğu belirtilmiştir. Organik bir solventten (hekzan), suya faz transfer davranışının araştırılması üzerine olan çalışmada, TOPO kaplı CdSe kuantum partiküllerinin dağılımı veya flokülasyonu, konsantrasyona (27 nM, 65 nM, 96 nM, 160 nM) bağlı olmadığı belirlenmiştir [78].

Kuantum partiküllerinin toksisitesinin, kuantum partiküllerinin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak arttığı da başka bir çalışma tarafından gözlenmiştir [86].

2.2.7 Kristal Yapı

Kuantum partikülleri ligandlarla kaplanmış olsa dahi, kristal yapı davranışı gösterir [87]. Kristal yapı, verimi etkilediği için kuantum partiküllerinin uygulamalarında önemli bir unsurdur. Kristalinite arttıkça, kuantum partiküllerinin yüzey bozuklukları azalmaktadır. Yüzey kusurlarının en büyük ölçüde azaltılması, daha yüksek

fotoluminesans ile kuantum verimine ulaşmada ve daha verimli kuantum partiküllerinin üretilmesinde önemli bir faktördür [88].

Literatürde özellikle kristalinite değişimlerine odaklanan tek bir çalışma vardır. Zhang ve diğ. (2003) suda ve metanolde bulunan kuantum partiküllerinin ZnS kabuğunun düzensizlik düzeylerini araştırmak suretiyle kristalinitelerini çalışmıştır. Metanol içindeki ZnS' nin yapısal olarak modifiye edildiğini ve düzensizleştiğini gözlemlemişlerdir (yani ZnS kristal yapısı daha düzensiz hale gelmiştir). Suda ise, ZnS boyutunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. ZnS ve su yüzeyi arasındaki güçlü etkileşim, yani stabilizasyon sağlamıştır. Hidrojen ve oksijenin S ve Zn iyonlarına bağlandığı bulunmuştur, ancak düşük moleküler polariteye bağlı olarak metanoldeki yüzey etkileşiminin zayıf olduğu gözlenmiştir [89].

2.2.8 Ağır Metal Kullanımı

Kuantum partikülleri, sucul ortama bırakıldıktan sonra ağır metaller olan, kadmiyum, indiyum, bakır, çinko, tellür iyonları ve toksik selenyum iyonları salabilirler. Ürünlerdeki ağır metal kullanım miktarları, Avrupa Birliği' nin RoHS ve WEEE Direktifleri tarafından düzenlenir. Su yaşamında biyolojik işlevler için gerekli olmayan bir metal olarak, kadmiyum (Cd) ve selenyum (Se) iyonları, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından, içme suyu kirleticileri listesinde yer alan iyi bilinen toksik maddeler olarak gösterilmektedir [70]. Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC), kadmiyum ve kadmiyum bileşiklerini, insanlar için kanserojen olarak ifade edilen 1 numaralı kategoride yer alarak sınıflandırmıştır [90]. 2016' da EPA' nın tavsiye edilen su kalitesi kriterleri, içme suyundaki çözünmüş kadmiyumun (Cd^{2+}) akut ve kronik maruziyetinin sırasıyla 1,8 ve 0,72 $\mu g.L^{-1}$ olduğu belirlenmiştir [91].

2.3 Kuantum Partiküllerinin Akıbetini ve Taşınımını Etkileyen Sucul Ortamlardaki Çevresel Faktörler

Bu kısımda, kuantum partiküllerinin sudaki akıbetini etkileyen ortam koşullarında gösterdiği davranışlar incelenmiştir.

Kuantum partiküllerinin stabilizasyonu için kullanılan inorganik ve organik kaplamalar her durum için aynı olmayabilir ve stabilizasyon için yeterli olamayabilmektedir. Ortamın durumuna bağlı olarak davranışları değişebilir ve destabilize olabilir. Agregasyon, iyon salımı ve ROS üretim süreçleri, sucul ortamın birçok özelliğinden etkilenmektedir. Bu özellikler arasında pH, UV radyasyonu, DOM

miktarı ve bileşimi, kaplama ligandları, iyonik kuvvet ve kompozisyon, kuantum partiküllerinin konsantrasyonu ve sıcaklık yer almaktadır.

2.3.1 pH

pH' taki değişim, kuantum partiküllerinin akıbetini önemli ölçüde etkiler. Bulgular, pH'ın 5 ile 12 arasında olduğu zaman stabilitede önemli bir değişiklik yaratmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, pH 5' in altına düştüğünde, kuantum partiküllerinin çözünmesi ve agregasyonu giderek artmaktadır. pH 4 veya daha düşük olduğunda, iyon süzülmesi açıkça görülmektedir [58], [92].

Çevre daha asidik hale geldikçe, kuantum partikülleri daha toksik hale gelebilmektedir. Asidik koşullarda, kuantum partikülleri destabilize olarak, yüzey ligandlarının ayrılmasına yol açar ve bu durum agregasyon ile sonuçlanır. Yüzey kaplamalarının yüzeyden ayrılması, kuantum partiküllerinin yüzeylerinin kusurlu hale gelmesine neden olur ve daha fazla iyon salımı oluşur [92].

Sudaki tek değerlikli, iki değerlikli ve üç değerlikli iyonların varlığı, pH'ın etkisini değiştirebilmektedir. Tek değerlikli- iki değerlikli katyonların varlığının karşılaştırılması, iki değerlikli katyonlarda agregasyonun daha hızlı olduğunu göstermiştir. Tek değerlikli katyonlarla (K^+) yapılan çalışmalarda [58], karboksil PEG kaplı CdTe/ZnS kuantum partiküllerinin agrega olma eğilimi pH 5' den düştükçe, artmıştır. Benzer olarak, KCl (K^+) konsantrasyonundaki artışla agregasyon da artmıştır [58], [93], [92]. K^+ için olduğu gibi, iki değerlikli katyonların varlığında (Ca^{2+} , Mg^{2+}), pH azaldıkça ve Ca^{2+} ve Mg^{2+} konsantrasyonları arttıkça, agregasyon eğiliminin de arttığı belirlenmiştir. $CaCl_2$, konsantrasyonun KCl' nin yarısı kadar olmasına rağmen on kat daha fazla agregasyona neden olmuştur. Üç değerlikli katyon varlığında (Al^{3+}), agrega boyutunun, pH 8' den düşük olduğunda daha küçük olduğu ve pH 5' ten düşük olduğunda ise, Al^{3+} konsantrasyonunun artmasıyla, tek değerlikli ve iki değerlikli katyonun varlığından çok daha hızlı bir şekilde agregasyon oranı olduğu gözlenmiştir [92].

pH' ın faz transfer hızı davranışını da etkilediği gösterilmiştir. Bir organik çözücünden (heksan), suya faz transferinin araştırıldığı çalışmada, TOPO kaplı CdSe QD' lerin, pH 7 ve pH 9 iken (3 gün), pH 3' e göre transfer hızının daha uzun sürdüğü bulunmuştur. Geçiş oranının, en hızlı pH 3' de (24 saat) gerçekleştiği gözlenmiştir [94].

Sudaki CdTe ve CdSe kuantum partiküllerinin süzülme oranını karşılaştıran bir çalışmada, asidik ortamda (pH 3.5) CdTe kuantum partiküllerinden ayrılan Cd ve Te konsantrasyonu başlangıçta arttığı ve daha sonra yavaşça azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, pH 3.6 ve 10.5 arasında CdSe QD' leri için bir değişiklik gözlenmemiştir. pH 3.6' da Cd^{2+} salımı, uzun bir süre boyunca düşük bir konsantrasyonda olmuştur. Se salımının ise sınırlı olduğu görülmüştür [70].

2.3.2 UV Işınımı

Kuantum partikülleri, UV ışığı altındayken ROS üretimine neden olmaktadır ve ışığa maruziyet doğrultusunda, iyon salımının derecesi ve oranı artmaktadır [95], [61] [77]. ROS üretimi, kuantum partiküllerinin çözünmesine neden olmaktadır [61]. Işığın, QD' lerin akıbeti üzerindeki etkisini araştıran bir çalışmada, QD' ler yavaş yavaş ligandların yüzeyden ayrılmasından sonra, lazer ışınlarına maruziyet sonucu agrega olmuşlardır. Daha sonra maruziyet süresi 0 ila 2- 4- 8 saat arasında arttırıldığında, ligandların ayrılma derecesi ve agrega çapının arttığı belirlenmiştir [63]. Işık mevcudiyetinde, toplam kuantum partikülünün boyutu, DOM' un varlığından ve ligand kaplamalarının tipinden etkilenmiştir.

İki farklı boyuttaki CdSe/ZnS çekirdek- kabuk kuantum partikülünün ışığın etkisini araştıran Kusic ve Leszczynska (2012) çalışmasında, ışığa maruz kalan kuantum partiküllerinin agregasyon eğiliminin arttığı desteklenmiştir. Işık alan ortamda, daha büyük boyutlu kuantum partikülleri, küçük olandan daha fazla iyon açığa çıkarmıştır. Bununla birlikte, daha küçük boyutlu kuantum partikülleri için ROS oluşumunun daha fazla toksisite gösteren büyük boyutlu kuantum partiküllerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir [84].

Xiao ve diğ. (2017), ışık varlığında, DOM' un ve kaplama tipinin, çözünürlük ve ROS üretimindeki etkilerini araştırmıştır. Tamamen karanlık ortamda önemli bir çözünürlük gözlenmemiştir. Çözünme oranı, hümik asitsiz bir ortamda artan ışık miktarı ile artmıştır. Hümik asit eklendiğinde, sınırlı ışık ortamında COOH ve PDDA kaplı QD' ler için önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla birlikte, ışık alan ortamda, sadece CdSe- COOH kaplı QD için çözünme oranı artmıştır, ancak PDDA kaplı QD' lerin artmamıştır. Her iki kaplama da, HA ve ışığın varlığına ROS üretimine neden olmuştur [61].

UV radyasyonu altında kaplama tipinin etkisini karşılaştıran bir çalışmada, QD' lerden en fazla iyon süzülmesi görülen ligand kaplama türünün PEG- karboksilik

asit, ardından PEG- amin ve PDDA olduğu belirlenmiştir. HA' nın eklenmesi, ROS oluşumunu ve QD' lerin oksidatif çözünmesini arttırdığı gözlenmiştir [77].

2.3.3 Doğal Organik Madde (DOM)

DOM' un bileşimi ve konsantrasyonunun, kirleticilerin davranışlarını önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Doğal sucul ortamlarda, farklı tip ve miktarlarda DOM bulunmaktadır. Bunların büyük oranını hümik maddeler oluşurmaktadır. DOM varlığında, DOM kuantum partiküllerinin yüzeyine adsorbe olarak, hareketlilikleri sınırlanmış olur [16].

Ortaman DOM konsantrasyonundaki artış, ROS üretimini artırabilir. HA konsantrasyonu arttıkça, ışık alma ortamında ROS üretimi arttığını belirlenmiştir (Xiao ve ark., 2017, Li ve ark., 2012). Bununla birlikte, başka bir çalışmada, HA varlığında, kuantum partiküllerinin daha kararlı olduğu ve ROS üretimi üzerinde hiçbir etkisi olmadığını gözlenmiştir [16].

Polietilen, PEG ve Alginik Asit (AA) kaplı CdSe/ZnS QD' ler ve poliakrilik kaplı CdTe/CdS kuantum partikülleri, DOM' un varlığında ve yokluğunda karşılaştırılmıştır. Polietilen kaplı CdSe/ZnS kuantum noktasında HA ve KCl varlığında DOM bulunmadığını için daha küçük agregalar oluşturmuş, böylece daha stabil bir ortam sağlanmıştır. DOM olarak ramnolipid varlığında ise benzer sonuçlar elde edilmiştir. Poliakrilat kaplı CdTe/CdS kuantum partikülleri için, sonuçlar tüm koşullar için polietilen kaplı CdSe/ZnS QD' lere benzer çıkmıştır [69].

Slaveykova ve Konstantin (2009), HA, EPS ve AA DOM' larının varlığında karboksil PEG kaplı CdSe/ZnS kuantum partiküllerinin davranışını incelerken benzer sonuçlar gözlemlemişlerdir. pH nötr olduğunda, HA ve EPS varlığında kuantum partiküllerinin nispeten stabilize edildiğini gösteren iki ayrı deneyde, agregasyon derecesi çok düşük gözlenmiştir. Çözeltiye yüksek miktarda AA ilave edildiğinde, agregasyona bağlı olarak floresanda azalma gözlenmiştir ve hidrodinamik çap iki katına çıkmıştır. Bu durum, bir köprü görevi gören ligand aljinat ile açıklanmıştır [58].

Başka bir çalışmada, PDDA kaplı CdSe ile COOH kaplı CdSe kuantum partikülü ile karşılaştırılmıştır. HA varlığında, PDDA kaplı CdSe' nin agrega büyüklüğü, kümelenmemiş, orijinal büyüklükteki kuantum partiküllerin büyüklüğünden %70 daha büyük iken, COOH kaplı CdSe kuantum partikülleri daha küçük agregalar oluşturmuş, orijinal boyuttan sadece %10' luk bir artış gözlenmiştir. Bu durum,

ligandların farklı yüzey yüküne sahip olması ile açıklanmıştır. Güçlü ışığa maruz kaldığında, COOH kaplı CdSe QD içeren su örneğinde çözünme gözlenirken, PDDA kaplı CdSe kuantum partikülü ve HA içeren su örneğinde anlamlı bir çözünme gözlenmemiştir. Hem ışık hem HA varlığı, CdSe- COOH' nin iyonlarının çözünmesini arttırmıştır. CdSe-PDDA' nın ise iyonlarının çözünmesi önemli ölçüde değişmemiştir. Işık maruziyeti sınırlandığında ve HA varlığında her iki kaplama için çözünme oranı değişmemiştir [61].

Celiz ve diğ. (2011), hümit maddelerin (HA, FA), karboksil polietilen glikol (PEG-COOH) ve polietilen glikol- amin (PEG-NH₂) ile kaplanmış CdSe/ZnS kuantum partikülünün agregasyon ve iyon salımında önemli bir etkisinin olmadığını gözlemlemişlerdir. Xiao ve arkadaşlarının (2017) sonuçları ise Celiz vd. göre tartışmalıdır. İki çalışma sonuçlarının farklı olmasının nedeni, Celiz ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan deneylerin yüksek pH değerinde (pH=10) olmasından kaynaklanmış olabilir [96].

HA (0- 5- 20 mg/L) ilavesi, ışık varlığında PDDA kaplı CdSe/ZnS kuantum partikülleri içeren su için iyon salımının derecesini arttırmıştır [77]. Ancak, HA konsantrasyonu 50 mg/L' nin üzerine çıktığında, Cd' nin çözünmesinde azalma gözlenmiştir. Kuantum partiküllerindeki çözünmüş metal iyonlarının konsantrasyonu, HA ve metallerin kompleks oluşumuna bağlı olarak azalmış olabileceği açıklanmıştır. Yüksek konsantrasyondaki HA, bir UV filtresi olarak görev yapabilir ve kuantum partiküllerinin çözünmesini engelleyebilir [77].

CdSe/ZnS kuantum partikülünün organik bir solventten suya geçişinde, az miktardaki HA ilavesinin, DI kontrol suyuna kıyasla faz transfer hızını önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. HA ile karşılaştırıldığında FA içeren deney düzeneğinde faz transferi daha hızlı olmuştur. Faz transfer oranındaki fark, HA ve FA' nın sucul çözünürlüklerindeki farklılık ile açıklanmıştır [78], [94].

2.3.4 İyonik Güç (IG)

Çözeltide iyonların varlığı, sucul ortamdaki kuantum partiküllerinin davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. İyonik kuvvetteki artış, genel olarak agregasyon eğiliminde artma etkisi göstermiştir [69], [93], [58].

Quevedo ve arkadaşları (2013), IG' nin Poliakrilik kaplı CdTe/CdS ve polietilen ile kaplanmış CdSe/ZnS' nin davranışı üzerindeki etkisini araştırmıştır. IG arttıkça

poliakrilik kaplı CdTe/CdS agregasyonu artmış, polietilen kapaklı CdSe/ZnS agregasyonu azalmıştır. CdTe/CdS için, ortama DOM olarak ramnolipid eklendiğinde, önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bununla birlikte, HA ilave edildiğinde daha az agregasyon gözlenmiştir. CdSe/ZnS için, IG artarken birikim azalsa da, IG değeri en yüksekten birikim oranlarında birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir [69].

DOM' un (HA, AA ve EPS) etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, pH 7 ve iyonik kuvvet 0,1 nM ve 10 mM iken, HA ve EPS varlığının etkisi yok denecek kadar az olduğu belirlenmiştir. İyonik kuvvet 0.1 mM iken, AA' nın eklenmesi çok az etkiye sebep olmuştur. İyonik kuvvet 10 mM' ye yükseltildiğinde ise, hidrodinamik yarıçapın iki katına çıktığı ve parçacık sayısında azalma gözlenmiştir [58].

Tiyoglikolat kaplamalı CdTe ve karboksil kaplı CdTe/CdS kuantum partikülleri ile yapılan deneylerde, pH 7 iken tek değerlikli katyon (K^+) varlığında herhangi bir spesifik agregasyon görülmemiştir. pH 5 iken, KCl' nin konsantrasyonu belirli bir konsantrasyona kadar (155 mM), konsantrasyon arttıkça agregasyon oranını (45-100 nm) da arttırmıştır. Belirli bir konsantrasyondan sonra (155 mM) ise, konsantrasyon arttıkça toplanma oranında azalma gözlenmiştir [93], [92].

İyonik bileşimi karşılaştıran çalışmalarda, tek değerlikli iyonların konsantrasyonundan on kat daha düşük olan iki değerlikli katyonların varlığında, tek değerlikli katyon ile yapılan deneylerden daha büyük agregasyona neden olmuştur. Tek değerlikli ve iki değerlikli katyonların varlığının karşılaştırılması, anlamlı düzeyde divalent katyonlarda (12 mM) daha yüksek agregasyon oranının (>100 nm) gerçekleştiğini göstermiştir [93], [92]. pH 8 iken, Al^{3+} konsantrasyonu artırıldığında, agregasyon oranı belirli bir Al^{3+} (4.5 nM) konsantrasyonuna kadar azalmıştır, daha sonra ise Al^{3+} konsantrasyonu arttıkça, agregasyon oranı da artmıştır. pH 5 iken ise, Al^{3+} konsantrasyonu (0.3- 0.6 mM) arttıkça, agregasyon oranının daha hızlı arttığı gözlenmiştir [92].

Faz transfer çalışmasında, su fazına $CaCl_2$ ' nin eklenmesiyle, ara yüzeyde QD' lerin flokülasyon hızını arttırmış, ancak organik fazdan su fazına transfer oranını etkilememiştir [94].

2.3.5 Sıcaklık

Deneyler, kuantum partiküllerinin iyon salım hızının, belirli bir sıcaklığa kadar, artan sıcaklıkla birlikte arttığını göstermiştir.

UV ışını altında PDDA kaplı CdSe/ZnS kuantum partiküllerinin deneylerinde, 0 ile 37°C arasında artırılan sıcaklık ile birlikte, hem Cd hem de Se iyonlarının salım oranları önemli ölçüde artmıştır [77]. Benzer şekilde, ODA ligandı ile kaplanmış CdSe' nin çözünme hızı, sıcaklık 100 ila 200°C arasında arttırıldığında artmıştır. Ancak kritik bir sıcaklıktan (220- 240°C) sonra, çözünme süreci tersine dönmüştür ve kuantum partiküllerinin tekrar büyüdüğü gözlenmiştir. Bu kritik sıcaklığın değeri, kuantum partiküllerinin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmiştir. Kuantum partiküllerinin konsantrasyonu arttıkça, kritik sıcaklık değeri de artmıştır. Kuantum partiküllerinin boyutu farklı sonuçlar elde edilmesine yol açmıştır ve daha küçük boyuttaki kuantum partikülleri, daha az stabil olduğu için, çözünmeden yeniden büyümeye geçiş için daha yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu görülmüştür [85].

2.4 Kuantum Partikülleriyle Yapılan Faz Transfer Çalışmaları

Faz transferleri, özellikle kuantum partikülleri için ligand değişimi, ligand bağlama, partikül sentezi, partikül boyutunu ayarlamak için kullanılmaktadır. Özellikle sentez aşamasında hidrofobik olan ligandları, su ile uyumluluk sağlaması için faz transfer yöntemiyle ligand değişimi yapılmaktadır [97], [98], [99].

Faz transferi için bazen koşullar yeterli olmaz ve geçişi hızlandırmak/ kolaylaştırmak için ekstra olarak, faz transferini kolaylaştıran ara ürünlere ihtiyaç olur. Örneğin; Oleik asit kaplı CdSe/ZnS kuantum partikülünün kloroformdan suya faz transferinde, ligand ile yer değişimi yapması için, transfer maddesi olarak glutathione tetramethylammonium salt (GTMA) kullanılmış, karşılıklı çözünürlük eksikliği sebebiyle sonuç alınamadığında, su ile organik faz arasındaki polar etkileşimi artırması için metanol eklenmiş ve başarılı olunmuştur [100]. Dodecanethiol (DDT) ile kaplanmış CdTe ve HgTe' nin fotolümenans özelliklerini belirlemek için sudan tolüene faz transferi, aseton eklenerek gerçekleştirilmiştir [101]. OAm/TOPO ile kaplanmış CdSe/ZnS kuantum partikülü, ligand değiştirme (dithiol dihydrolipoic acid (DHLLA) eklendiğinde) yoluyla amino asit histidine ara ürün olarak kullanılarak, kloroformdan suya geçişi kolaylaştırılmıştır [102].

Faz transferinde, ligand değişim yöntemi en yaygın tercih edilen metottur. DL-cysteine ile kaplanmış CdSe/ZnCdS çekirdek- kabuk halindeki kuantum partikülü,

biyogörüntülemelemedeki kullanımı için ligand değişimi yoluyla kloroformdan suya geçişi uygulanmıştır [103]. Kloroformdan suya transferi yapılan polyethylenimine (PEI) kaplı CdSe/ZnS kuantum partikülü, ligand değişimi ile faz transferini tamamlamıştır [104]. Kloroformdan suya geçişi sağlanan CdSe/ZnS kuantum partikülünün verimini belirlemek için, kaplama olarak kullanılan TOPO ligandı ile ferrocene thiol arasında %85 ile 95 arasında ligand değişimi gözlenmiştir [105].

OA, OLA ve TOP ile kaplanmış CdSe/ZnS kuantum partikülünün faz transferinde, etilendiamin (EDA), ligand ile reaksiyona girerek ligand değişimiyle hekzan, tolüen ve kloroformdan suya aktarımında kuantum verimi %80 olduğu belirlenmiştir [106]. Biyogörüntüleme alanında kullanımında kuantum partiküllerinin kuantum verimini incelemek için, oleylamin kaplı $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ kuantum partikülünün, glutathione (GSH) ve mercaptopropionic acid (MPA) kullanılarak, ligand değişimiyle kloroformdan suya geçişi gerçekleştirilmiştir [107].

İnorganik kabuk olarak ZnO ile kaplanmış CdSe ile kaplanmamış CdSe arasında fotolümenans verimiyle ilgili değerlendirme yapmak için, diğer çalışmalardan farklı olarak, su yerine hekzandan etanole transfer gerçekleştirmişlerdir ve ZnO ile kaplanan kuantum partikülünün daha verimli olduğu sonucuna ulaşılmıştır [108].

Dodecylamine (DDA) ile kaplanmış gümüş sülfid (Ag_2S) kuantum partikülü, glutathione (GSH)'nin DDA ile yer değiştirmesi sonucu, sudan tolüene geçerek, yeni ligandlı kuantum partikülü sentezlenmiştir [109].

Kadmiyum içermeyen kuantum partikülleri için de birkaç faz transfer çalışması mevcuttur. Oleik asit ile kaplanmış PbS kuantum partikülünün faz transferinde, oleik asit ile tiol grupların (3-mercaptopropionic acid (MPA), dihydrolipoic acid (DHLLA), L-cysteine (L-cys), N-acetyl-L-cysteine (NAC) ve glutathione (GSH)) değişiminde, kloroformdan suya geçiş DHLLA, L-cys ve GSH, MPA ve NAC' e göre daha verimli olmuştur [110].

Zn-Cu-In-S/ZnS (ZCIS/ZnS) kuantum partikülünün kloroformdan suya geçişinde ZnS kabuk büyümesi sırasında Cu^{+2} veya In^{3+} ve Zn^{2+} iyonları arasında katyon değişiminin meydana geldiği ve katyon değişimden sonra iyon birikiminin, ZnS kabuğunun, ZCIS QD' lerin yüzeyine daha da çökmesini sağladığı belirtilmiştir [111]. Cysteine (Cys), dihydrolipoic acid (DHLLA), thioglycolic acid (TGA), 3-mercaptopropanoic acid (MPA), ve 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) ile

kapanmış InP/ZnS kuantum partikülünün, indirgeyici madde olarak tris (2-carboxyethyl) phosphine hydrochloride (TCEP) eklenerek kloroformdan suya geçişi sırasında farklı pH değerlerinde kaplamaların fotolümenans karşılaştırması yapılmıştır [112].

Kuantum partikülleri 20 seneyi aşkın süredir kullanılmakta olsa da henüz gelişim halindedir ve hala daha verimli ve en az zararlı olanı bulmak için çalışmalar devam etmektedir. Ligand değişimi ile daha yüksek verimle sentezlenen kuantum partikülleri, ilk fazdaki ligandını bırakarak, daha güçlü bir şekilde bağlandığı diğer faza geçmektedir. Böylece, yüksek verime sahip hidrofilik ligandlı kuantum partikülünün yüzeyini kaplayarak, hidrofobik olan ligand ile yer değiştirmiş olur [60]. Bu yöntem daha verimli kuantum partiküllerinin üretilmesine ve biyoloji ve tıp alanlarındaki çalışmaların gelişmesine yardımcı olmaktadır. Direkt olarak suda sentezlenen kuantum partikülleri, organik kuantum partiküllerden daha az fotolümenans verime sahiptir [101]. Faz transfer yönteminin kullanılmasının en önemli nedeni olarak bu gösterilebilir.

3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde, seçilen kuantum partikülleri (QDler) için oluşturulan koşullar, yöntemler ve deneylerin aşamaları, detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

3.1 Materyal

Üç farklı QD ve üç farklı ligand içeren QD ile toplamda dokuz farklı QD deneyi yapılmıştır. Toluene çözeltisi içerisinde, oleik asit (OA), oleilamin (OAM) ve oktadesilamin (ODA) ligandları ile kaplanmış, 5.0 nm çapında CdSe/ZnS (Cd), 3.7 nm çapında InP/ZnS (InP) ve 4.0 nm çapında CuInS₂/ZnS (CIS) QD'ler (fotolumenans dalga boyu, 520 nm), hazır olarak NNLabs-NNCrystal US Corporation' dan (ABD) satın alınmıştır. Toluene çözeltisi içerisindeki QDler, hekzan ile 1:3 hacim oranında seyreltilmiştir. Sucul ortamda DOMvarlığını temsil etmesi için kullanılan humik asit (HA) İNTERLAB aracılığıyla Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir (Sigma Aldrich, ABD). Bütün deneylerde, deiyonize su (18.2 mS/cm) kullanılmıştır (Elga, Purelab Classic, İngiltere).

3.2 Karakterizasyon Çalışmaları

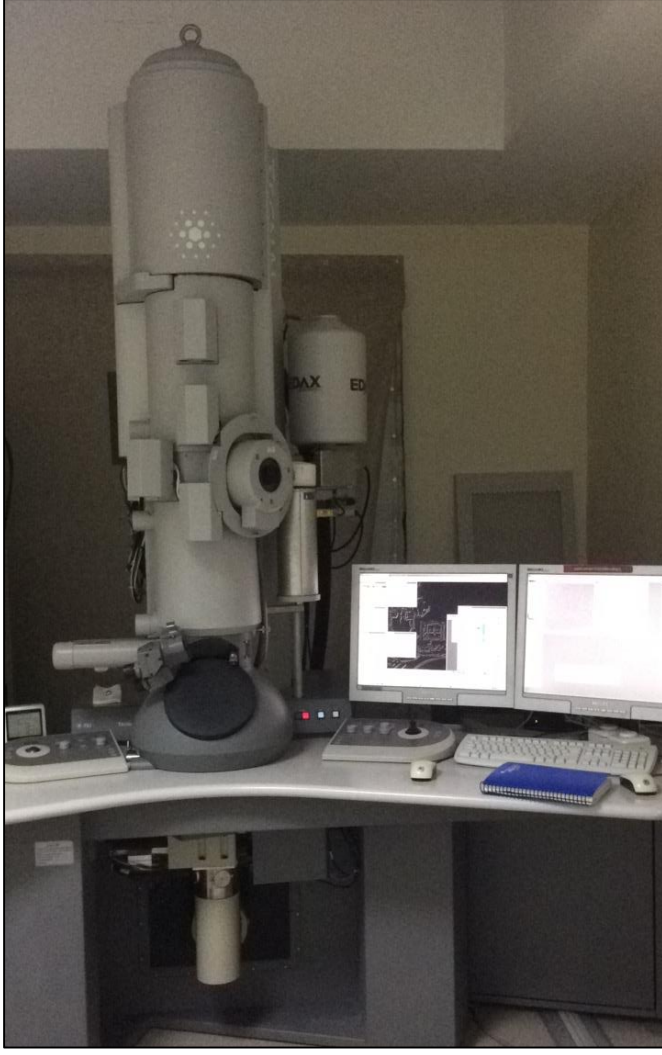
QDler birden fazla yöntemle karakterize edilmiştir.

UV-Vis Spektrofotometre: Şekil 3.1'de gösterilen spektrofotometre (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis spectrophotometer, ABD), absorbans değişikliğiyle birlikte çözeltinin derişimi ilgili bilgi sahibi olunmasını sağlamaktadır. Mikropipet ile organik fazdaki çözeltiilerden yaklaşık 0,5 mL alınarak, kuvars küvete konulmuştur. UV-Vis spektrofotometre bozucu bir cihaz olmadığı için ölçülen örneklerin tekrar kullanılması mümkündür. Kuvars küvetten alınan örnekler ölçüldükten sonra tekrar kendine ait vialle boşaltılmıştır. Zamana bağlı düzenli yapılan ölçümler kaydedilerek grafik haline getirilmiştir. QD derişimi bilinen çözeltiiler ile UV-Vis spektrofotometrede kalibrasyon oluşturulmuştur. Oluşan kalibrasyon verileri EK-2 de gösterilmektedir. Buna göre, organik faz ve sucul fazdaki QD miktarı (mg/mL) absorbans değerlerinden hesaplanmıştır.



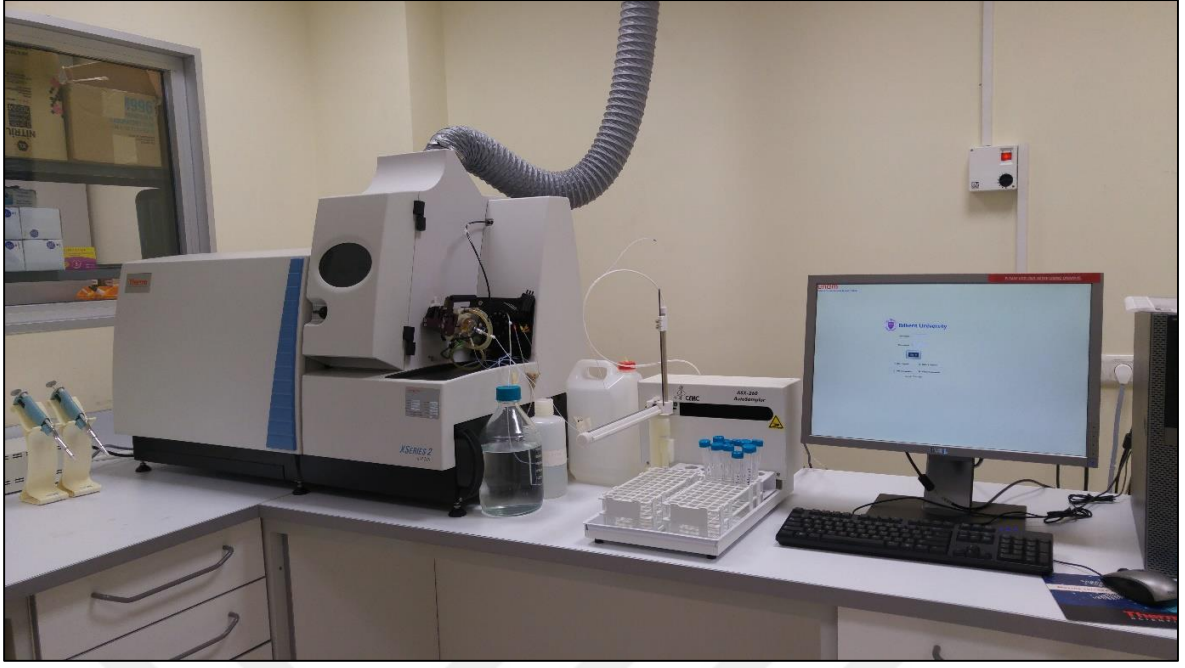
Şekil 3.1. UV-Vis Spektrofotometrenin görüntüsü

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM): Faz transferi tamamlandıktan sonra, ayrı viallerde bulunan organik ve su fazlarından bir damla alınarak, sıcakta kurutuldu. Cihazın vakum kısmına konulan örnekler, Şekil 3.2. de gösterilen 300 kV'lık tarama sistemine sahip Tecnai™ G2 F30 marka olan TEM cihazında, iki farklı görüntü elde etmek amacıyla, Yüksek Çözünürlüklü TEM (HRTEM) ve Taramalı TEM (STEM) kullanılmıştır. Organik fazda belirgin QD görüntüleri elde edilemediği için su fazından alınan örneklerin görüntüleri incelenmiştir. Su fazına geçmiş olan QDlerin, HA ile göstermiş olduğu davranışları görsel ve yapısal olarak analiz edilmesini sağlamıştır.



Şekil 3.2. TEM cihazının görüntüsü

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS): Şekil 3.3. de gösterilen ICP-MS (X-Series2, ThermoFisher-Scientific, ABD), element tayini yapan bir cihazdır. Serbest hale geçen metal yüzdesini, metal süzülme hızı ve yüzdesini bulmak için kullanılır. QD faz transferi tamamlandıktan sonra su fazındaki örnek kullanılarak, su içinde HA ile biraraya gelmiş QD süzülme davranışı incelenmiştir. ICP-MS cihazıyla, argon plazma oluşturarak ve bizmut iç standardı kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Su fazından 1 mL alınan örnekler, 10 mL' ye tamamlanmıştır.



Şekil 3.3. ICP-MS cihazının görüntüsü

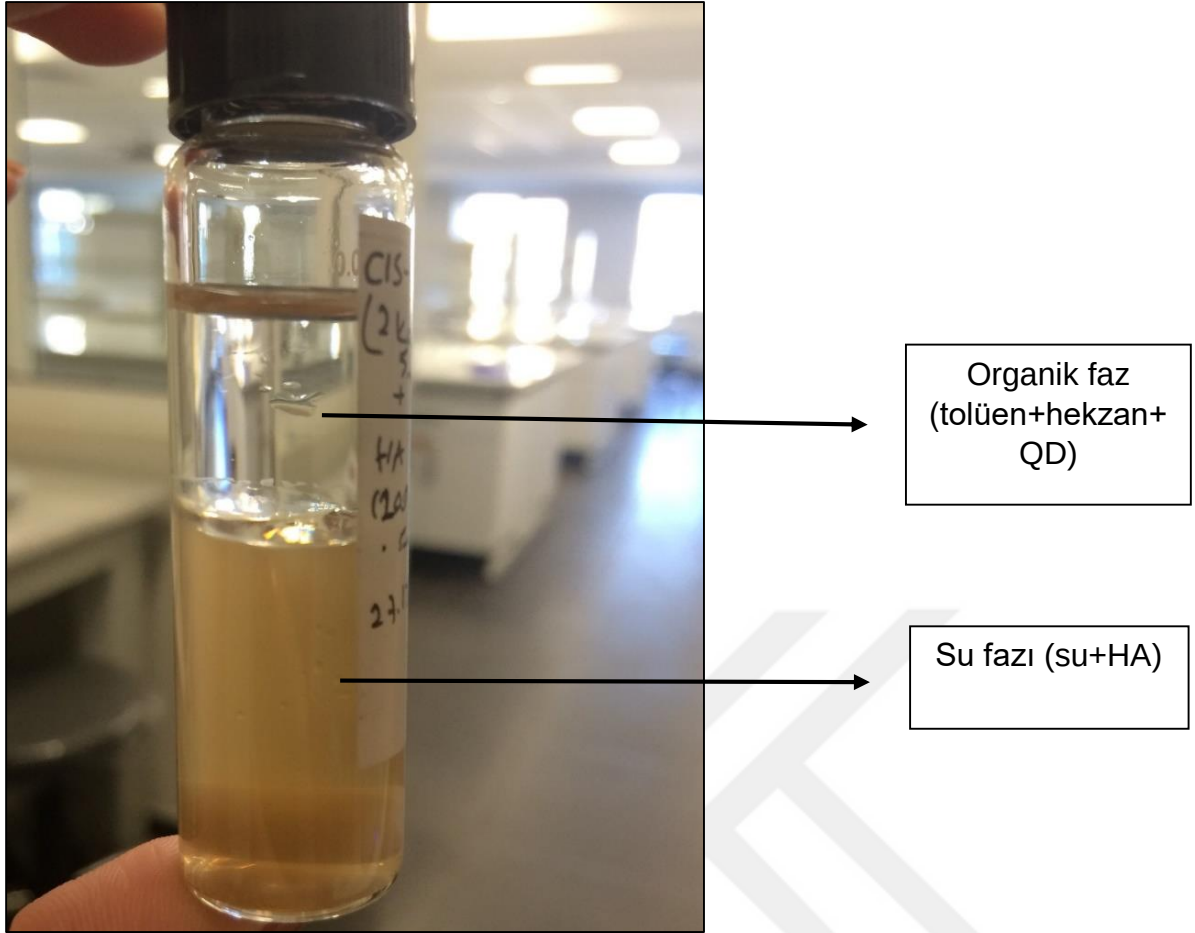
3.3 Faz Transfer Hızı

Faz transfer hızları iki ayrı fazın bulunduğu çözeltilerde incelenmiştir. Bunun için, birinci faz olan organik faz, toluen:hekzan içerisindeki QDler (4,8 mL) ve ikinci faz DOM ortamı olarak kullanılan HA sucul çözeltileri (4,8 mL) şeffaf viallere (10 mL) konulmuştur. Viallerin etrafı ışık görmemesi için alüminyum folyo ile sarılmıştır ve Şekil 3.4. de görüldüğü gibi, manyetik karıştırıcıya konulmuştur. Oda sıcaklığında (25°C), en yüksek seviyede, şiddetli bir şekilde devamlı olarak karıştırılmıştır. Gün içinde UV-Vis spektrofotometre ile ölçümler yapılarak en yüksek pikin gözleendiği absorbans değerindeki azalmaya göre, faz transferinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Bir hafta boyunca ölçümler devam etmiştir.

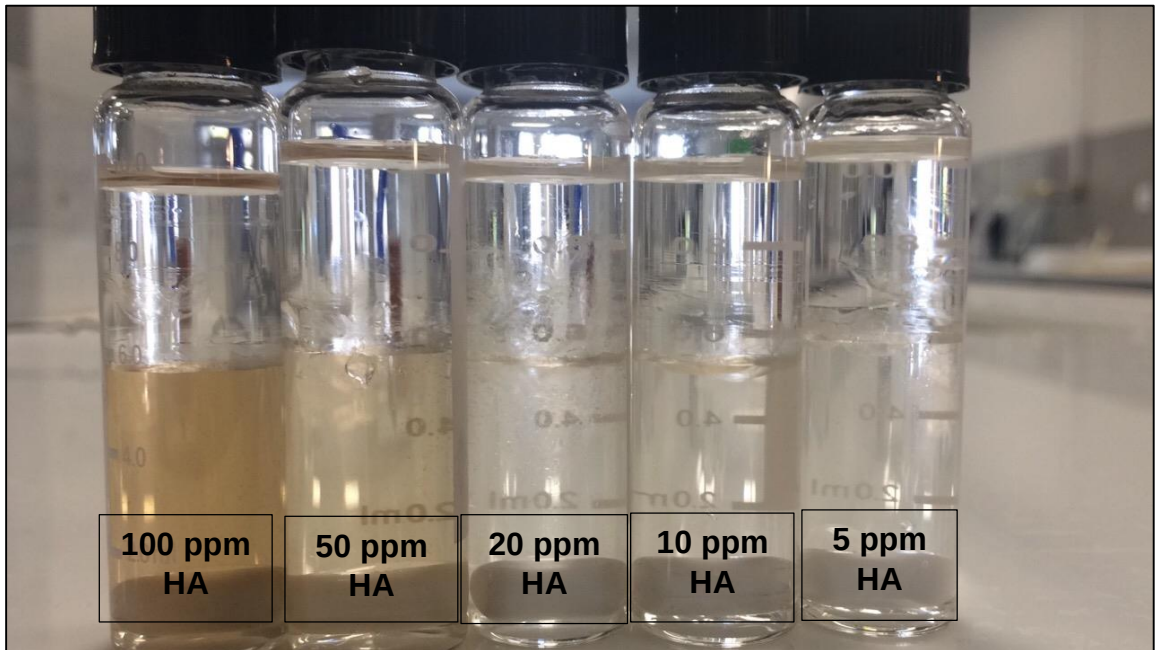


Şekil 3.4. Manyetik karıştırıcıdaki alüminyum folyo ile sarılmış vialler

Faz transferi sırasında görsel olarak bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 3.5. de görüldüğü gibi, organik faz ile su fazı arasında belirgin bir çizgi bulunmaktaydı ve fazların farklı olduğu ayırt edilebiliyordu. İki fazın yoğunluk farkından dolayı birbirine karışmadığını göstermektedir. Bu çizginin bulunduğu arayüzeyde, faz transferi esnasında flokülasyonların meydana geldiği gözlenmiştir. Organik faz tamamen şeffaftı ve faz transferi sırasında rengini korumuştur. Su fazı ise, Şekil 3.6. da görüldüğü gibi, HA derişimine bağlı olarak, derişim arttıkça rengi daha koyu bir görünüme sahip olmuştur. Fakat transfer sonrasında, belirgin bir renk değişimi gözlenmemiştir.



Şekil 3.5. Su ve organik fazın gösterildiği vial



Şekil 3.6. Farklı HA derişimlerinin bulunduğu su fazı ve organik faz

QDların transfer hızı miktarları aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$Q = (C_o - C_f)$$

Denklem 3.1

Burada, Q değeri, derişimin zamana bağılı değişimini göstermektedir. Bu değer, organik fazdaki başlangıç QD derişimi (C_o) ile ölçümün gerçekleştiği zamandaki derişim (C_f) farkından elde edilmektedir. Derişimler, kalibrasyon grafiklerinin gösterildiği Çizelge 4.1 deki denklemlerden hesaplanmıştır.

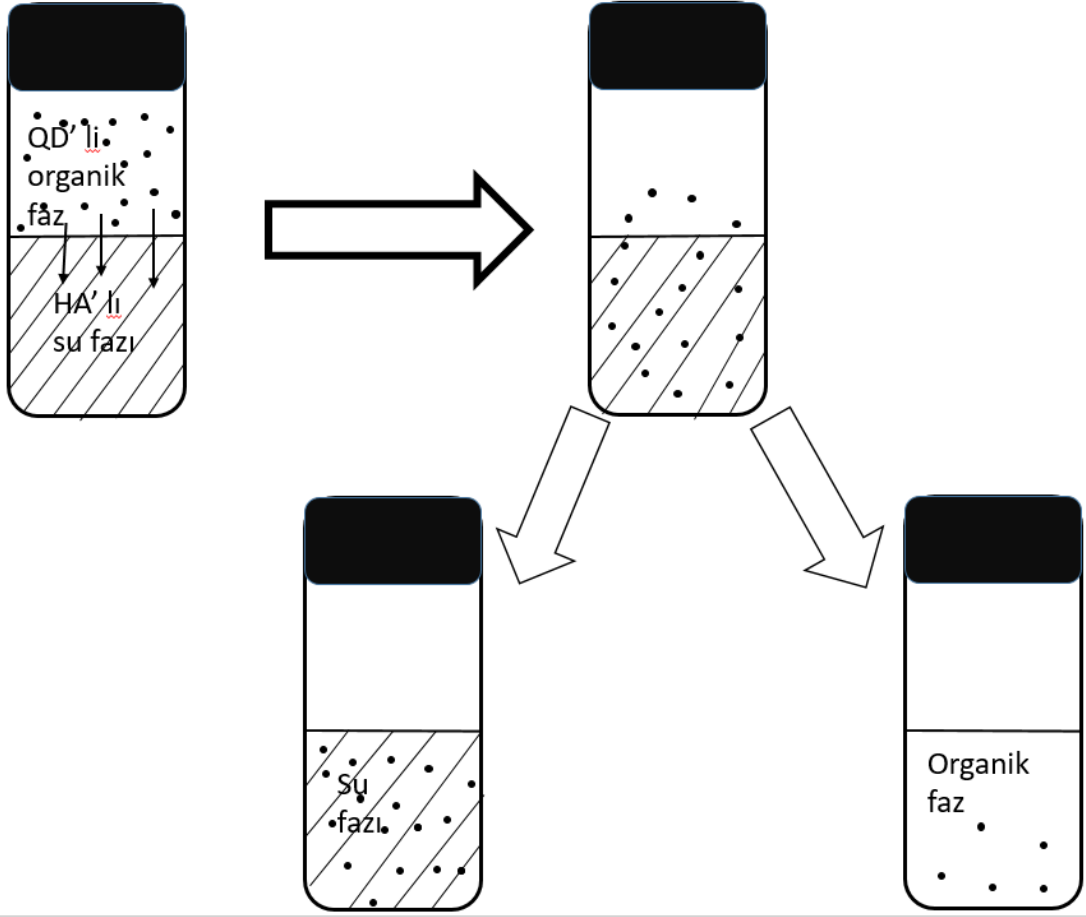
Tez kapsamında, farklı ligand türleri ve farklı QD türleri ile yapılan çalışmada, organik fazdan su fazına geçiş hızı ve süzülme oranları belirlenerek QDler ve ligandlar arasında karşılaştırmalar yapılmıştır. Ligand faktörü dışında, doğal sularda bulunan ve kirleticilerin hareketliliğini, davranışlarını büyük ölçüde etkileyen DOM'un temelini oluşturan hümik asidin (HA), QD'lerin kararlılığını nasıl etkileyeceğini belirlemek için faz transfer çalışması yapılmıştır. HA varlığında, farklı pH değerleri ve farklı derişimlerde iyonik şiddetin etkisi de değişken olarak incelenmiştir.

Bütün ortam koşulları her bir QD ve bağılı ligandları için aynı şekilde oluşturulmuştur. Faz transfer hızına sucul ortamdaki HA derişiminin etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde (5, 10, 20, 50, 100 ppm) HA çözeltileri hazırlanmıştır. Faz transfer hızına sucul pH'ın etkisini incelemek amacıyla 20 ppm HA çözeltisi içerisinde farklı pH değerlerinde (3, 7, 9) çözeltiler hazırlanmıştır. pH 3 için 10 mM asetat, pH 7 için 10 mM fosfat ve pH 9 için 10 mM karbonat tamponları kullanılmıştır. Faz transfer hızına sucul ortamın iyonik şiddetinin etkisi, 20 ppm HA çözeltilerine farklı derişimlerde (0,01, 0,10 ve 1,00 M) potasyum klorür (KCl) eklenerek incelenmiştir. Çizelge 3.1' de, incelenen ortam koşullarının ve QD/Ligand türlerinin özeti sunulmaktadır.

Çizelge 3.1. Faz Transfer Hızının Gözlendiği QD ve ligand türleri ve Ortam Koşulları

QD türleri	Ligand Türleri	HA Derişimi (ppm)	20 ppm HA- pH	20 ppm HA- İyonik Şiddet (KCl Derişimi, M)
CdSe/ZnS	Oleik Asit	5	3	0,01
InP/ZnS	Oleylamin	10	7	0,10
		20		
		50	9	1,00
CuInS/ZnS	Oktadesilamin	100		

Faz transfer hızı çalışmaları için, manyetik karıştırıcıda şiddetli şekilde karışan viallerden belirli aralıklarda organik fazdan örnek alınmıştır ve ölçüm yapılarak faz transfer hızları belirlenmiştir. QD'ların organik fazdan su fazına geçişini belirlemek için UV-Vis spektrofotometre ile 200-700 nm dalga boyu aralığında tarama yapılmış, absorbansın en yüksek olduğu dalga boyuna bakılarak değerlendirme yapılmıştır. İlk gün, spektrofotometre ile ilk 5 saat boyunca ölçümler alınmıştır. Diğer günler ise günde bir kere olmak üzere, bir hafta boyunca süren ölçümler yapılmıştır. Şekil 3.7 de özetlendiği gibi, faz transferi tamamlandığında ise, her iki faz ayrı viallere aktarıldıktan sonra, vialler yine alüminyum folyo ile sarılmıştır ve kapakları parafilmlelenmiş halde dolapta saklanmıştır.



Şekil 3.7. Kuantum partikülünün organik fazdan su fazına geçişi ve faz transferi tamamlandıktan sonra ayrı viallere alınması

4. BULGULAR

Bu bölümde, absorbans değerindeki düşüş ile karakterize edilen QD'lerin organik fazdan su fazına transferinde gözlenen sonuçlar, ortam koşullarının etkileriyle birlikte değerlendirilmiştir.

4.1 Faz Transfer Hızı

4.1.1 Kuantum Partiküllerinin UV-Vis ile Kalibrasyonu

Yöntemde de belirtildiği gibi, Şekil 4.1. deki manyetik karıştırıcıdaki örneklerden alınarak, UV-Vis spektrofotometre ile düzenli olarak ölçümler yapılmıştır. QD'lerin organik fazdan sucul fazına geçiş miktarı, maksimum dalga boyundaki absorbans değerinin azalmasıyla ölçülmüştür.

Çizelge 4.1. de gösterilen kalibrasyon verilerine göre, su fazına geçen QD miktarı, Denklem 3.1. deki Q değerleriyle hesaplanmıştır. Buna göre, Q değerine bağlı olarak, QD derişiminin zamana bağlı değişimi elde edilmektedir. Kalibrasyon eğrilerinin bulunduğu grafikler, Ek-1' te sunulmuştur.

Çizelge 4.1. QD-ligand kombinasyonlarına ait kalibrasyon denklemleri

QD-ligand kombinasyonu	Maks Abs.	Maks. Dalgaboyu (nm)	Denklem	R ²
Cd-OAM	0,238	322	$y = 0,0405x - 0,0018$	0,99
Cd-ODA	0,054	329	$y = 0,0534x + 0,004$	0,95
Cd-OA	0,309	322	$y = 0,0373x - 0,0045$	0,98
InP-OAM	0,134	322	$y = 0,1038x - 0,0075$	0,99
InP-ODA	0,222	318	$y = 0,1052x - 0,0166$	0,97
InP-OA	0,170	320	$y = 0,0487x - 0,0023$	0,98
CIS-OAM	0,205	322	$y = 0,0444x - 0,0008$	0,99
CIS-ODA	0,164	324	$y = 0,0311x + 0,0041$	0,98
CIS-OA	0,149	326	$y = 0,0591x - 0,0006$	0,97

Faz transferi hümkik asit varlığında gerçekleştiğinden faz transfer hızları bir sonraki bölümde sunulmuştur.

4.1.2 Hümik Asit (HA) Derişiminin Faz Transferine Etkisi

HA etkisiyle, QD'ler organik fazdan su fazına geçmiştir. Bu nedenle, organik fazdaki QD derişimi azalmıştır. UV-Vis spektrofotometre ile ölçülen absorbans değeriindeki azalma, bu durumu teyit etmektedir. Bu şekilde, absorbansdaki düşüş ile QDlerin organik fazdan su fazına geçiş yaptığı ve faz değişiminin ne düzeyde gerçekleştiği belirlenmiştir. Şekil 4.2.'de QD'lerin organik fazdan su fazına geçişi görsel olarak sunulmuştur. Kontrol olarak, saf su ile yapılan ölçümlerde suya geçiş gözlenmemiştir. Suyu HA eklendiğinde, en düşük derişimdeki HA (5 ppm) varlığında dahi, organik fazdan suya geçiş gerçekleşmektedir.

QDlerin sudaki akıbetini inceleyen çalışmalarda, genel olarak HA' nın QDlerin yüzeyine tutunduğunu ve onları stabilize ettiği gözlenmiştir [58], [96]. Faz transferlerinde ise, QDleri suya çekecek etken bir maddeye ihtiyaç duyulur ve bu tez çalışmasında, etken madde HA olarak seçilmiştir. Aynı zamanda HA, doğal çevreye yakın bir ortam oluşturmak için yardımcı olmaktadır. Suda HA ile birlikte toplanan QDler sabitlenerek, doğal su ortamında tabana çökebilir ve sedimana yerleşebilir. Bu da büyük kümeler halinde organizmaların bünyesine girmesine neden olabilir. Ancak mobil olan QDler de uzun mesafelere taşınarak, daha farklı ortamlarda modifikasyona uğrayabilir ve farklı canlıların maruziyetine sebep olabilir.

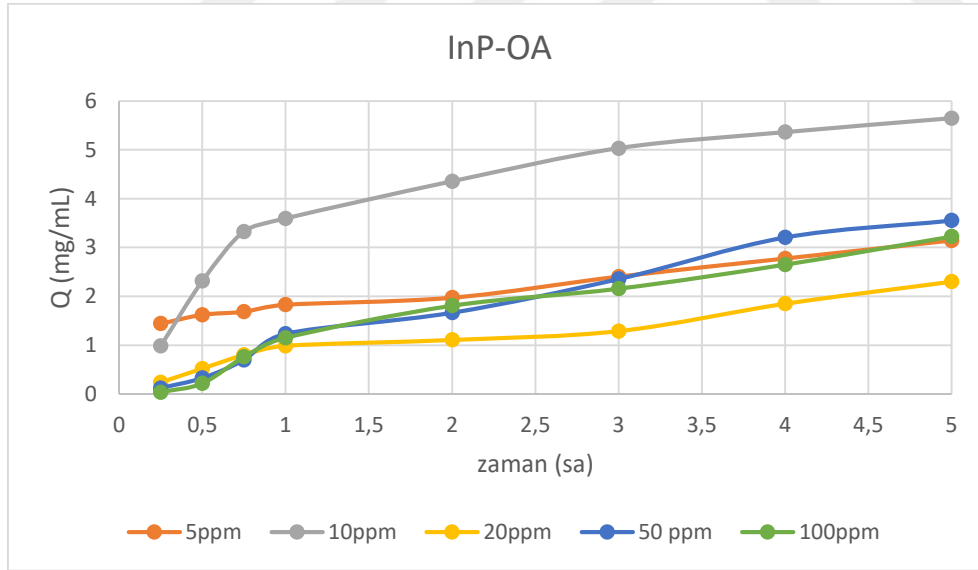
HA derişimine (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm) göre, QD ve kaplama liganlarına bağlı olarak farklı sonuçlar gözlenmiştir. Bu nedenle her bir kuantum partikülü ve ligandı için Q değerinin grafiklerine göre ayrı ayrı inceleme yapılmıştır.

Yapılan ölçümler ile faz transferinin, ilk gün içinde (ilk 5 saat) önemli miktarlarda gerçekleştiği gözlenmiştir (İlk günden sonra ise, 2 veya 3 gün içinde neredeyse transfer tamamlanmış olmasına rağmen, bir hafta boyunca ölçümlere devam edilmiştir. Organik faz- su fazı ara yüzeyinde flokülasyonlar meydana geldiği gözle görülür bir biçimde gözlenmiştir. Bu davranış ile birlikte, QDlerin ilk birkaç saat içinde, önce arayüzdeki flokülasyonda toplanması, daha sonra ise yavaşça suya geçmesi ve suda dağılması olmak üzere, transferin üç aşamada gerçekleştiği söylenebilir.

HA, hidrofobik ligandlar ile kaplanmış olan QDlerin yüzeyine yerleşerek, onları organik fazdan suya çekmektedir. Böylece faz transferini kolaylaştırdığı ve hızlandırdığı düşünülmektedir. Bunun sonucunda, faz transferinin olması için geçişi sağlayacak etken madde olan HA' nın, bu çalışmada etkili olduğu anlaşılmıştır. HA

ile daha hızlı etkileşime geçen QDler, faz transferini daha hızlı tamamlamış olur. Kaplama ligandlarının üzerine veya ayrılan/çıkan kısımlar var ise oralara yerleşerek, onları sabitler. Karboksilik veya fenolik oksijenlerin eşgüdümü yoluyla QDlerin yüzeylerinden bir kısmını çıkarmış olabilir. Bu süreçlerin, QD ile HA' nın agregasyonunu kolaylaştırdığını ve böylece sucul faza dağılımını etkileyeceğini düşündürmektedir [38]. Faz transferinin tamamlanmasının ardından, suya geçen kuantum partikülleri ile suda bulunan hümik asit birleşerek (QD+HA) suda agrega halini aldıkları, TEM görüntüleri ile gözlenmiştir. Faz transferi sonrasında kümelenmiş halde bulunan QDlerin, doğal ortamlardaki koşulları göz önüne alındığında, sucul ortam dip bölgesine çökebileceği düşünülmektedir.

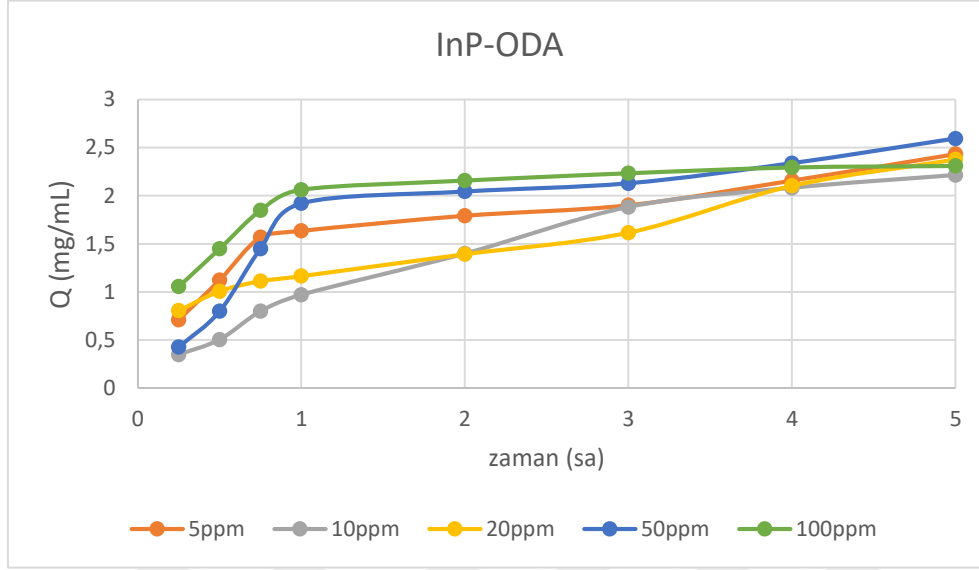
OA kaplı InP QD' nin HA ile değişen davranışı, Şekil 4.1. de görüldüğü gibi, çok belirgin değildir. HA derişimi 10 ppm iken, faz transferi neredeyse aynı hızda ve diğer derişimlerden daha hızlı şekilde gerçekleşirken, diğer HA derişimleri, birbirine yakın sonuçlar göstermektedir. Yapılan one-way ANOVA testleri, bu sonucu doğrular nitelikte, p-değeri 0 çıkmıştır ve 0,05' den küçük olduğu için aralarında transfer hızı açısından belirgin bir fark tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. OA kaplı InP kuantum partikülünün, HA derişimine bağılı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

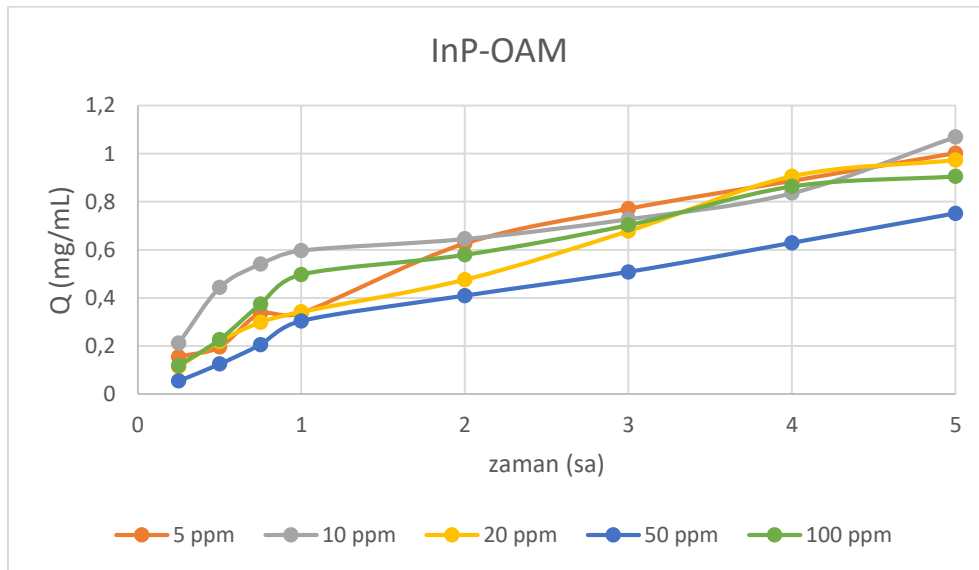
Şekil 4.2. ye göre, ODA ile kaplanmış InP QD için HA derişimine bağılı olarak faz transferi, ilk saatlerde farklı hızlarda görülse de, son saatlerde birbirine yakın hıza ulaşmıştır. Buna göre, InP-ODA QD için, HA derişimindeki değişikliğin faz transfer

hızını etkilemediği söylenebilmektedir. Yapılan ANOVA testinde, p-değeri 0,0212 olarak bulunmuş ve aralarında bir fark olsa da az olduğu doğrulanmıştır.



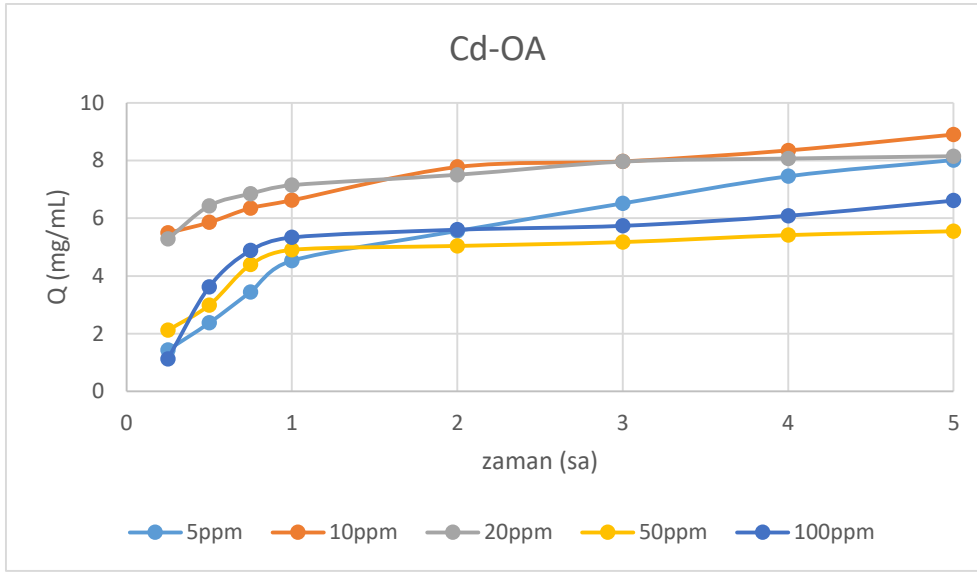
Şekil 4.2. ODA kaplı InP kuantum partikülünün, HA derişimine bağılı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

Şekil 4.3. e göre, OAM ile kaplanmış InP QD' nin farklı HA derişiminin varlığında, hemen hemen aynı hızda faz transferini tamamladığı gözlenmektedir. Buna göre, faz transfer hızında, HA derişimine bağılı bir değışiklik gözlenmemektedir. ANOVA testleri yapıldığında, bu sonucu doğrular nitelikte, p-değeri 0,05' den büyük çıkarak, 0,064 bulunmuştur ve aralarında belirgin bir fark olmadığı belirlenmiştir.



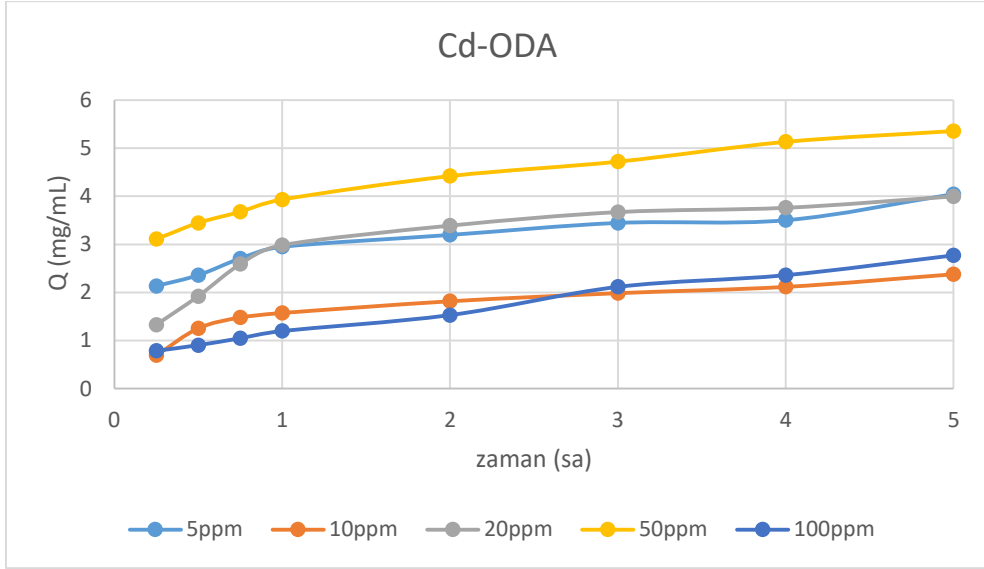
Şekil 4.3. OAM kaplı InP kuantum partikülünün, HA derişimine bağılı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

Şekil 4.4. e göre, OA ile kaplı CdSe QD' nin HA derişimi ile farklı hızlarda faz transferini tamamladığı görülmektedir. Faz transfer hızı için 5 ppm, 10 ppm ve 20 ppm birbirine çok yakın ve diğerlerine oranla bir miktar daha hızlı olduğu sonucunu göstermiştir. Daha sonra ise, 50 ppm ve 100 ppm birbirine yakındır. Bununla birlikte, hızlar arasında çok belirgin farklar gözlenmemektedir. Bu nedenle, Cd-OA kuantum partikülü için HA derişiminin belirgin bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, yapılan ANOVA testinde, p-değeri, 0.05' ten küçük olarak, 0 çıkmış olup, aralarında belirgin bir fark olduğunu doğrular niteliktedir.



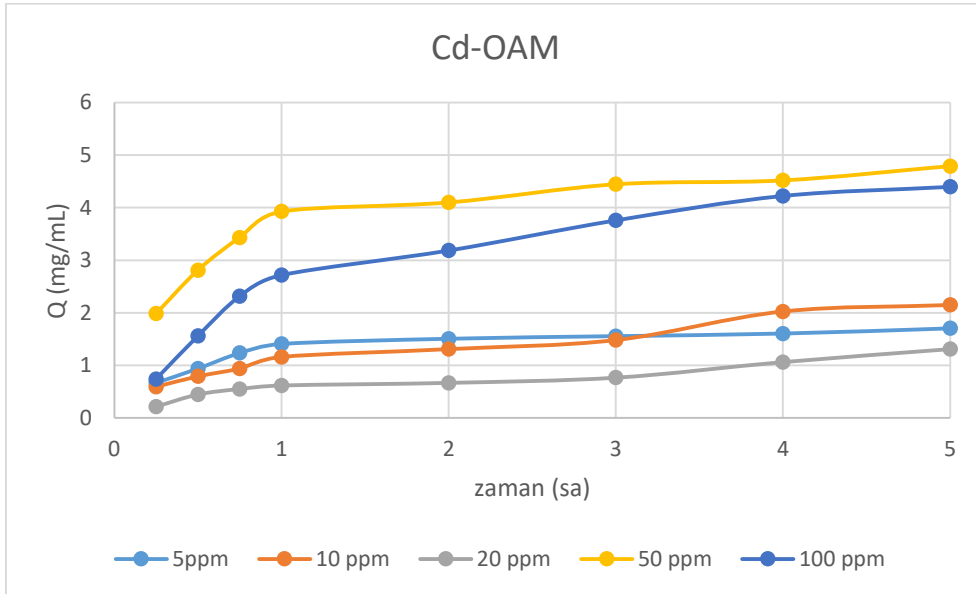
Şekil 4.4. OA kaplı CdSe kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

Şekil 4.5. e göre, ODA ile kaplanmış olan CdSe QD' nin HA derişimine bağlı olarak, faz transfer hızı 50 ppm>20 ppm=5 ppm>100 ppm=10 ppm olarak değişmektedir. HA derişimine bağlı olarak farklı faz transfer hızları olduğu gözlenmektedir. Yapılan ANOVA testinde p-değeri sonucu doğrular nitelikte 0 çıkmıştır.



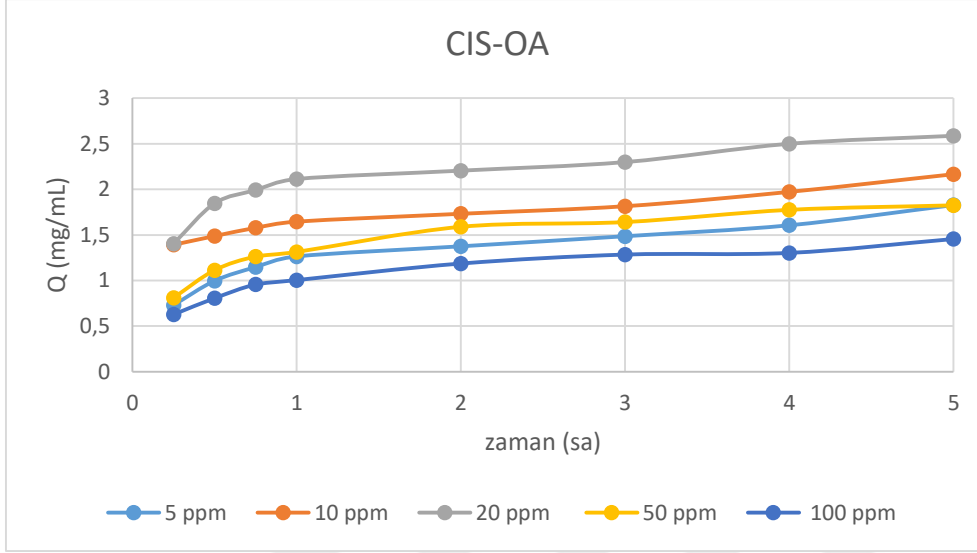
Şekil 4.5. ODA kaplı CdSe kuantum partikülünün, HA derişimine bağı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

Şekil 4.6. da görüldüğü gibi, OAM ile kaplanmış CdSe QD' nin HA konsantrasyonuna göre faz transfer hızının $50 \text{ ppm} > 100 \text{ ppm} > 10 \text{ ppm} > 5 \text{ ppm} > 20 \text{ ppm}$ olarak görülmektedir. 50 ppm ve 100 ppm' deyen birbirine yakın ve diğerlerinden daha hızlı olduğu, 10 ppm, 5 ppm ve 20 ppm iken de daha yavaş ama yine birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir. Buna bağı olarak, HA derişiminin fazla olmasıyla, organik fazdan su fazına geçiş hızının arttığı görülmektedir. Yapılan ANOVA testinde, p-değeri sonucu doğrularak, 0 çıkmıştır.



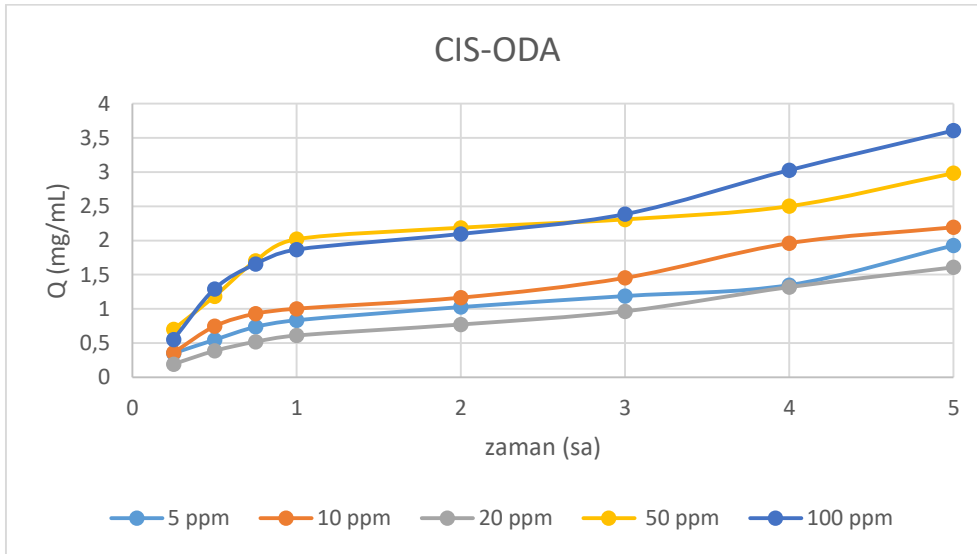
Şekil 4.6. OAM kaplı CdSe kuantum partikülünün, HA derişimine bağı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

Şekil 4.7. ye göre, OA ile kaplanmış CIS QD' nin HA derişimine göre faz transfer hızı 20 ppm>10 ppm>5 ppm=50 ppm>100 ppm olarak değişmektedir. HA derişiminin değişkeninin faz transfer hızında farklı etkilere neden olduğu görülmektedir. ANOVA testinde p-değeri 0,0002 bulunarak, aralarında anlamlı bir fark olduğunu doğrulamaktadır.



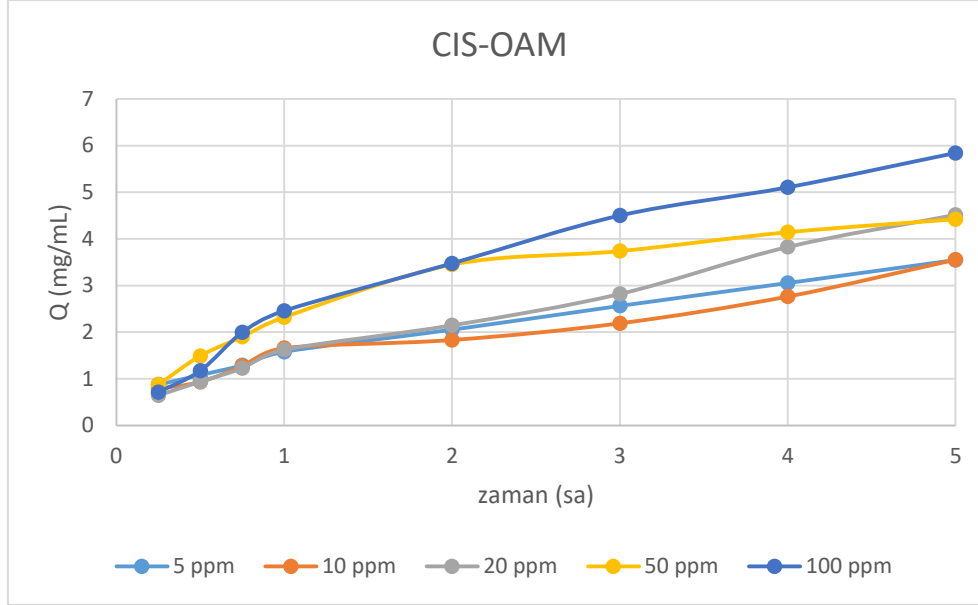
Şekil 4.7. OA kaplı CIS kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

Şekil 4.8. ve Şekil 4.9. a göre, OAM ve ODA kaplı CIS QD' nin HA derişiminin artmasıyla, faz transfer hızının da arttığı belirgin bir şekilde görülmektedir. ANOVA testinde p-değeri 0 bulunarak, aralarında anlamlı bir fark olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.8. ODA kaplı CIS kuantum partikülünün, HA derişimine bağlı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

Şekil 4.9. a göre, OAM kaplı CIS QD' nin HA derişimine göre faz transfer eğilimi; 100 ppm>50 ppm=20 ppm>10 ppm=5 ppm olarak değıştiğı görölmektedir. Yapılan ANOVA testinde p-değeri 0 bulunarak, aralarında anlamlı bir fark olduğunu doğrulamaktadır.



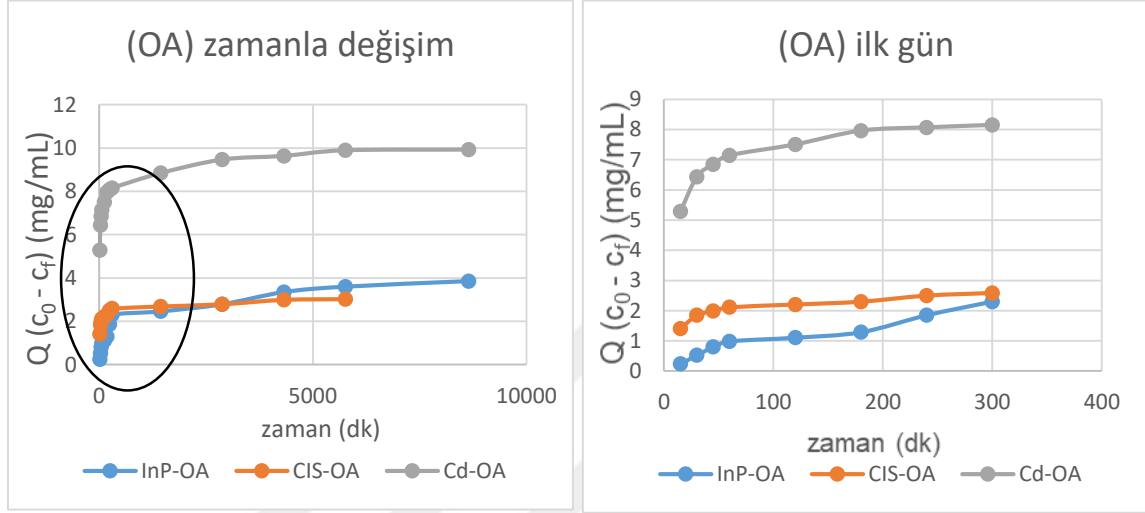
Şekil 4.9. OAM kaplı CIS kuantum partikülünün, HA derişimine bağı olarak, faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

4.1.3 QD Türünün Faz Transferine Etkisi

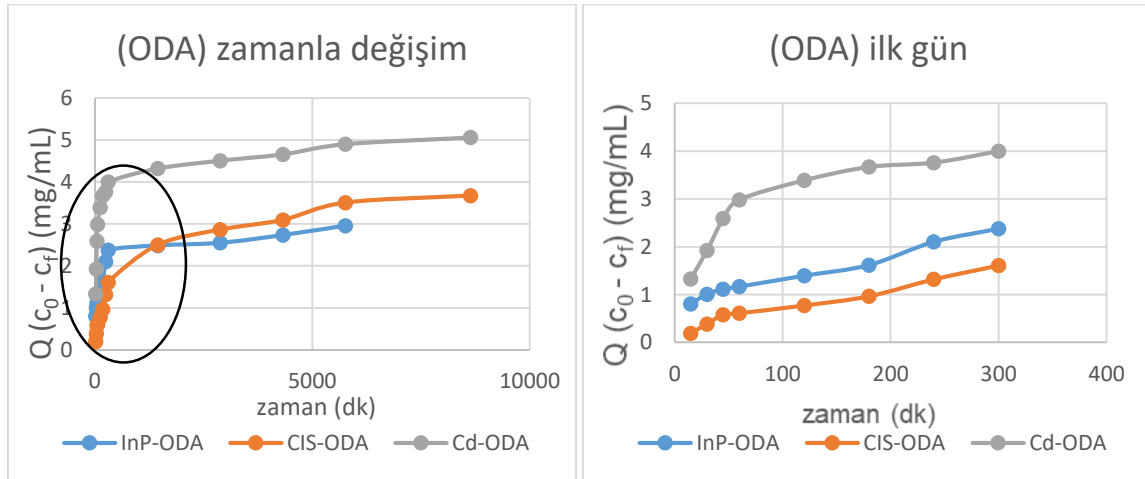
Toksik etkiye neden olduğu düşünölen kadmiyum içeren QD ile, daha az toksik olduğu düşünölen indiyum ve bakır içeren QD türleri ile karşılaştırılmıştır. QD'lerin faz transfer hızı, kaplandıkları ligand türüne göre farklı sonuçlar göstermiştir. Geçiş hızını belirlemek için su fazında belirli bir HA derişimi (20 ppm) seçilerek, karşılaştırmalar yapılmıştır.

Şekil 4.10., Şekil 4.11. ve Şekil 4.12. de göröldüğü gibi, faz transfer hızlarının OA ile kaplandığında; Cd>CIS=InP, ODA ile kaplandığında; Cd>CIS>InP ve OAM ile kaplandığında; CIS>Cd>InP olduğu bulunmuştur. Yapılan istatistiki hesaplamalarda, one-way ANOVA ile, p-değerinin 0 olduğu ve aralarında belirgin bir farklılık olduğu doğrulanmıştır. OA ve ODA ligandlarında Cd diğer QD türlerinden farklı olarak, hızı diğerlerine göre çok daha fazla çıkmıştır. InP ve CIS için ise birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. OAm ile kaplıyken ise, CIS çok yüksek hızda, Cd ve InP birbirine yakın değerler sergilemiştir. Genel olarak bakıldığında, Cd içeren CdSe/ZnS kuantum partikülünün, indiyum içeren olan InP/ZnS ve CuInS/ZnS

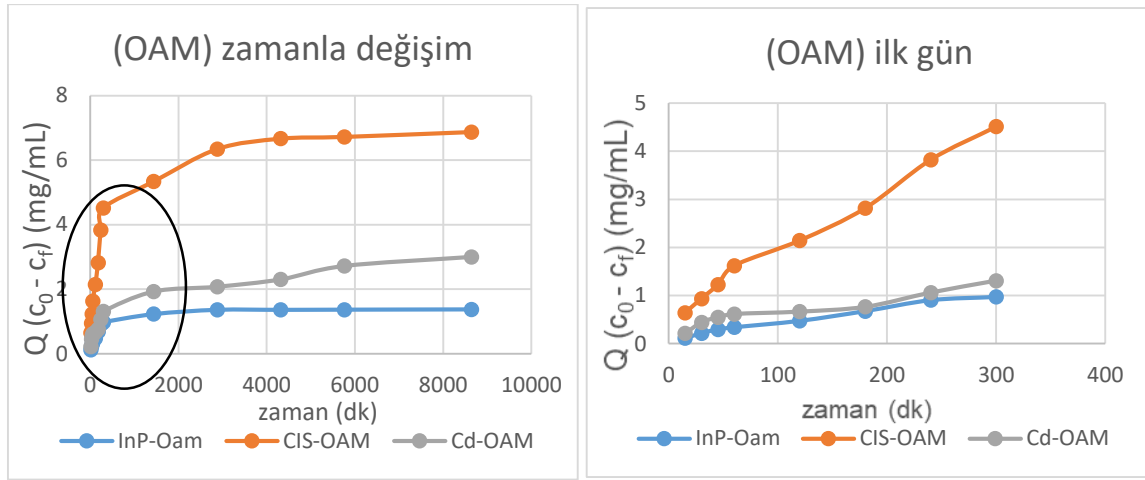
QDlerine oranla, faz transferini daha hızlı şekilde gerçekleştirdiği gözlenmektedir. Bu durum, Cd QD' nin suyu tercih etme eğiliminin diğerlerine göre daha yüksek olduğuna işaret etmektedir. Bu bulgudan yola çıkarak, Cd' nin HA ile etkileşime daha hızlı girdiği ve agrega olma eğiliminin daha yüksek olduğu ve böylece, DOM ihtivası yüksek doğal sucul ortamlarda daha yüksek oranda çökelebileceği tahmini yürütülebilir.



Şekil 4.10. OA ligandına bağlı kuantum partiküllerinin faz transfer profili ($Q=C_0-C_f$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)



Şekil 4.11. ODA ligandına göre kuantum partiküllerinin faz transfer profili ($Q=C_0-C_f$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)



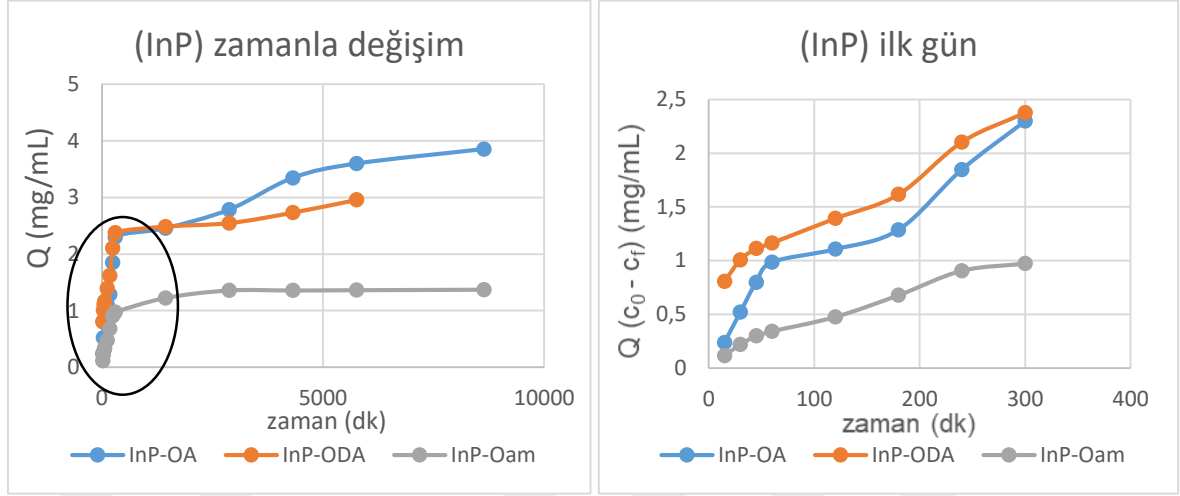
Şekil 4.12. OAM Ligandına göre kuantum partiküllerinin faz transfer profili ($Q=C_0-C_f$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

4.1.4 Ligand Türünün Faz Transferine Etkisi

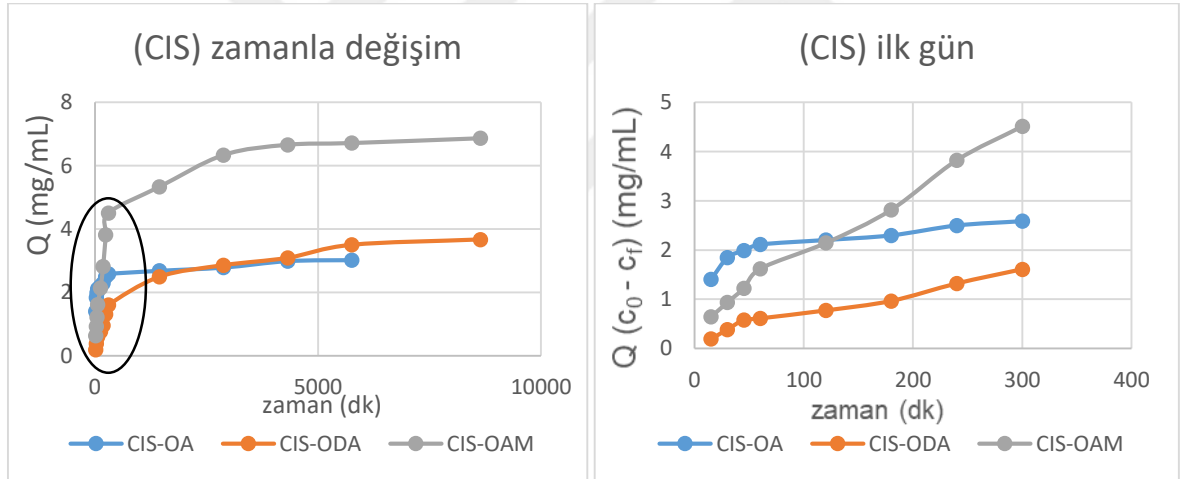
Aynı türde üretilen QD'lerin akıbet ve taşınımının belirlenmesinde en önemli faktör kaplama ligandlarıdır. Kapsama ligandlarının davranışları, QD'lerin çevresel ortamlardaki stabilitesini etkilemektedir. Ligandlar ayrılırsa, QD'ler serbest kalır ve agregre olma veya iyon salma eğilimi gösterebilirler. Bu nedenle, görece daha kararlı ve doğal ortamlarda akıbeti sonucu en az zararlı QD'lerin bulunması için ligandlar arasında karşılaştırmalar yapan çalışmalar devam etmektedir.

Tez kapsamında seçilen her bir QD türü için, üç farklı ligand ile kaplanmış olarak karşılaştırıldığında geçiş hızları arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar bulunmuştur. Belirli bir HA derişimde (20 ppm) Deney sonuç değerleri ile yapılan one-way ANOVA testlerinde, her üç QD türü için p-değeri, 0,05' den küçük olarak, 0 çıkmıştır ve aralarında belirgin bir farklılık olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.13. ve 4.15. de görüldüğü gibi, $Q=(C_0-C_f)$ değerinin zamanla değişimini gösteren grafiklerde, InP/ZnS ve CdSe/ZnS için en hızlı geçiş OA ligandında gözlenmiştir. Şekil 4.14. deki CuInS/ZnS için ise en hızlı geçiş OAm ligandı ile kaplıyken olmuştur ve diğer kaplamaların hızları birbirine yakın sonuç vermiştir. InP/ZnS ve CdSe/ZnS için hız sıralaması $OAm < ODA < OA$ şeklinde olmuştur. CuInS/ZnS için ise sıralama; $OAm > ODA = OA$ şeklindedir. Bu sonuçlara göre, CIS kuantum partikülü haricinde, amin gruplu kaplama ligandlarıyla kaplanmış kuantum partiküllerinin, oleik asitle kaplanmış kuantum partiküllerine oranla, suya daha yavaş geçiş yaptığı görülmektedir. Bu da HA' nın amin gruplu ligandların yüzeyine daha zor yerleşebildiğini ve daha az ligand değişimi gerçekleştirebildiğini göstermektedir.

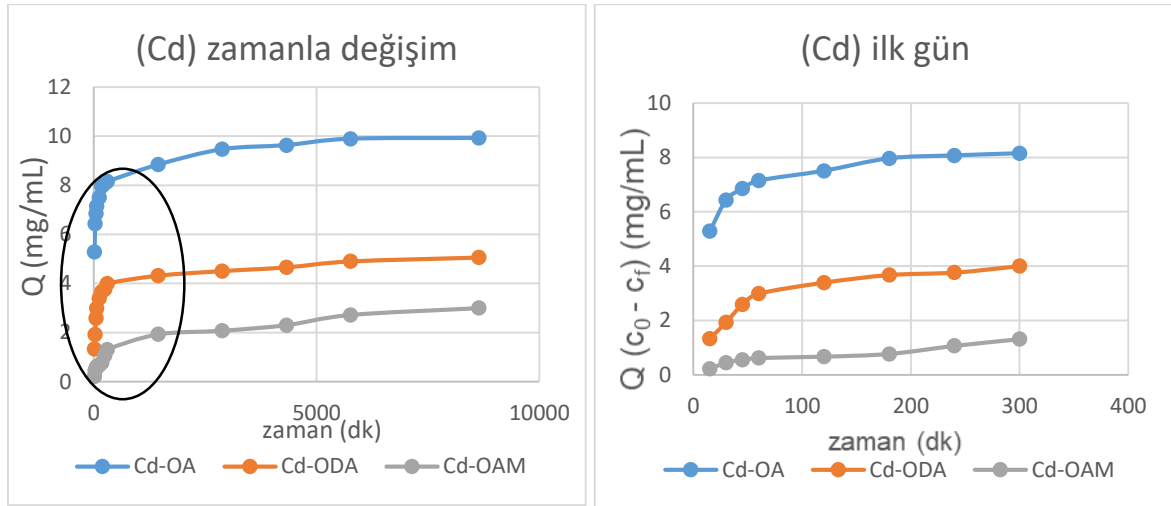
Bütün ligandlar için ilk gün (ilk 5 saat) içinde ciddi absorbands düşüşleri gözlenmiş, %80-90 oranında azalma gerçekleşmiştir.



Şekil 4.13. InP kuantum partikülüne göre ligandların faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)



Şekil 4.14. CIS kuantum partikülüne göre ligandların faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)



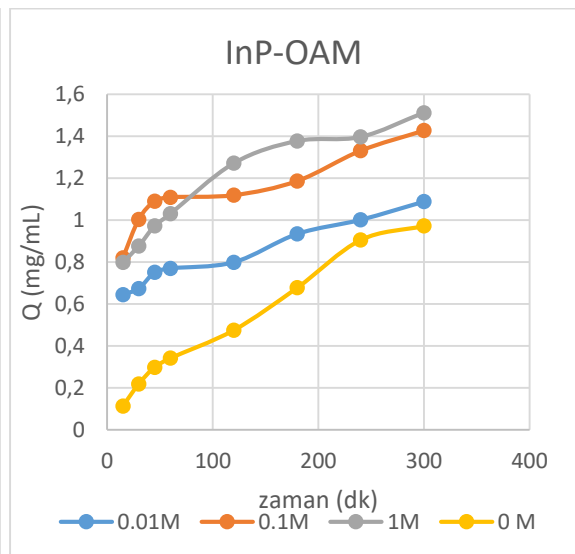
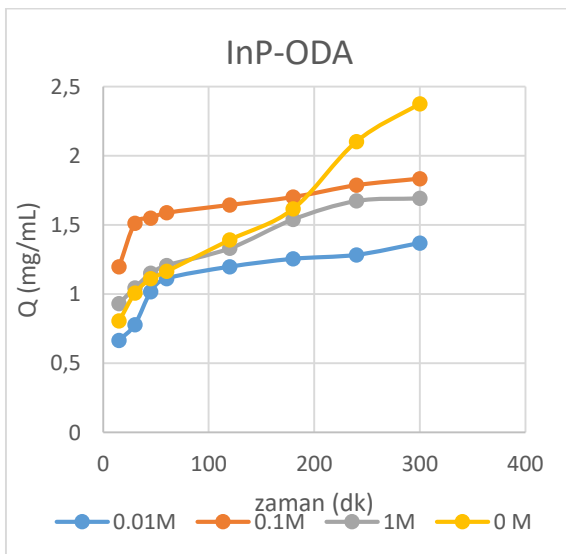
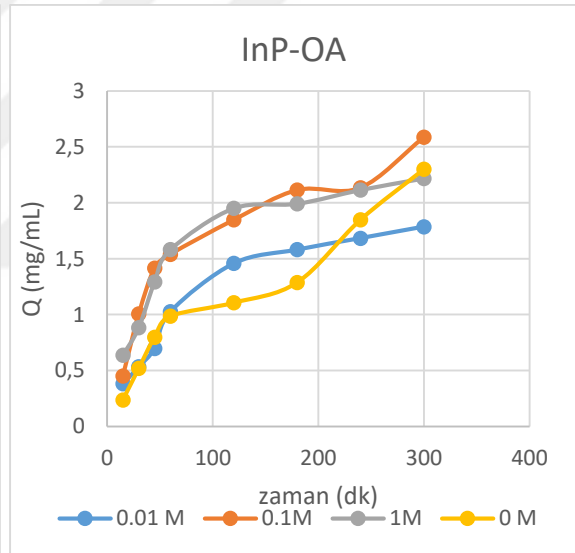
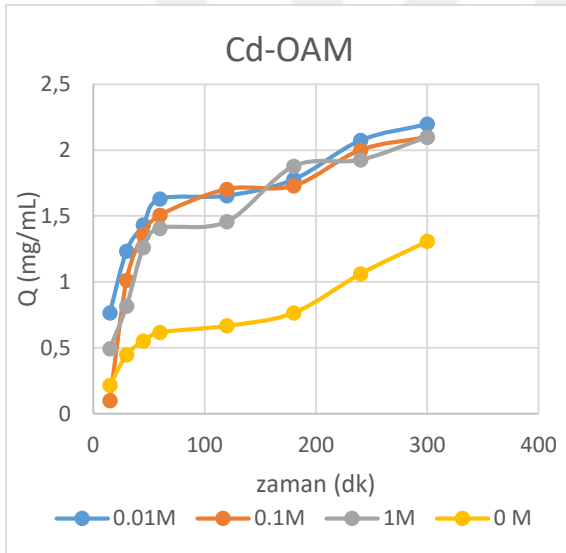
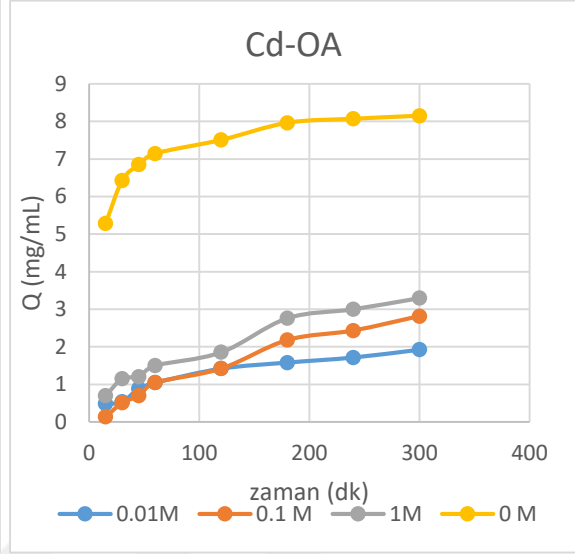
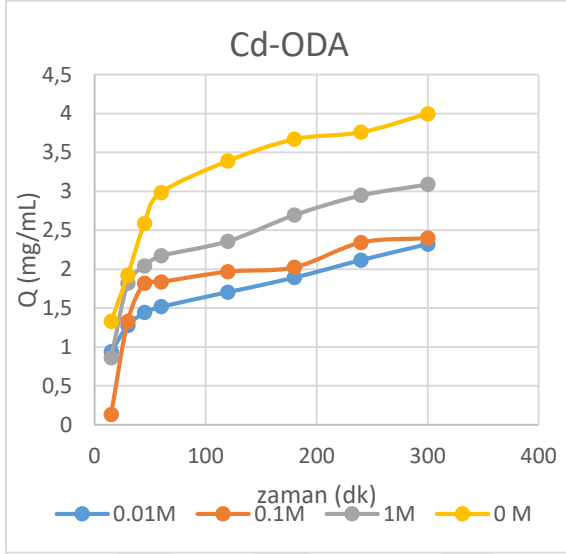
Şekil 4.15. Cd kuantum partikülüne göre ligandların faz transfer profili ($Q=C_0-C_f$) (solda tüm günler, sağda ise ilk günün (ilk 5 saat) ölçümleri)

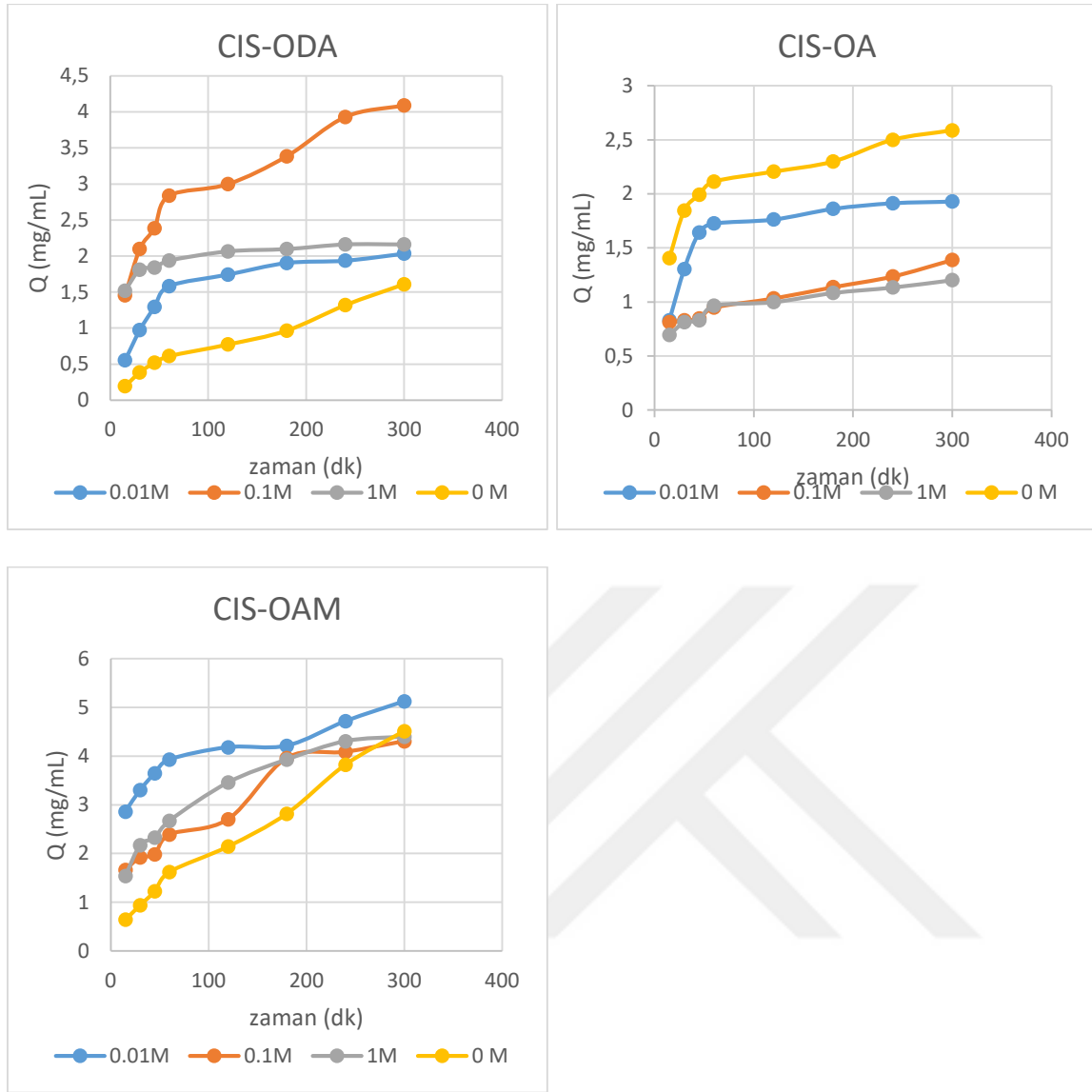
4.1.5 İyonik Şiddetin Faz Transferine Etkisi

Doğal ortamda, suların iyonik şiddeti farklılıklar gösterir. QD' nin sudaki akıbetini inceleyen çalışmalarda, iyonik güç arttıkça, agrega olma eğiliminin de arttığı belirlenmiştir [93], [92], [58]. Bu nedenle, faz transferine de etkisi olabileceği düşünülmüştür. İyonik gücün etkisini belirlemek için, su fazı olarak, HA (20 ppm) ile birlikte, tek değerlikli katyon (K^+) içeren KCl kullanılmıştır.

Kullanılan 3 farklı derişimdeki (0.01 M, 0.1 M, 1 M) KCl ile, iyonik gücün faz transferini nasıl etkilediği gözlenmiştir. Faz transferinin, KCl varlığında, KCl bulunmayan (20 ppm HA olan su fazı) suya oranla daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Fakat, Şekil 4.16. daki grafiklerde görüldüğü gibi, Q değerleri genelde birbirine yakın sonuçlar göstermiştir. Yapılan ANOVA testlerinde, KCl derişimine bağlı olarak Q değerleri arasında anlamlı bir fark olmadığını gösteren p-değerinin 0.05'den büyük olduğu durumlardaki p-değerleri; Cd-OAM için 0.8703, InP-ODA için 0.08, InP-OAM için ise 0.0611 olarak bulunmuştur. Diğer QDler için p-değerleri 0.05' in altında çıkarak, aralarında belirgin bir fark olduğu görülmüştür. Böylece, KCl varlığının faz transfer hızını arttırdığını, fakat incelenen aralık için derişimdeki değişikliğin, iyonik şiddetin artmasıyla faz transfer hızında belirgin bir etkiye sahip olmadığı gözlenmektedir. Diğer akıbet çalışmalarından, iyonik gücün agregasyon eğiliminin artmasına neden olduğu bilinmekte ve HA- QD toplanmalarını da hızlandırdığı düşünülmektedir. Bunun sonucunda, organik fazdan su fazına geçişin daha

kolaylaştığı ve hızlandığı söylenilebilir. HA' nın metal iyonlar ile şelatlanma kabiliyeti ile, agregasyona neden olur ve böylece QD'lerin suya geçiş hızı artar.





Şekil 4.16. Kuantum partiküllerinin KCl derişimine göre faz transfer profili ($Q=C_0-C_F$)

4.1.6 pH Değerinin Faz Transferine Etkisi

Doğal sularda değişkenlik gösteren pH değerleri, QD'lerin sudaki akıbetini etkilediği, literatür kısmında bahsedildiği üzere, çeşitli akıbet ve taşınım çalışmaları tarafından gösterilmiştir. Bu çalışmalarda, pH asidik değerlere yaklaştıkça, QD'lerin agregasyon eğiliminin arttığı belirlenmiştir [92], [58]. Bu nedenle, QD'lerin davranışlarında önemli bir etkiye sahip olan pH faktörünün farklı değerlerinin, faz transfer hızını nasıl etkilediği incelenmiştir.

pH değerleri, 20 ppm HA bulunan su fazı, asidik, nötr ve bazik (3, 7 ve 9) olarak ayarlanmıştır. seçilen tüm kombinasyonlar için en hızlı transfer pH 3 iken gerçekleşmiştir ve ilk günden büyük oranda geçişin tamamlandığı gözlenmiştir. pH

3' den sonra pH 7, en yavaş olarak ise, pH 9 iken faz transferi gerçekleşmiştir. Geçiş hızı, Navarro ve arkadaşlarının (2009), çalışmasıyla benzer bir şekilde, düşük pH değerlerinin hümik asidin protonasyonuna yol açması ile bağdaştırılabilir [94]. pH değerindeki düşüş ile birlikte, H⁺ atomlarının bağlanması artmaktadır ve HA ile QD'ler arasındaki etkileşim güçlenmektedir. Böylece, QDler, asidik ortamlarda faz transferini daha kolay gerçekleştirmektedir.

4.2 İyon Süzülme Miktarları

QD iyonlarının süzülmesi, çevre ve insan sağlığına etkisi açısından büyük ölçüde tehlike arz etmektedir. Bu nedenle, iyonların süzülme davranışı çok önemlidir. Faz transferinde, organik fazdan su fazına geçen QD'ler, uzun süre boyunca suya iyonlarını salmaktadırlar. QD'lerin, yüksek oranda olmasa da, bir kısmının suda çözünerek iyonlarını bıraktığı düşünülmektedir. Bu durum, normal koşullarda beklenen bir davranıştır. QD'lerin su fazına geçişi dinamiktir, bu yüzden sadece agregasyon ya da çözünme davranışının olmasını beklemek yanlıştır. Bu nedenle, agrega olmuş QD'ler, aynı zamanda suya iyonlarını da bırakabilir. Geçişini tamamlamış, suda bulunan QD'ler, ne kadar karalı olursa olsun, agrega durumda dahi bir süre sonra suda çözünür. Böylece, ağır metaller olarak suya dağılır ve toksik etkiye sebep olur. Bu, her su fazına transfer durumu için kaçınılmaz ve beklenen bir sonuçtur.

Tez kapsamında 20 ppm HA bulunan su fazından alınan örnekler ile ICP-MS cihazında ölçümler yapılmıştır. ICP-MS ile yapılan ölçümlere göre hesaplanan iyon süzülme miktarları Çizelge 4.3. de ise ppb (µg/L) cinsinden sunulmuştur.

Çizelge 4.2. QD'lerin ICP-MS ölçümlerine göre süzülme miktarları (ppb)

	Cd			CIS			InP		
	OA (ppb)	ODA (ppb)	OAM (ppb)	OA (ppb)	ODA (ppb)	OAM (ppb)	OA (ppb)	ODA (ppb)	OAM (ppb)
Zn	511,3	450,7	1.063,0	951,5	905,7	3.259,0	1.452,0	2.386,0	1.865,0
In	-	-	-	35,6	78,0	192,0	82,7	292,6	320,5
Cd	88,8	138,1	253,9	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	42,0	2,0	24,2	-	-	-

4.3'e göre, en fazla süzülen iyon, QD'lerin inorganik kabuğundaki Zn^{2+} iyonları için olmuştur. Bütün QD'lerin kabuk kısmında bulunan Zn^{2+} iyonlarının süzülmesi, çekirdek kısmındaki iyonların süzülmesine de olanak sağlamıştır. Kabuk kısmının ayrılmasıyla, serbest hale geçen QD'lerin çekirdeği, kabuğa oranla daha az süzülme davranışı göstermiştir. InP QDden süzülen In^{3+} iyonları, diğer QD'lerin çekirdek iyonlarından derişim olarak daha fazla süzölmüştür. Bununla beraber, kadmiyum içeren QD'den yoğunluklu olarak Cd^{2+} iyonlarının süzölmesi gerçekleşmiştir. CIS QD'de ise, In^{3+} iyonlarının, Cu^{2+} iyonlarına göre daha fazla süzölme davranışı gösterdiği gözlenmiştir. Cu^{2+} iyonlarındaki süzölme oranı çok az derecede olduğu için ihmal edilebilir düzeydedir.

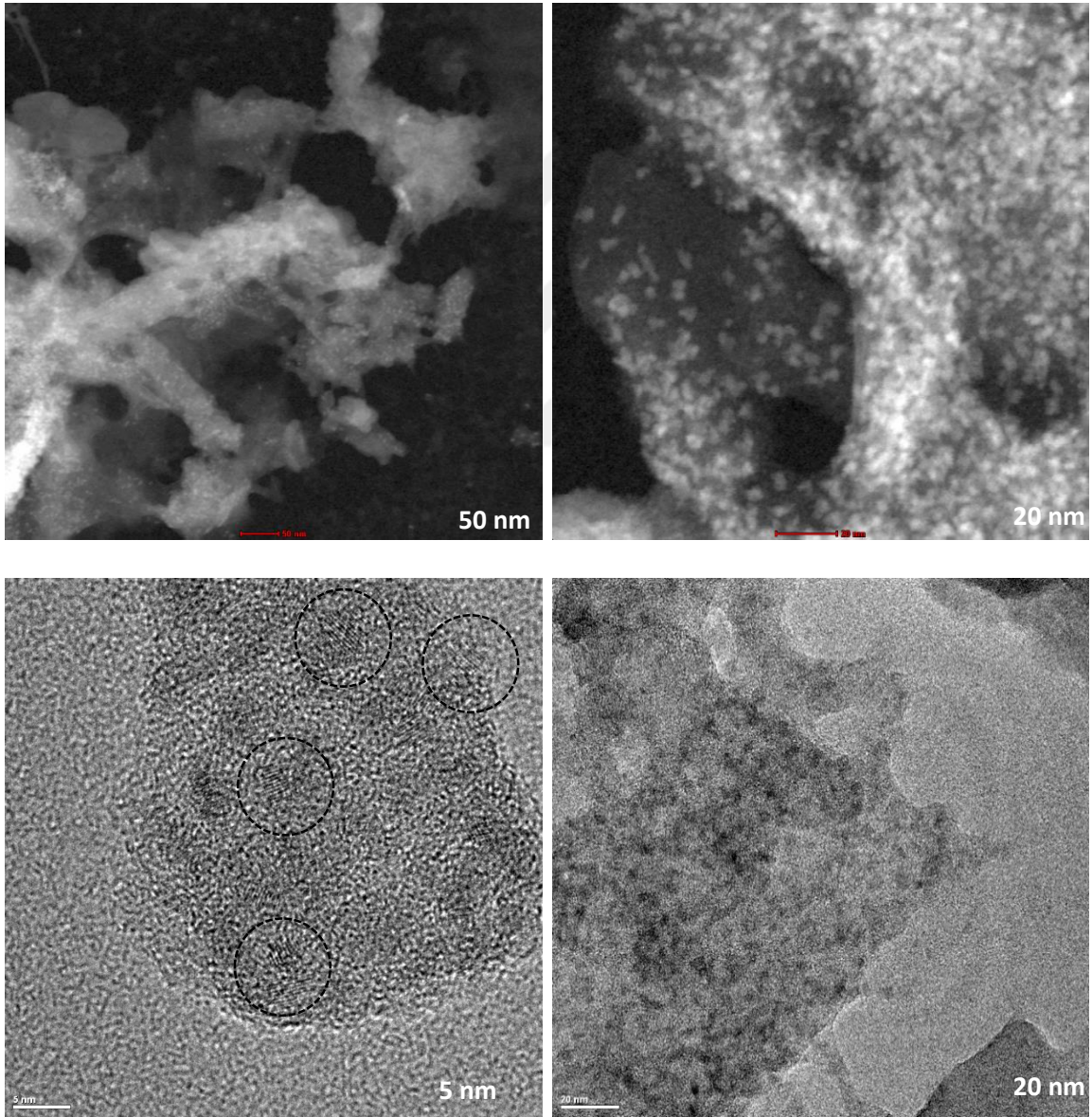
Kadmiyum içeren QD'den süzülen Cd^{2+} iyonları, indiyum içeren QD'den süzülen In^{3+} iyonları ve bakır içeren QDden süzülen In^{3+} ve Cu^{2+} iyonları için süzölme oranları kaplama ligandlarına göre değışiklik göstermektedir. In^{3+} ve Cd^{2+} iyonları için, en faz süzölme OAM, daha sonra ODA ve en az OA ligandında gözlenmiştir. Bakır içeren QD'den süzülen Cu^{2+} iyonları için ise, en fazla OA kaplama ligandından, daha sonra OAM ve en az ODA ligandından olduğu gözlenmiştir.

WHO (World Health Organization)' ın belirlediğı limitler doğrultusunda, Zn iyonu için toksik etki gösterdiği miktar 5000 ppb, Cu iyonu için toksik etkiye neden olduğu miktar 2000 ppb, Cd iyonu için toksik etki gösterdiği limit değeri 5 ppb' dir (WHO, 2008). İndiyum ise, toksisite için limit miktar 26 ppb olarak belirtilmiştir [113]. Çizelge 4.3. de görölen değerlerle karşılaştırıldığında, Zn ve Cu için toksik değerin çok altında oldukları gözlenmektedir. Cd ise, toksik etkiye neden olan limit miktarın üzerinde olduğu belirlenmiştir. İndiyum için de, toksik miktarın çok üzerinde süzölme gözlenmiştir. Bununla birlikte, deneyler kuantum partikülleri maliyetli olduğu için düşük miktarlarıyla gerçekleştirilmiştir. Uygulamalar sonucu çevreye salınacak miktarlar için toksik seviyelerin aşılıp aşılmayacağı henüz bilinmemektedir.

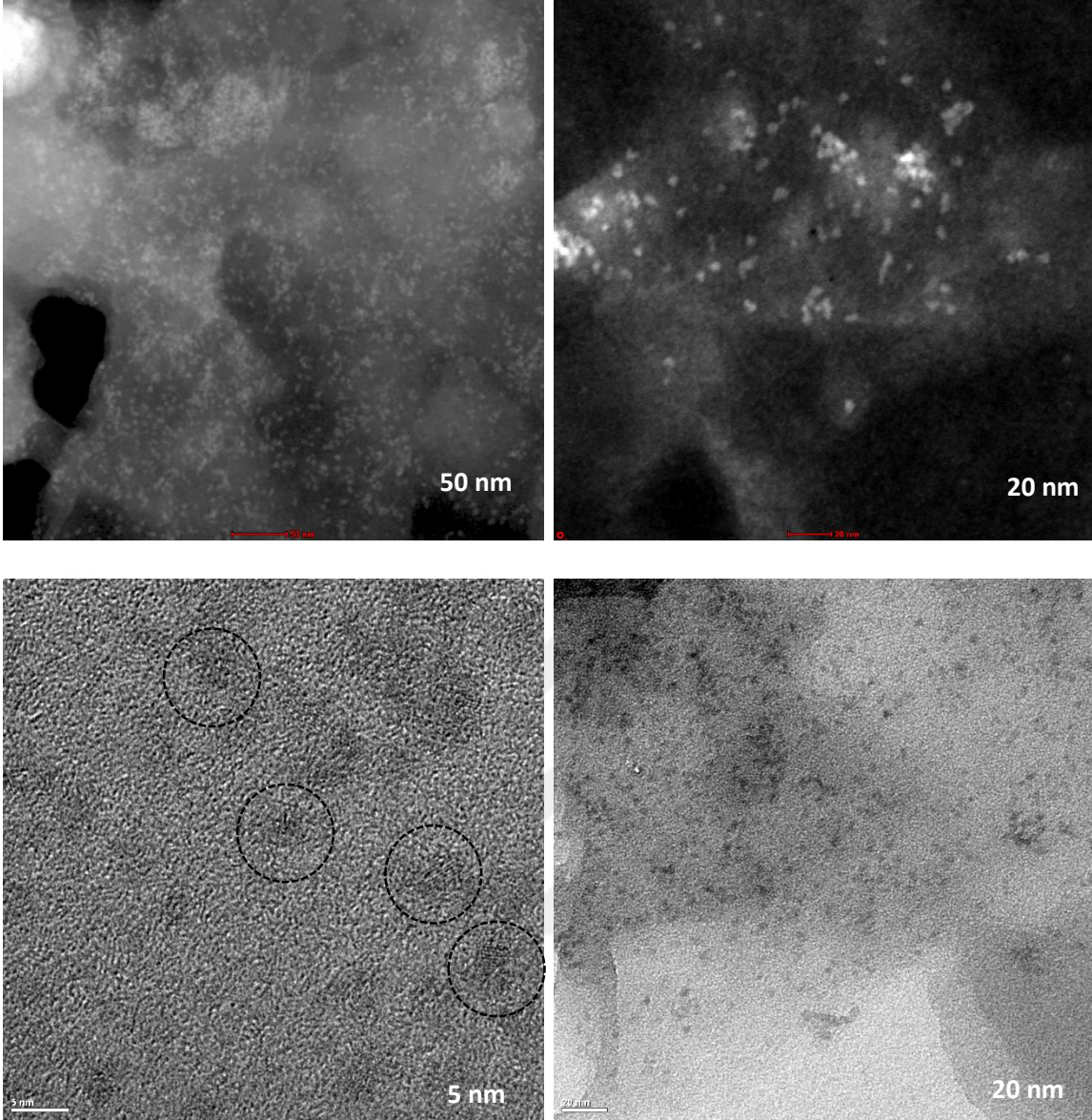
4.3 TEM Görüntüleri

Farklı ligandlara sahip QD'lerin Şekil 4.17., 4.18., 4.19., 4.20., 4.21., 4.22., 4.23., 4.24. ve 4.25. de gösterilen, HRTEM ve STEM görüntülerinde, organik fazda belirgin olarak QD olmadığı, ligandların ise bir kısmının organik fazda kalmış olabileceğı gözlenmiştir. Bu nedenle, QDlerin yüksek oranda suya geçtiğı söylenebilmektedir. Su fazında ise, yer yer dağılmış veya kümelenmiş halde bulunan QD'lerin HA ile toplanmış olduğu net olarak görölebilmektedir. Yüzeyde organik bir yapının olması,

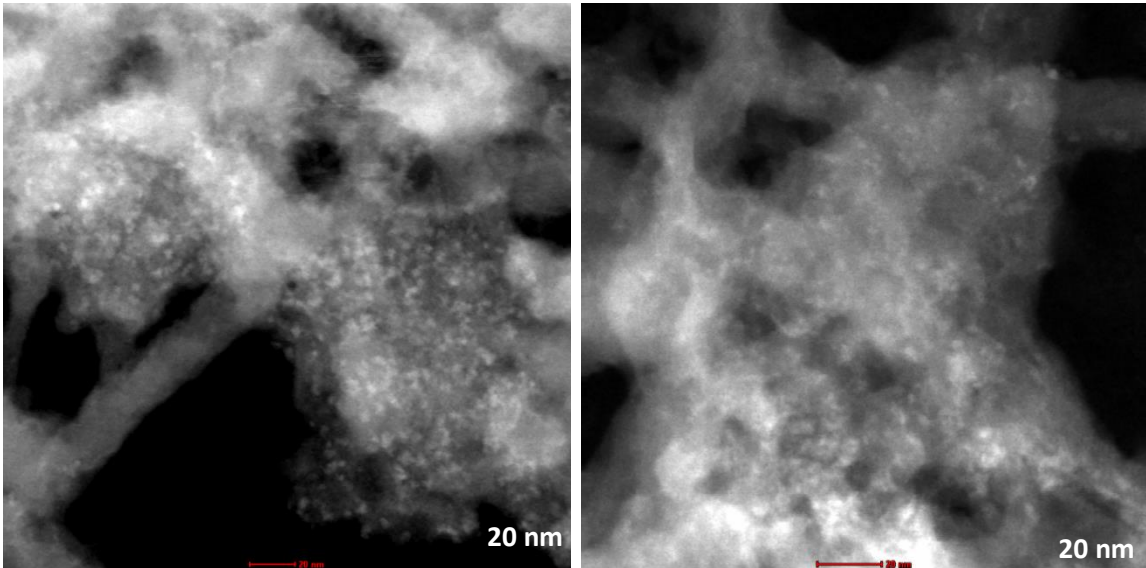
QD'lerin, kaplama ligandlarını büyük oranda koruyabildiğini göstermektedir. Ayrıca, QD'lerin su fazına geçiş yaptıktan sonra, boyutlarında azalma ve şekillerinde bozulma olduğu halde, çok fazla içiçe geçerek toplanmış QD'ler haricinde, kristalinite özelliğini koruduğu da belirlenmiştir. Şekillerdeki TEM görüntülerinde, bu QD'ler ve kristalinite görülen yerler daire halinde işaretlenmiş olarak gösterilmektedir. TEM görüntülerinde, faz transferinden sonra, sudaki QD'lerin çaplarında düşüş olduğu görülmüştür. Bu nedenle, suya geçen QD'lerin bir kısmının, zaman içinde iyonlarının suda serbest kaldığı ve süzüldüğü düşünülmektedir.

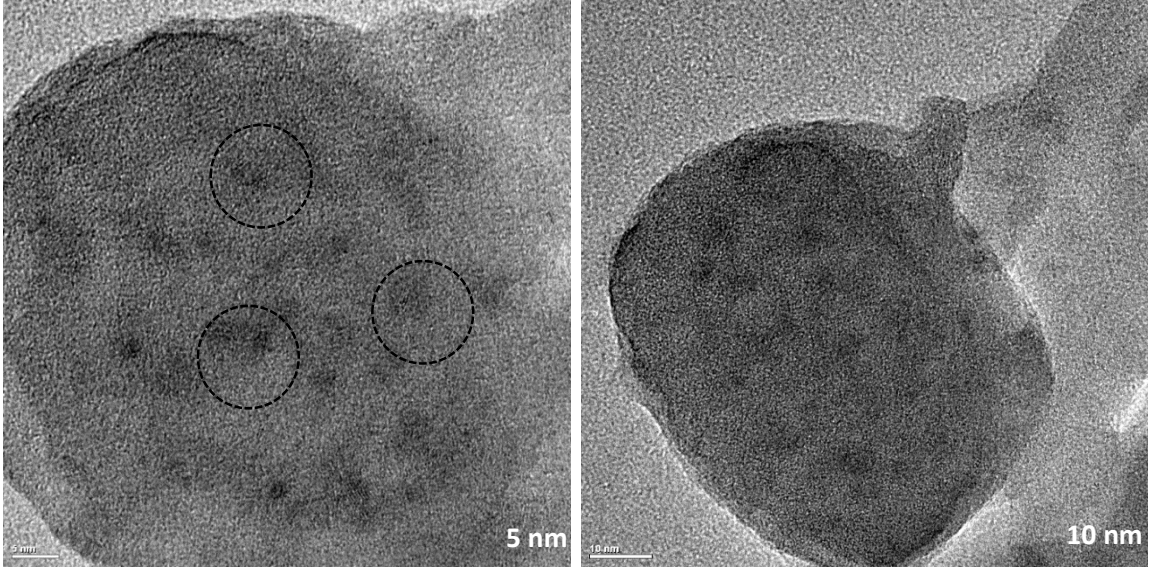


Şekil 4.17. CIS-ODA 50 nm ve 20 nm de STEM ile, 20 nm ve 5 nm de HRTEM görüntüleri

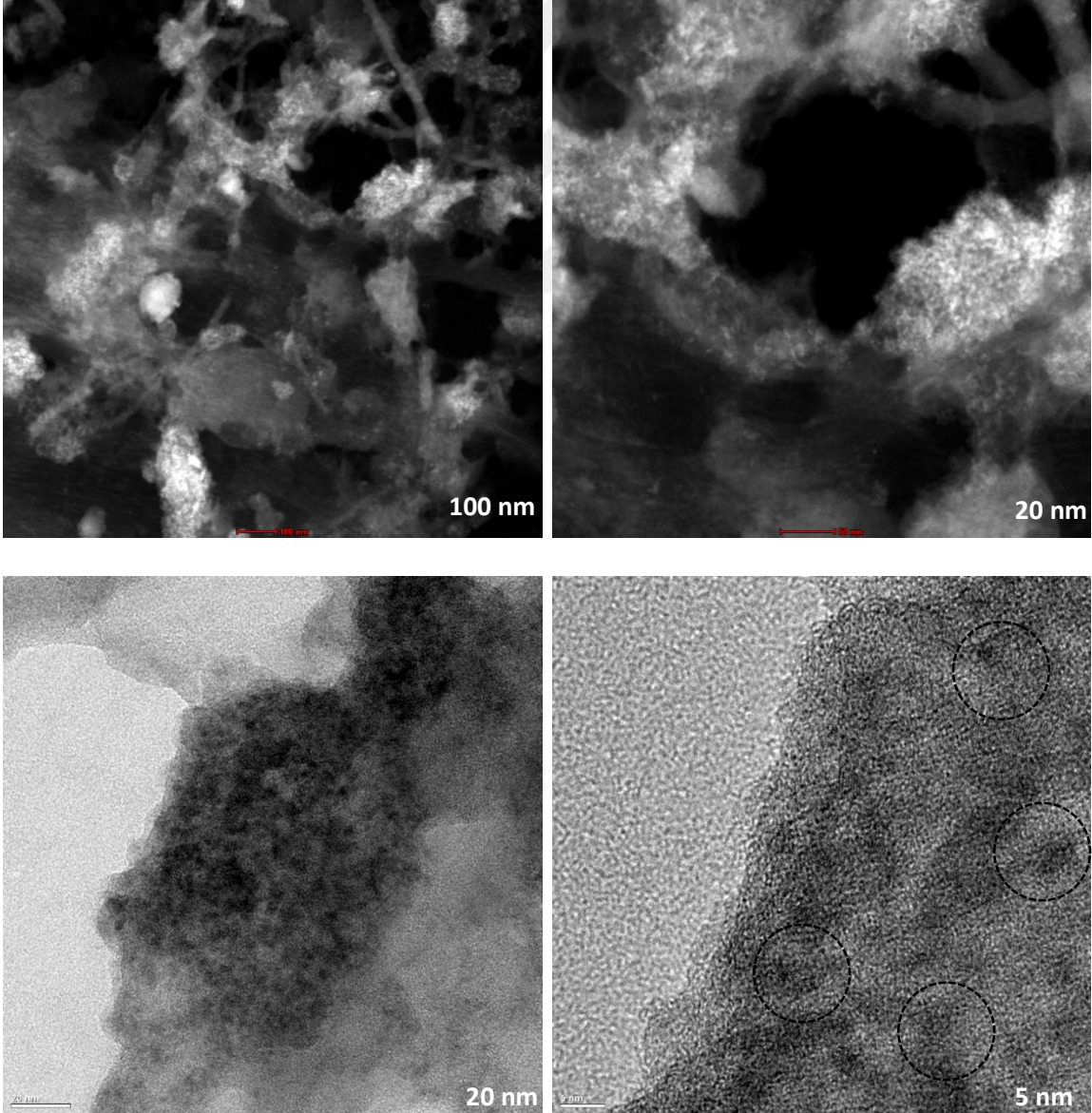


Şekil 4.18. CIS-OA 50 nm ve 20 nm STEM, 5 nm ve 20 nm HRTEM görüntüleri

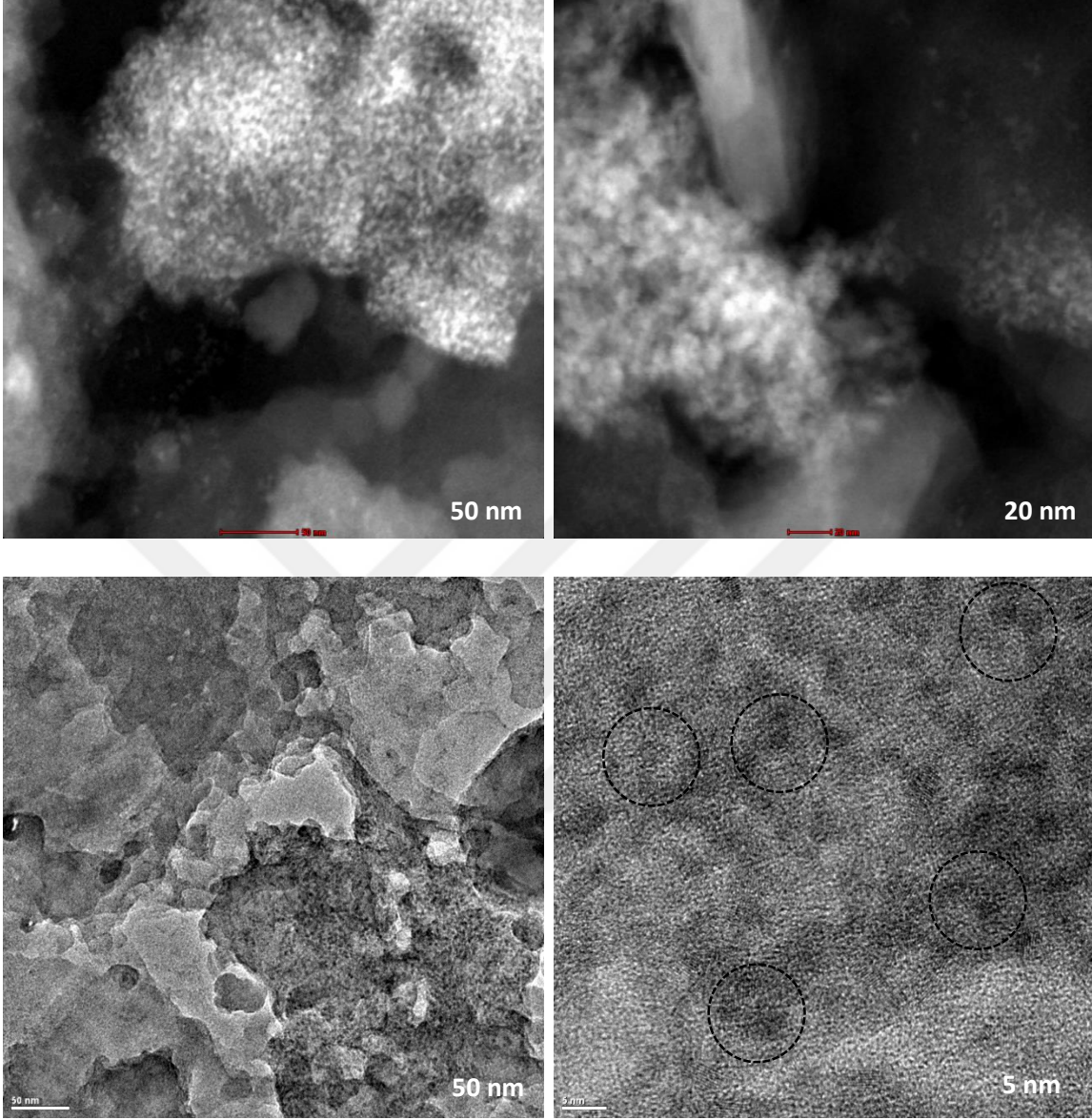




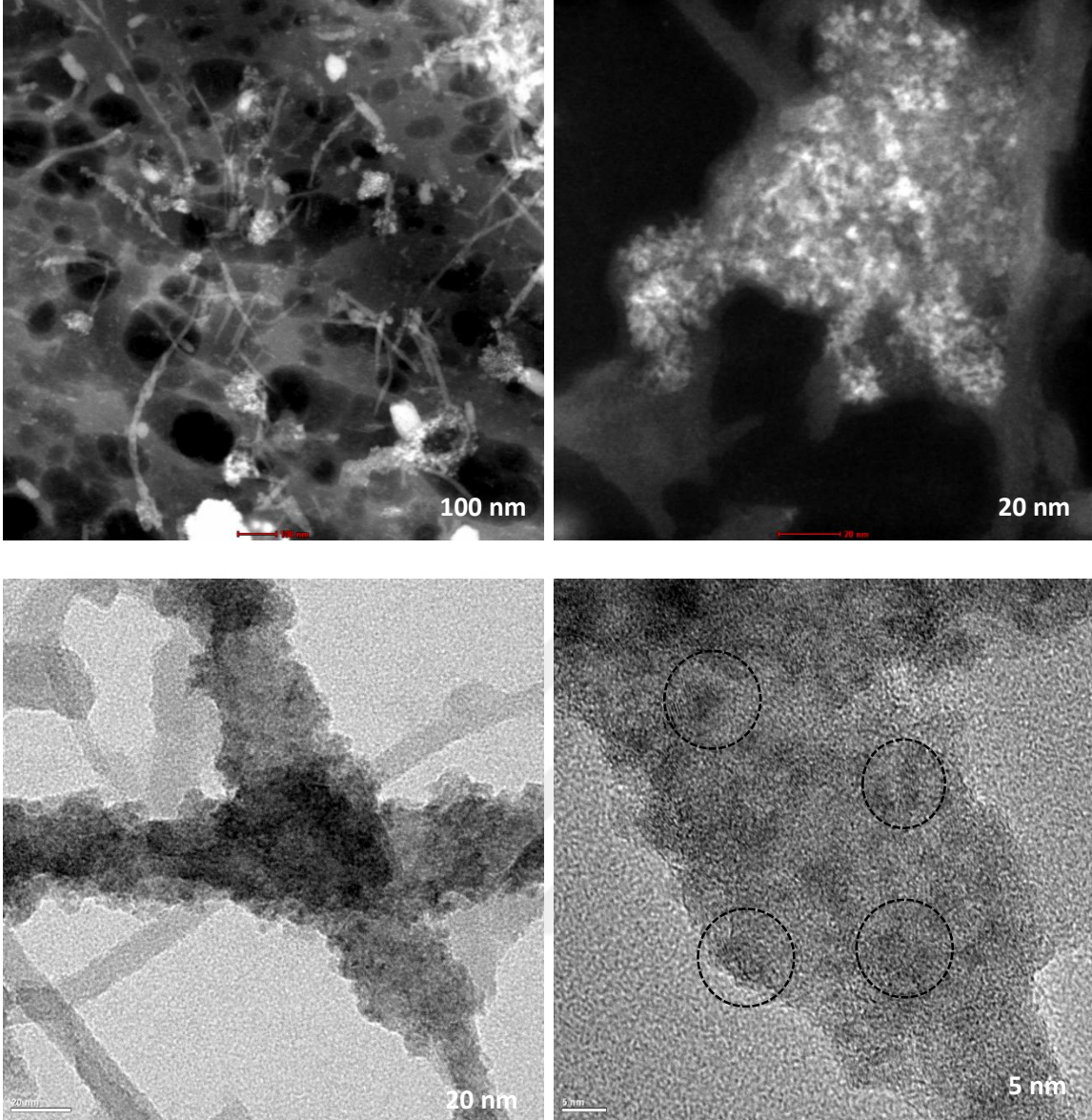
Şekil 4.19. CIS-OAM 20 nm STEM, 5 nm ve 10 nm HRTEM görüntüleri



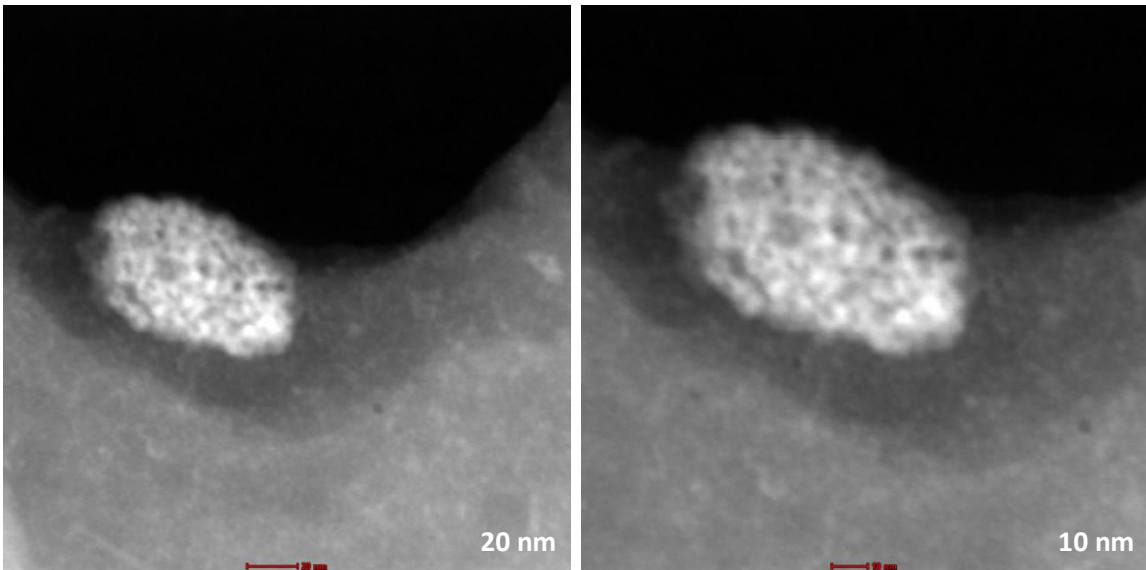
Şekil 4.20. InP-ODA 100 nm ve 20 nm STEM ve 20 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri

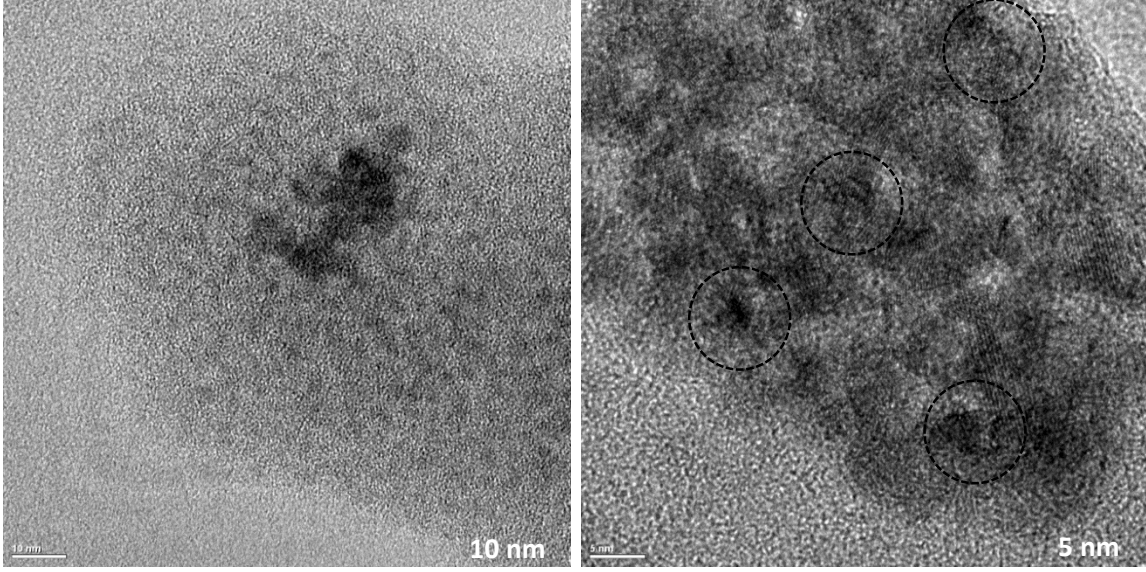


Şekil 4.21. InP-OA 50 nm ve 50 nm STEM, 50 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri

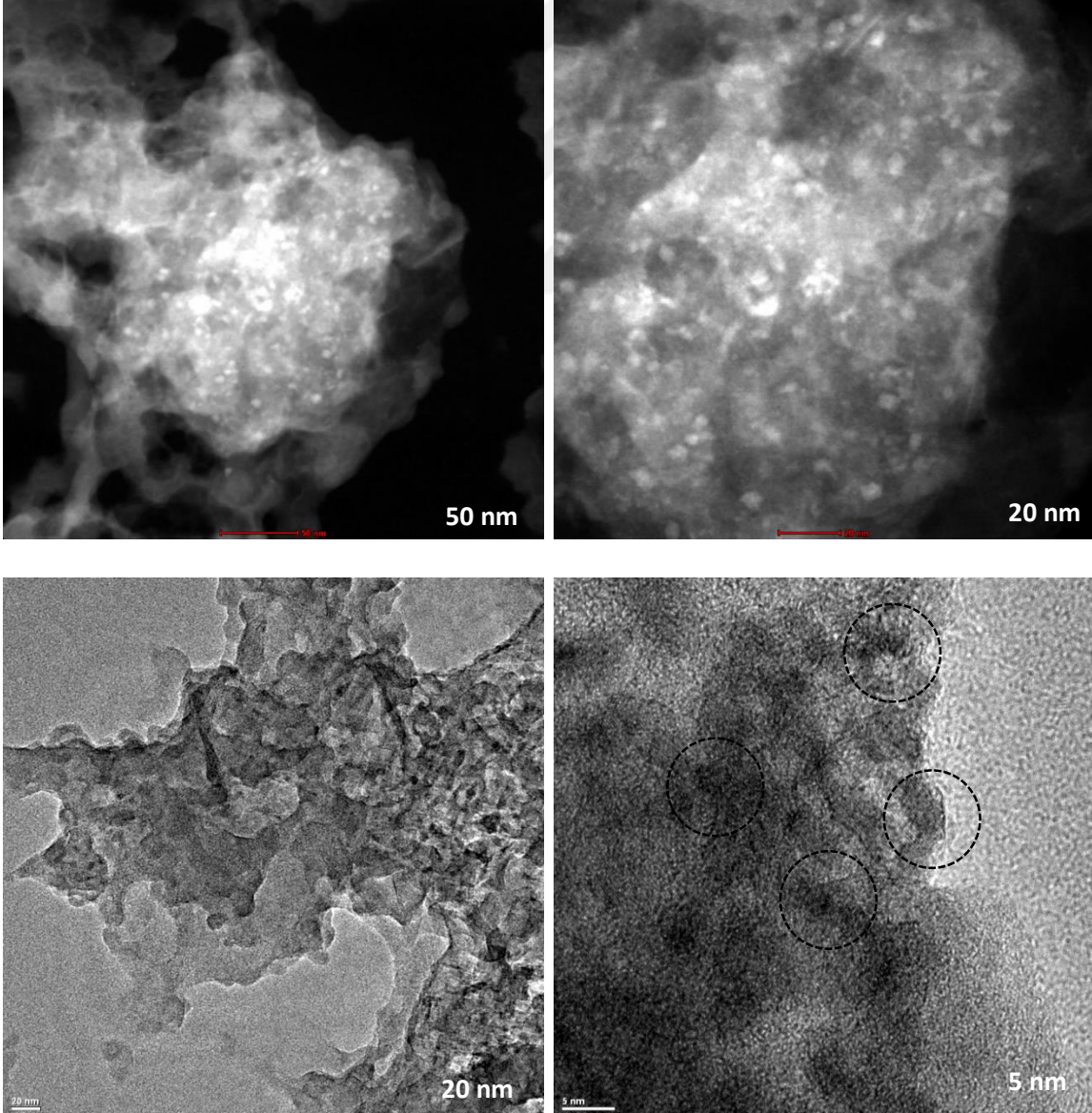


Şekil 4.22. InP-OAM 100 nm ve 20 nm STEM, 20 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri

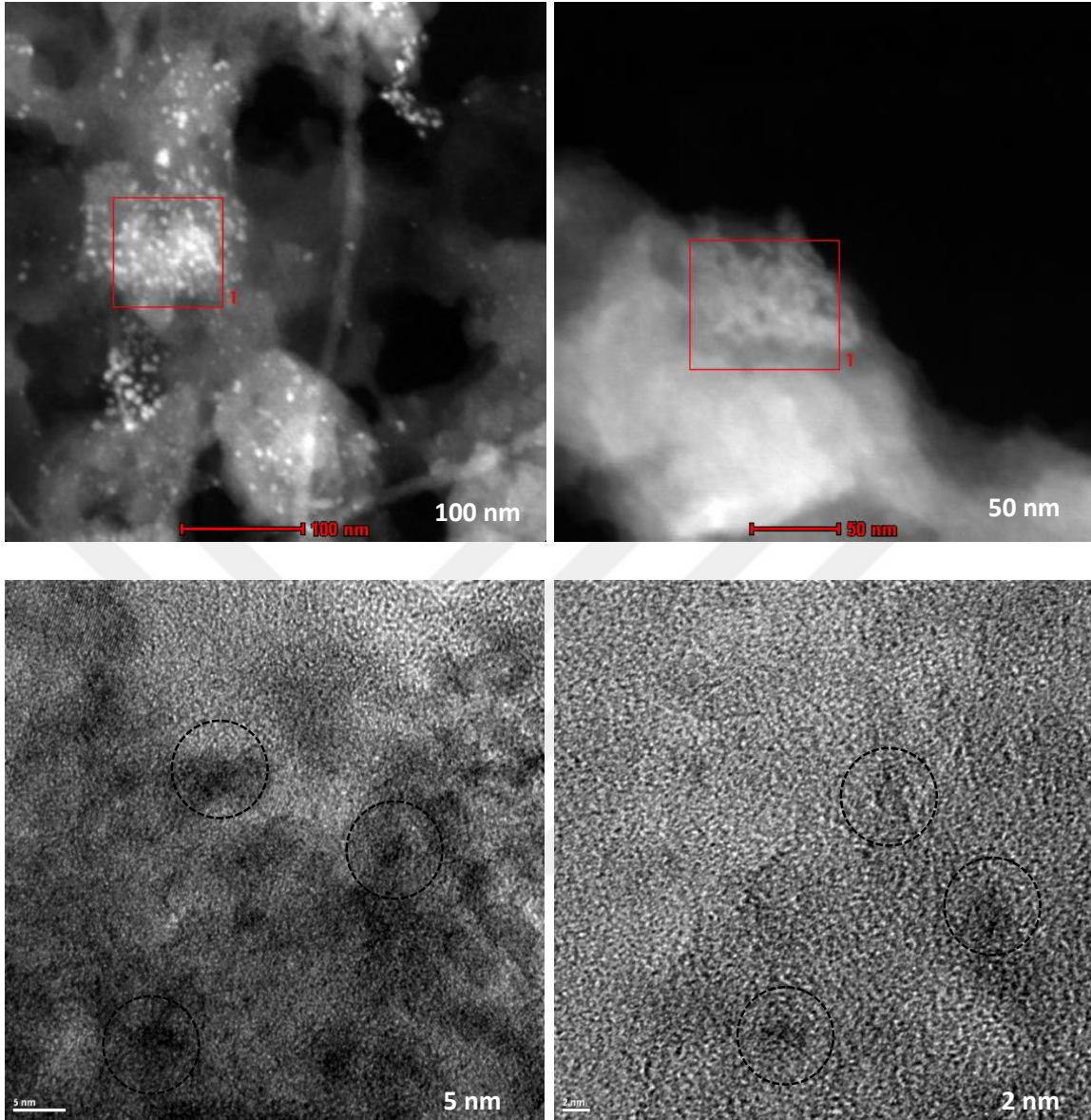




Şekil 4.23. Cd-ODA 20 nm ve 10 nm STEM, 10 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri



Şekil 4.24. Cd-OA 50 nm ve 20 nm STEM, 20 nm ve 5 nm HRTEM görüntüleri



Şekil 4.25. Cd- OAM 100 nm ve 50 nm STEM, 5 nm ve 2 nm HRTEM görüntüleri

TEM görüntülerinde, kadmiyum içeren QD'nin bütün ligandlarında, diğerlerine oranla daha fazla toplu halde bulunduğu, serbest halde bulunanların yok denecek kadar az olduğu gözlenmiştir. Kadmiyum içeren QD'den sonra ise, en fazla toplanma indiyum içeren QD'de görülmektedir. Ancak, kadmiyum içeren QD dışındaki, indiyum ve bakır içeren QD'lerde, kümelenmiş halde olanlar da mevcuttur. Bununla beraber, kararlı halde kalmış olanların ortamda daha fazla bulunduğu gözlenmiştir. Bakır içeren QD'de ise serbest haldeki, agrega olmayan QD'lerin daha fazla olduğu görülmektedir.

5. TARTIŞMA

Bu çalışmadan ile QD'lerin akıbet ve taşınımı hakkındaki bilgi birikiminin artması sağlanmıştır. Böylece, çevresel riskleri en aza indirmek için daha güvenli QD'lerin üretilmesinde adımlar atılabilir. Bu bölümde, deneyler sonucunda elde edilen bulguların sonuçlarında nedenleri hakkında fikirler yürütülmüş ve ulaşılan bilgiler ile literatürdeki bulgular karşılaştırılmıştır.

5.1 Genel Tartışma

Sonuçlar, su ortamında bulunan DOM' un önemli bir parçası olarak görülen HA' nın, QD'lerin taşınımında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sucul ortamın DOM içeriği organik faz-su fazı dağılımı, çevresel akıbeti, biyoyararlanımı ve organik kirletici maddelerin taşınmasını tahmin etme açısından bir başlangıç noktasını temsil etmektedir.

QD'lerin kendi aralarında oluşturdukları agregasyonun yanı sıra, doğal ortamlardaki bileşenler ile oluşturduğu toplanma davranışları da önemlidir [114]. Doğal ortamlarda bulunan bu organik bileşikler ile birlikte, doğal sularda farklılık gösteren pH değerleri ve iyonik şiddetin etkileri de QD'lerin farklı özelliklere sahip doğal sulardaki akıbeti hakkında bilgi sahibi olunması konusunda yardımcı olacaktır. Fakat faz transferinin doğal olarak karmaşık ve dinamik yapısı, DOM ve QD'lerin karmaşık yapısı nedeniyle mevcut çalışma bize yalnızca ilerleyen aşamalardaki araştırmalar için fikir yürütülmesinde yardımcı olacaktır.

Faz transferinin gerçekleşmesi için gerekli olan, transferi tetikleyici bir etken maddeye ihtiyaç vardır. Bu tez çalışmasında kullanılan etken madde, suda yoğun bir yer kaplayan DOM arasında en fazla bulunan HA olarak seçilmiştir. HA yokken faz transferinin belirgin olmadığı fakat en düşük derişimdeki HA varlığında dahi, QD'lerin suya geçişi gerçekleşmiştir.

5.2 Hümk Asit

HA'nın yapısında bulunan karboksilik asit grupları, onlara negatif elektriksel yük kazandırarak, katyon olan kolloidleri absorbe etmelerine ve sahip olduğu karboksil gruplar, metal katyonlar ile şelatlanma yapmalarına neden olmaktadır. HA' ların bünyelerindeki karboksilik (-COOH) gruplar, artı yüklü parçacıklar ile bağlanmaktadır [5]. Bu fonksiyonel gruplar, metal iyonlarının bağlanabileceği yapıdadır. Kullanılmış olan pozitif yüklü ligandlar ile kaplanmış QD'ler, negatif yüklü

HA ile çekici elektrostatik etkileşime girer. Böylece HA ile QD'ler parçacıklar arası köprüleme olayını gerçekleştirir (interparticle bridging) ve HA, QD' nin yüzeyine adsorbe (electrostatic adsorbition) olur [115]. Partiküller arası köprüleme olayı ile HA, QD' nin ligandı ve yüzeyiyle birleşerek, bir nevi yumak oluşturur. Bu olgunun varlığı, TEM görüntülerinde gözlenen öbek halindeki bölgelerde görülebilmektedir. Bu görüntülere dayanarak, QD'ler ile HA' nın toplandığı ve suda bir arada bulunduğu belirlenmiştir. Bu da, HA' nın hidrofobik ligandlar ile kaplı olan QD'lerin yüzeyine yerleşerek, onların suya geçme eğilimini kolaylaştırdığı düşüncesini desteklemektedir.

Hümkik asit-kuantum partikülü (HA+QD) toplanmasıyla birlikte, boyut büyüyeceği için çökelme meydana gelebilir. Mobiliteleri kısıtlanarak, sedimana yerleşebilir ve stabil halde durabilirler. Navarro (2011)' nun yapmış olduğu çalışmada, faz transferinden sonra, sudaki kümelenmiş halde bulunan agregaların uzun süre aynı şekilde kaldığını gözlemlenmiştir [38]. Doğal sularda da uzun dönemde sedimana yerleşik halde bulunacağı düşünülürse, organizmalar için risk oluşabileceği öngörülmektedir.

5.3 Ligand

Kuantum partikülleri- ligand kombinasyonunun yüzey yükü çok önemlidir. Bu da ligandların fonksiyonel grubuna bağlı olarak değişmektedir. Pozitif yüke sahip olan amin fonksiyonel grupları ve oleik asit, çok yüksek pH değerleri haricinde, negatif yüklü HA ile elektrostatik etkileşim sonucu bağlanmaktadır [115]. Cd ve InP QD'ler için, amin gruplu ligandlar ile kaplıyken, oleik asit ligandına oranla daha zor etkileşime girmektedir ve dolayısıyla, HA-QD agregasyon eğilimi azalmaktadır. Oleik asitin, sudaki çözünürlüğünün diğerlerine göre az da olsa farklı olarak, daha fazla olduğundan kaynaklanmış olabilir. Fakat, CIS için farklı bir durum gözlenmektedir. OAm ile kaplı olduğunda, diğer ligandlara göre daha hızlı geçiş yapmıştır. OA ve ODA ligandları birbirine yakın sonuçlar göstermiştir.

Ayrıca etkili olduğu düşünülen bir diğer faktör olarak moleküler ağırlığın, agrega olma eğiliminde önemsiz olduğu bulunmuştur. Geniş bir aralıkta moleküler ağırlığın etkisinin incelendiği bir çalışmada bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir [115].

Bu sonuçlara göre, organik fazın ve su fazının bir arada bulunduğu durumlarda, HA varlığında, liganların su fazını tercih ettiğini gözlemlenmiştir. Suyu tercih etme eğiliminin ise en yüksek olduğu ligandın oleik asit olduğu bulunmuştur.

5.4 pH

QD'lerin asidik ortam ile bazik ortam arasındaki davranışları büyük ölçüde değişiklik göstermektedir. Aynı zamanda, HA da yapısal olarak pH değerlerinden etkilenmektedir. Düşük pH değerlerinde, H^+ iyonları karboksilik grupların protonasyonuna (bir atoma, iyon veya moleküle proton (H^+) eklenmesi) yol açar [116]. HA'ların, ortam asidikleştikçe, katyonları (H^+ atomlarını) adsorplayabilme özelliği de artar. Bununla birlikte, pH seviyesi düştükçe, QD ile hümik arasındaki etkileşim artar ve bir araya toplanarak agrega olurlar. Aralarındaki etkileşim arttıkça, QD'ler, HA tarafından suya daha hızlı çekilir ve suya geçiş yaparak faz transferini daha hızlı şekilde tamamlamış olur. pH seviyesi yüksek iken, protonasyon azaldığı veya olmadığı için ve HA' nın H^+ atomu kaybetmesiyle, aralarındaki elektrostatik güç azalır. Böylece, HA' nın QD'ler ile agrega olma eğilimi azalarak, faz transfer hızında azalma gözlenir. pH değerindeki düşüş ile birlikte, QD'lerin suya geçişinin artması, aynı zamanda Navarro ve arkadaşlarının (2009), yapmış olduğu çalışmayla da uyumlu olarak sonuç elde edilmiştir [94].

5.5 İyonik Şiddet

Doğal ortamda bulunan sulara, iyonik güçler, tek değerlikli veya iki değerlikli anyon veya katyon türleri fazlasıyla bulunmaktadır. Suların etkisini değiştiren iyonik gücün, QDlerin akıbet davranışını değiştirmektedir. Yapılan akıbet ve taşınım çalışmalarında, iyonik güçteki artış ile birlikte QDlerin agrega olma eğiliminin de arttığı gözlenmiştir. Tek veya çift değerlikli iyonlar, köprüleme yoluyla agregasyonu indükleyebilir [117]. Faz transferinde ise, su fazında, tek değerlikli katyona sahip KCl' nin varlığı, ortamda iyonların bulunmasıyla, partiküller arası etkileşimi artırarak, QDler ile, HA arasındaki agregasyona yardımcı olmuş olabilir. Diğer akıbet çalışmalarıyla [93], [92], [58] benzer sonuç elde edilmiştir ve HA ile QDler arasındaki agrega olma eğiliminin arttığı gözlenmiştir. Fakat, Navarro ve arkadaşlarının (2009), yaptığı çalışmaya benzer olarak, iyonik şiddetin artmasıyla birlikte, faz transfer eğiliminin artması söz konusu olmamıştır [94].

6. Organik Fazdan Su Fazına Geçiş Hızındaki Değişimin Kuantum Partiküllerinin Akıbet ve Taşınım Süreçleri Açısından Önemi ve Gelecek Araştırmalar İçin Öneriler

QD'lerin bulundukları/üretildikleri organik fazın türü, ortam koşulları ve yapısına bağlı olmakla birlikte hızlı geçiş yapıyor olması QD'lerin akıbet ve taşınım süreçleri açısından önem taşımaktadır. Organik fazdan, örneğin bir doku hücresinden, su ortamına faz transferinin tamamlanmasıyla büyük oranda geçtiğinde daha mobil hale geldiği ve daha uzun mesafelere taşınacağı, dolayısıyla maruziyet açısından daha yüksek risk oluşturacağı düşünülebilir.

Organik faz ile birlikte lipofilik özelliğinin, yani yağ ve doku hücrelerine de giriş yapma eğiliminin de beraberinde incelenmesi gerekir. Doğada birçok faz ve fazlar arası arayüzeylerin olduğu düşünülürse, daha geniş bir açıda araştırmaların yapılması, bu fazlarda QDlerin davranışlarını anlamak açısından önemli olacaktır.

Mevcut durumda geleneksel olarak organik bir çözelti içerisinde sentezlenen QDler daha verimlidir ve daha çok tercih edilmektedir. Organik fazdaki QDlerin sucul ortamlara salımı sucul ortamın dinamik yapısı ve içeriğindeki bileşenler dolayısıyla kaçınılmazdır. Bu tez çalışmasında organik fazla su fazının bir arada bulunduğu sistemlerde QDlerin organik fazı tercih etmekle birlikte ortam koşullarına bağlı olarak, organik çözelti içindeyken de, suya geçebilme eğilimi gösterdiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada QDlerin su ortamına salımından sonra organizmalara ulaşmadan önceki karşılaşılabilecek olası davranışları arasında yer alan HA ile oluşturulan agregasyon ve daha sonraki iyon süzülme davranışlarını incelenmiştir. Fakat bu davranışlardan sonraki olası tehlikeler hakkındaki bilgiler sınırlıdır.

QD'lerin su fazında DOM varlığında agregasyon eğiliminde olması, DOM ile kümeleşerek gereken sedimentasyon büyüklüğüne ulaşarak sediman ortamına geçiş olasılığı QDlerin sediman ile beslenen organizmalar için risk oluşturabilir. Bu organizmalar ve olası trofik besin zinciri üzerinde nasıl etki oluşturacağı konusunda ilgili biyolojik çalışmaların ivedilikle başlatılması gereklidir. Uzun süre zarfında, çökeltme göstermeyen mobil haldeki QD'ler, insan sağlığına risk faktörü olarak görülebilir. Uzak mesafelere taşınırken agrega olma veya iyon salımı davranışlarını, ortam koşullarına göre gösterebilir. En riskli davranış ağır metal içeren QDler için

kristal yapının bozunması ve süzülmedir. Bununla birlikte, sedimanda birikerek QDlerin büyük organizmalar tarafından ulaşılması, maruziyet faktörünü arttıracaktır.

Mevcut araştırmalar arasında nanopartiküllerin balıklar üzerindeki etkisini inceleyen Lammel (2014) tarafından, QD'lerin agregasyonu ile birlikte, organizmaların maruziyetinin artacağını göstermektedir. Bunun yanı sıra, uzun vadeli dönem düşünüldüğünde, ilk anda stabil halde bulunan QDlerin dahi, agregasyon davranışının kaçınılmaz olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle, stabil olduğu için toksik olmadığı düşünülen QDlerin, sucul organizmaları etkileyebileceği ve çevre ve insan sağlığına zararlı noktaya gelebileceği öngörülmektedir.

Faz transfer yönteminde özellikle DOM kompozisyonu açısından daha doğal ortama yakın sonuçlar elde etmek için doğal sular ile çalışılabilir. Laboratuvar ortamında hazırlanan sular yerine gerçek sulardan alınan örnekler, değerlendirmeyi daha uygun hale getirecektir. Ayrıca, HA- QD kümeleşmelerinin uzun süre zarfındaki etkilerini incelemek için, model organizmalar ile çalışmaların yapılması daha net sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Klaine, S.J.; Alvarez, P.J.; Batley, G.E.; Fernandes, T.F.; Handy, R.D.; Lyon, D.Y.; Mahendra, S; McLaughlin, M.J.; Lead, J.R., Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31 (12), 2893-2893, **2008**.
- [2] Nanowerk, 2018. www.nanowerk.com/nanoparticle-suppliers.php. (Ocak, **2018**).
- [3] European Commission CORDIS Express: The nanotech revolution, 2014. https://cordis.europa.eu/news/rcn/36656_en.html. (Ekim, **2017**).
- [4] Medina , C; Santos-Martinez, M.J; Radomski, A; Corrigan, OI; Radomski, MW, Nanoparticles: pharmacological and toxicological significance, *British Journal of Pharmacology*, 150 (5), 552-558, **2007**.
- [5] Louie, S.M.; Tilton, R.D.; Lowry, G.V., Critical review: impacts of macromolecular coatings on critical physicochemical processes controlling environmental fate of nanomaterials, *Environmental Science-Nano*, 3 (2), 283-310, **2016**.
- [6] Gottschalk, F.; Sun, T.; Nowack, B., Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies, *Environmental Pollution*, 181, 287-300, **2013**.
- [7] Appendix R.6-1 for nanomaterials applicable to the Guidance on QSARs and Grouping of Chemicals, 2017. https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/appendix_r6_nanomaterials_en.pdf. (03 Kasım **2017**).
- [8] Wang, Y.; Nowack, B., Environmental risk assessment of engineered nano-SiO₂, nano iron oxides, nano-CeO₂, nano-Al₂O₃, and quantum dots, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5, (37), 1387-1395, **2018**.
- [9] Wang, C.; Gao, X.; Ma, Q.; Su, X. G., Aqueous synthesis of mercaptopropionic acid capped Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots, *Journal of Materials Chemistry*, 38 (19), 7016-7022, **2009**.
- [10] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (19), 8706–8715, **1993**.

- [11] Henglein, A.; Small-Particle Research - Physicochemical Properties Of Extremely Small Colloidal Metal And Semiconductor Particles, *Chemical Reviews*, 89 (8,) 1861-1873, **1989**.
- [12] Alivisatos, A. P.; Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271 (5251), 933-937, **1999**.
- [13] Chan, W. C.; Nie, S., Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, *Science*, 281 (5385), 2016-2018, **1998**.
- [14] Bagher, A. M.; Quantum Dots Applications, *Sensors and Transducers*, 198 (3), 37-43, **2016**.
- [15] Quantum Dot Database, 2017. <https://www.nanowerk.com/quantum-dot-database.php>. (Ekim, **2017**).
- [16] Tang, W. W.; Zeng, G. M.; Gong, J. L.; Liang, J.; Xu, P.; Zhang, C.; Huang, B.; Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review, *Science of The Total Environmental*, 468, 1014-1027, **2014**.
- [17] Hardman, R., A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors, *Environmental Health Perspectives*, 144 (2), 165-172, **2006**.
- [18] Lewinski, N. A.; Zhu, H.; Jo, H. J.; Pham, D.; Kamath, R. R.; Ouyang, C. R.; Vulpe, C. D.; Colvin, V. L.; Drezek, R. A.; Quantification of Water Solubilized CdSe/ZnS Quantum Dots in *Daphnia magna*, *Environmental Science and Technology*, 44 (5), 1841-1846, **2010**.
- [19] Lesmana, S. O.; Febriana, N.; Soetaredjo, F. E.; Sunarso, J.; Ismadji, S.; Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater, *Biochemical Engineering Journal*, 44 (1), 19-41, **2009**.
- [20] Maynard, A. D.; Aitken, R. J.; Butz, T.; Colvin, V.; Donaldson, K.; Oberdörster, G.; Philbert, M. A.; Ryan, J.; Seaton, A.; Stone, V.; Tinkle, S. S.; Tran, L.; Walker, N. J.; Warheit, D. B.; Safe Handling of Nanotechnology, *Nature*, 444 (7117), 267–269, **2006**.
- [21] Hoshino, A.; Fujioka, K.; Oku, T.; Suga, M.; Yasuhara, M.; Suzuki, K.; Yamamoto, K., Physicochemical Properties and Cellular Toxicity of Nanocrystal Quantum Dots Depend on Their Surface Modification, *Nano Letters*, 4 (11), 2163-2169, **2004**.
- [22] Lee, J.; Ji, K.; Kim, J.; Park, C.; Lim, K. H.; Yoon, T. H.; Choi, K., Acute toxicity of two CdSe/ZnSe quantum dots with different surface coating in *Daphnia magna* under various light conditions, *Environmental Toxicology*, 25 (6), 593-600, **2010**.

- [23] Kirchner, C.; Liedl, T.; Kudera, S.; Pellegrino, T.; Javier, A. M.; Gaub, H. E.; Stolzle, S.; Fertig, N.; Parak, W. J.; Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles, *Nano Letters*, 5 (2), 331-338, **2005**.
- [24] Su, Y.;, The cytotoxicity of CdTe quantum dots and the relative contributions from released cadmium ions and nanoparticle properties, *Biomaterials*, 18 (31), 4829-4834, **2010**.
- [25] Lovric, J.; Bazzi, H. S.; Cuie, Y.; Fortin, G.R. A.; Winnik, F. M.; Maysinger, D.; Differences in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting CdTe quantum dots, *Journal of Molecular Medicine*, 83 (5), 377–385, **2005**.
- [26] Fang, T. T.; Li, X.; Wang, Q. S.; Zhang, Z. J.; Liu, P.; Zhang, C. C.;, Toxicity evaluation of CdTe quantum dots with different size on Escherichia coli, *Toxicology in Vitro*, 26 (7), 1233-1239, **2012**.
- [27] Katsumiti, A., Cytotoxicity and cellular mechanisms involved in the toxicity of CdS quantum dots in hemocytes and gill cells of the mussel *Mytilus galloprovincialis*, *Aquatic Toxicology*, 153, 39-52, **2014**.
- [28] Ballou, B.; Lagerholm, B. C.; Ernst, L. A.; Bruchez, M. P.; Waggoner, A. S., Noninvasive imaging of quantum dots in mice, *Bioconjugate Chemistry*, 5 (1), 79–86, **2004**.
- [29] Larson, D. R.; Zipfel, W. R.; Williams, R. M.; Clark, S. W.; Bruchez, M. P.; Webb, W. W.;, Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo, *Science*, 300 (5624), 1434-1436, **2003**.
- [30] Derfus, A. M.; Chan, W.C. W.; Bhatia, S. N.;, Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots, *Nano Letters*, 1 (4), 11–18, **2004**.
- [31] Cho, S. J.; Maysinger, D.; Jain, M.; Roder, B.; Hackbarth, S.; Winnik, F. M., Long-Term Exposure to CdTe Quantum Dots Causes Functional Impairments in Live Cells, *Langmuir*, 23 (4), 1974–1980, **2007**.
- [32] Nguyen, K. C.; Willmore, W. G.; Tayabali, A. F.;, Cadmium telluride quantum dots cause oxidative stress leading to extrinsic and intrinsic apoptosis in hepatocellular carcinoma HepG2 cells, *Toxicology*, 306, 114-123, **2013**.
- [33] Ipe, B. I.; Lehnig, M.; Niemeye, C. M.;, On the generation of free radical specis from quantum dots, *Small*, 1 (7), 706-709, **2005**.
- [34] Soenen, S. J.; Manshian, B. B.; Aubert, T.; Himmelreich, U.; Demeester, J.; De Smedt, S. C.; Hens, Z.;, Cytotoxicity of Cadmium-Free Quantum Dots and Their Use in Cell Bioimaging, *Chemical Research in Toxicology*, 27 (6), 1050–1059, **2014**.

- [35] Brunetti, V.; Chibli, H.; Fiammengo, R.; Galeone, A.; Vecchio, G.; Cingolani, R.; Nadeau, J. L.; Pompa, P. P., InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots: in vitro and in vivo toxicity assessment, *Nanoscale*, 5 (1), 307-317, **2012**.
- [36] Oh, S. H.; Lim, S. C., A rapid and transient ROS generation by cadmium triggers apoptosis via caspase-dependent pathway in HepG2 cells and this is inhibited through N-acetylcysteine-mediated catalase upregulation, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 121 (3), 212-223, **2006**.
- [37] Clarke, S. J.; Hollmann, C. A.; Zhang, Z. J.; Suffern, D.; Bradforth, S. E.; Dimitrijevic, N. M.; Minarik, W. G.; Nadeau, J. L., Photophysics of dopamine-modified quantum dots and effects on biological systems, *Nature Materials*, 5 (5), 409-417, **2006**.
- [38] Navarro, D. A. G., *Investigating The Fate And Transport Behavior Of Cadmium Selenide Quantum Dots And Transition Metal Oxide Nanoparticles In Aquatic And Soil Environments*, Doktora Tezi, New York: State University of New York, **2011**.
- [39] Paul, A.; Stosser, R.; Zehl, A.; Zwirnmann, E.; Vogt, R. D.; Steinberg, C. E.W., Nature and Abundance of Organic Radicals in Natural Organic Matter: Effect of pH and Irradiation, *Environmental Science and Technology*, 40 (19), 5897-5903, **2006**.
- [40] McCarthy, J. F.; Czerwinski, K. R.; Sanford, W. E.; Jardine, P. M.; Marsh, J. D., Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter, *Journal of Contaminant Hydrology*, 30 (1-2), 49-77, **1998**.
- [41] Moura, M. N.; Martin, M. J.; Burguillo, F. J., A comparative study of the adsorption of humic acid, fulvic acid and phenol onto *Bacillus subtilis* and activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (1), 42-48, **2007**.
- [42] Buffle, J.; Wilkinson, K. J.; Stoll, S.; Filella, M.; Zhang, J. W., A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three-colloidal component approach, *Environmental Science Technology*, 33 (19), 2887-2899, **1998**.
- [43] Jekel, M. R., The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances, *Water Research*, 20 (12), 1543-1554, **1986**.
- [44] Baalousha, M.; Motelica-Heino, M.; Le Coustumer, P., Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272 (1-2), 48-55, **2006**.

- [45] Tipping, E.; Rey-Castro, C.; Bryan, S. E.; Hamilton-Taylor, J.;, Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (18), 3211-3224, **2002**.
- [46] Morales, J.; Manso, J. A.; Cid, A.; Mejuto, J. C.;, Degradation of carbofuran and carbofuran-derivatives in presence of humic substances under basic conditions, *Chemosphere*, 89 (11), 1267-1271, **2012**.
- [47] Yang, K.; Xing, B.;, Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water, *Environmental Pollution*, 157 (4), 1095-1100, **2009**.
- [48] Baalousha, M.; Motelica-Heino, M.; Galaup, S.; Le Coustumer, P.;, Supramolecular structure of humic acids by TEM with improved sample preparation and staining, *Microscopy Research and Technology*, 66 (6), 299-306, **2005**.
- [49] Hristovski, K. D.; Westerhoff, P. K.; Posner, J. D.;, Octanol-water distribution of engineered nanomaterials, *Journal of Environmental Science and Health Part A - Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 46 (6), 636-647, **2011**.
- [50] Wang, Y.; Wong, J. F.; Teng, X.; Lin, X. Z.; Yang, H.;, "Pulling" Nanoparticles into Water: Phase Transfer of Oleic Acid Stabilized Monodisperse Nanoparticles into Aqueous Solutions of α -Cyclodextrin, *Nano Letters*, 3 (11), 1555–1559, **2003**.
- [51] Yang, J.; Leeb, J. Y.; Ying, J. Y.;, Phase transfer and its applications in nanotechnology, *Chemical Society Reviews*, 40 (3), 1672-1696, **2011**.
- [52] Pub Chem,
https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/oleic_acid#section=2D-Structure. (Mart, **2018**).
- [53] Pub Chem,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/15793#section=Top>. (Mart, **2018**).
- [54] Pub Chem,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5356789#section=2D-Structure>. (Mart, **2018**).
- [55] Zhang, Y.; Chen, Y.; Westerhoff, P.; Crittenden, J. C.;, Stability and removal of water soluble CdTe quantum dots in water, *Environmental Science and Technology*, 1 (42), 321-325, **2008**.
- [56] Mo, S. P.; Shao, X. F.; Chen, Y.; Cheng, Z. D.;, Increasing entropy for colloidal stabilization, *Scientific Reports*, 6, **2016**.

- [57] Petosa, A. R.; Jaisi, D. P.; Quevedo, I. R.; Elimelech, M.; Tufenkji, N.; Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions, *Environmental Science and Technology*, 44 (17), 6532–6549, **2010**.
- [58] Slaveykova, V. I.; Startchev, K.; Effect of natural organic matter and green microalga on carboxyl-polyethylene glycol coated CdSe/ZnS quantum dots stability and transformations under freshwater conditions, *Environmental Pollution*, 157 (12), 3445-3450, **2009**.
- [59] Lin, Y. L.; Quantum Dot Nanophotonic Integrated Circuits, *Encyclopedia of Nanotechnology*, 3389-3399, **2016**.
- [60] Su, Y.; He, Y.; Lu, H.; Sai, L. M.; Li, Q. N.; Li, W. X.; Wang, L. H.; Shen, P. P.; Huang, Q.; Fan, C. H.; The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phase - Synthesized, quantum dots and its modulation by surface coating, *Biomaterials*, 30 (1), 19-25, **2009**.
- [61] Xiao, Y.; Ho, K. T.; Burgess, R. M.; Cashman, M.; Aggregation, Sedimentation, Dissolution, and Bioavailability of Quantum Dots in Estuarine Systems, *Environmental Science and Technology*, 3 (51), 1357-1363, **2017**.
- [62] Waalkes, M. P.; Cadmium carcinogenesis in review, *Inorganic Biochemistry*, 79 (1-4), 241-244, **2000**.
- [63] Ma, J.; Chen, J. Y.; Zhang, Y.; Wang, P. N.; Guo, J.; Yang, W. L.; Wang, C. C.; Photochemical instability of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solution and living cells: Process and mechanism, *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (41), 12012-12016, **2007**.
- [64] Gatoo, M. A.; Naseem, A.; Arfat, M. Y.; Dar, A. M.; Qasim, K.; Zubair, S.; Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations, *Biomed Research International*, **2014**.
- [65] Cooper, D. R.; Dimitrijevic, N. M.; Nadeau, J. L.; Photosensitization of CdSe/ZnS QDs and reliability of assays for reactive oxygen species production, *Nanoscale*, 2 (1), 114-121, **2010**.
- [66] Chan, W. H.; Shiao, N. H.; Lu, P. Z.; CdSe quantum dots induce apoptosis in human neuroblastoma cells via mitochondrial-dependent pathways and inhibition of survival signals, *Toxicology Letters*, 167 (3), 191-200, **2006**.
- [67] Yanghini, E.; Pirker, K. F.; Kay, C.W. M.; Seifalian, A. M.; MacRobert, A. J.; Quantification of Reactive Oxygen Species Generation by Photoexcitation of PEGylated Quantum Dots, *Small*, 24 (10), 5106-5115, **2014**.

- [68] Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G., (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (46), 9463–9475, **1997**.
- [69] Quevedo, I. R.; Olsson, A. L.J.; Tufenkji, N., Deposition Kinetics of Quantum Dots and Polystyrene Latex Nanoparticles onto Alumina: Role of Water Chemistry and Particle Coating,, *Environmental Science and Technology*, 47 (5), 2212-2220, **2013**.
- [70] Zeng, C.; Ramos-Ruiz, A.; Field, J. A.; Sierra-Alvarez, R., Cadmium telluride (CdTe) and cadmium selenide (CdSe) leaching behavior and surface chemistry in response to pH and O₂, *Journal of Environmental Management*, 154, 78-85, **2015**.
- [71] Esteve-Turrillas, F. A.; Abad-Fuentes, A., Applications of quantum dots as probes in immunosensing of small-sized analytes, *Biosensors & Bioelectronics*, 41, 12-29, **2013**.
- [72] Jamieson, T.; Bakhshi, R.; Petrova, D.; Pocock, R.; Imani, M.; Seifalian, A. M., Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 3 (28), 4717-4732, **2007**.
- [73] Green, M., The nature of quantum dot capping ligands, *Journal of Materials Chemistry*, 28 (20), 5797-5809, **2010**.
- [74] Boles, M. A.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D. V., The surface science of nanocrystals, *Nature Materials*, 15 (2), 141-153, **2016**.
- [75] Chen, N.; He, Y.; Su, Y.; Li, X. M.; Huang, Q.; Wang, H. F.; Zhang, X. Z.; Tai, R. Z.; Fan, C. H., The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots, *Biomaterials*, 33 (5), 1238-1244, **2012**.
- [76] Su, Y.; Peng, F.; Jiang, Z.; Zhong, Y. L.; Lu, Y. M.; Jiang, X. X.; Huang, Q.; Fan, C. H.; Lee, S. T.; He, Y., In vivo distribution, pharmacokinetics, and toxicity of aqueous synthesized cadmium-containing quantum dots, *Biomaterials*, 32 (25), 5855-5862, **2011**.
- [77] Li, Y.; Zhang, W.; Li, K.; Yao, Y.; Niu, J.; Chen, Y., Oxidative dissolution of polymer-coated CdSe/ZnS quantum dots under UV irradiation: Mechanisms and kinetics, *Environmental Pollution*, 164, 259-266, **2012**.
- [78] Navarro, D. A.; Banerjee, S.; Aga, D. S.; Watson, D. F., Partitioning of hydrophobic CdSe quantum dots into aqueous dispersions of humic substances: Influence of capping-group functionality on the phase-transfer mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1348, 119-128, **2010**.

- [79] Wiesner, M. R.; Lowry, G. V.; Alvarez, P.; Dionysiou, D.; Biswas, P.;, Assessing the Risks of Manufactured Nanometaterials, *Environmental Science Technology*, 40 (14), 4336–4345, **2006**.
- [80] Pan, Y.; Neuss, S.; Leifert, A.; Flischler, M.; Wen, F.; Simon, U.; Schmid, G.; Brandau, W.; Jahnen-Dechent, W.;, Size-dependent cytotoxicity of gold nanoparticles, *Small*, 3 (11), 1941-1949, **2007**.
- [81] Powers, K. W.; Palazuelos, M.; Moudgil, B. M.; Roberts, S. M.;, Characterization of the size, shape, and state of dispersion of nanoparticles for toxicological studies, *Nanotoxicology*, 1 (1), 42-51, **2007**.
- [82] El-Sayed, M. A.;, Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals, *Accounts Of Chemical Research*, 37 (5), 326-333, **2004**.
- [83] Lucarelli, M.; Gatti, A. M.; Savarino, G.; Quattroni, P.; Martinelli, L.; Monari, E.; Boraschi, D.;, Innate defence functions of macrophages can be biased by nano-sized ceramic and metallic particle, *European Cytokine Network*, 15 (4), 339-346, **2004**.
- [84] Kusic, H.; Leszczynska, D.;, Altered toxicity of organic pollutants in water originated from simultaneous exposure to UV photolysis and CdSe/ZnS quantum dots, *Chemosphere*, 89 (7), 900-906, **2012**.
- [85] Siy, J. T.; Bartl, M. H.;, Insights into Reversible Dissolution of Colloidal CdSe Nanocrystal Quantum Dots, *Chemistry of Materials*, 22 (21), 5973-5982, **2010**.
- [86] Hoshino, A.; Hanaki, K.; Suzuki, K.; Yamamoto, K.;, Applications of T-lymphoma labeled with fluorescent quantum dots to cell tracing markers in mouse body,, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1 (314), 46-53, **2004**.
- [87] Manshian, B. B.; Soenen, S. J.; Brown, A.; Handow, N.; Wills, J.; Jenkins, G.J. S.; Doak, S. H.;, Genotoxic capacity of Cd/Se semiconductor quantum dots with differing surface chemistries, *Mutagenesis*, 31 (1), 97-106, **2016**.
- [88] Dickerson, B. D.; Irving, D. M.; Herz, E.; Claus, R. O.; Spillman, W. B.; Meissner, K. E.;, Organometallic Synthesis Kinetics of CdSe Quantum Dots, *Applied Physics Letters*, 86 (17), **2005**.
- [89] Zhang, H. Z.; Gilbert, B.; Huang, F.; Banfield, J. F.;, Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature, *Nature*, 6952 (424), 1025-1029, **2003**.

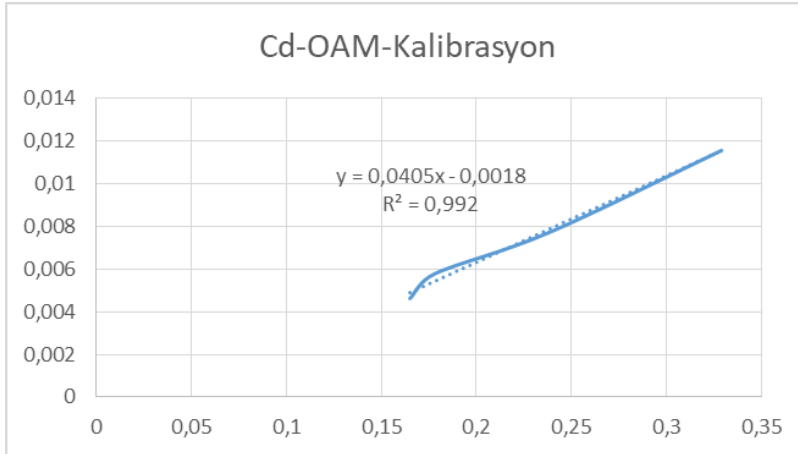
- [90] Agents Classified By The Iarc Monographs, 2017. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>. (Mart, **2018**).
- [91] Recommended Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Cadmium-2016, 2016. <https://www.federalregister.gov/documents/2016/04/04/2016-07647/recommended-aquatic-life-ambient-water-quality-criteria-for-cadmium-2016>. (Kasim, **2017**).
- [92] Zhang, Y.; Mi, L.; Wnag, P. N.; Ma, J.; Chen, J. Y.;, pH-dependent aggregation and photoluminescence behavior of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solutions, *Journal of Luminescence*, 12 (128), 1948-1951, **2008**.
- [93] Quevedo, I. R.; Tufenkji, N.;, Influence of Solution Chemistry on the Deposition and Detachment Kinetics of a CdTe Quantum Dot Examined Using a Quartz Crystal Microbalance, *Environmental Science and Technology*, 43 (9), 3176-3182, **2009**.
- [94] Navarro, D.A. G.; Watson, D. F.; Aga, D. S.; Banerjee, S.;, Natural Organic Matter-Mediated Phase Transfer of Quantum Dots in the Aquatic Environment, *Environmental Science and Technology*, 43 (3), 677-682, **2009**.
- [95] Hemmateenejad, B.; Shamsipur, M.; Khosousi, T.; Firuzi, O.;, Antioxidant activity assay based on the inhibition of oxidation and photobleaching of L cysteine-capped CdTe quantum dots, *Analyst*, 137 (17), 4029-4036, **2012**.
- [96] Celiz, M. D.; Colon, L. A.; Watson, D. F.; Aga, D. S.;, Study on the Effects of Humic and Fulvic Acids on Quantum Dot Nanoparticles Using Capillary Electrophoresis with Laser-Induced Fluorescence Detection, *Environmental Science and Technology*, 45 (7), 2917-2924, **2011**.
- [97] Uyeda, H. T.; Medintz, I. L.; Jaiswal, J. K.; Simon, S. M.; Mattoussi, H.;, Synthesis of Compact Multidentate Ligands to Prepare Stable Hydrophilic Quantum Dot Fluorophores, *Journal of The American Chemical Society*, 127 (11), 3870–3878, **2005**.
- [98] Wang, J.; Xu, J.; Goodman, M. D.; Chen, Y.; Cai, M.; Shinar, J.; Lin, Z. Q.;, A simple biphasic route to water soluble dithiocarbamate functionalized quantum dots, *Royal Society of Chemistry*, 18 (27), 3270-3274, **2008**.
- [99] Palui, G.; Avellini, T.; Zhan, N. Q.; Pan, F.; Gray, D.; Alabugin, I.; Mattoussi, H.;, Photoinduced Phase Transfer of Luminescent Quantum Dots to Polar and Aqueous Media, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (39), 16370–16378, **2012**.

- [100] Wei, Y.; Yanga, J.; Ying, J. Y.;, Reversible phase transfer of quantum dots and metal nanoparticles, *Chemical Communication*, 46, 3179-3181, **2010**.
- [101] Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Eychmuller, A.; Weller, H., Efficient Phase Transfer of Luminescent Thiol-Capped Nanocrystals: From Water to Nonpolar Organic Solvents, *Nano Letters*, 2 (8), 803–806, **2002**.
- [102] Zylstra, J.; Amey, J.; Miska, N J.; Pang, L. S.; Hine, C. R.; Langer, J.; Doyle, R. P.; Maye, M. M.;, A Modular Phase Transfer and Ligand Exchange Protocol for Quantum Dots, *Langmuir*, 27 (8), 4371–4379, **2011**.
- [103] Liu, W.; Choi, H. S.; Zimmer, J. P.; Tanaka, E.; Frangioni, J. V.; Bawendi, M.;, Compact Cysteine-Coated CdSe(ZnCdS) Quantum Dots for in Vivo Applications, *Journal of the American Chemical Society*, 47 (129), 14530–14531, **2007**.
- [104] Nann, T.;, Phase-transfer of CdSe@ZnS quantum dots using amphiphilic hyperbranched polyethylenimine, *Chemical Communications*, 13, 1735-1736, **2005**.
- [105] Dorokhin, D.; Tomczak, N.; Han, M. Y.; Reinhoudt, D. N.; Velders, A. H.; Vancso, G. J.;, Reversible Phase Transfer of (CdSe/ZnS) Quantum Dots between Organic and Aqueous Solutions, *ACS Nano*, 3 (3), p. 661–667, **2009**.
- [106] Dai, M. Q.; Yung, L.Y. L., Ethylenediamine-Assisted Ligand Exchange and Phase Transfer of Oleophilic Quantum Dots: Stripping of Original Ligands and Preservation of Photoluminescence, *Chemistry of Materials*, 25 (11), 2193–2201, **2013**.
- [107] Zhao, C. Z.; Bai, Z. L.; Liu, X. Y.; Zhang, Y. J.; Zou, B. S.; Zhong, H. Z.;, Small GSH-Capped CuInS₂ Quantum Dots: MPA-Assisted Aqueous Phase Transfer and Bioimaging Applications, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (32), 17623–17629, **2015**.
- [108] Shan, G. Y.; Kong, X. G.; Wang, X.; Liu, Y. C.;, The structure and character of CdSe nanocrystals capped ZnO layer for phase transfer from hexane to ethanol solution, *Surface Science*, 582 (1-3), 61-68, **2005**.
- [109] Zhao, Y. X.; Song, Z. M.;, Phase transfer-based synthesis of highly stable, biocompatible and the second near-infrared-emitting silver sulfide quantum dots, *Materials Letters*, 126, 78-80, **2014**.
- [110] Deng, D. W.; Xia, J. F.; Cao, J.; Qu, L. Z.; Tian, J. M.; Qian, Z. Y.; Gu, Y. Q.; Gu, Z. Z., Forming highly fluorescent near-infrared emitting PbS

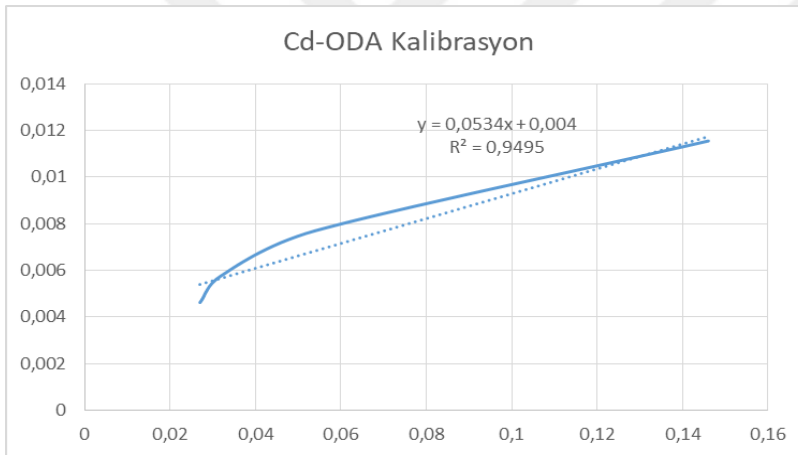
- quantum dots in water using glutathione as surface-modifying molecule, *Journal of Colloid and Interface Science*, 367 (1), 234-240, **2012**.
- [111] Guo, W. S.; Chen, N.; Tu, Y.; Dong, C. H.; Zhang, B. B.; Hu, C. H.; Chang, J., Synthesis of Zn-Cu-In-S/ZnS Core/Shell Quantum Dots with Inhibited Blue-Shift Photoluminescence and Applications for Tumor Targeted Bioimaging, *Theranostics*, 3 (2), 99-108, **2013**.
- [112] Tamang, S.; Beaune, G.; Texier, I.; Reiss, P., Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability, *ACS Nano*, 5 (12), 9392–9402, **2011**.
- [113] Ministry of Environment,
https://www.env.go.jp/en/chemi/chemicals/profile_erac/profile11/pf1-05.pdf. (Haziran, **2018**).
- [114] Praetorius, A.; Labille, J.; Scheringer, M.; Thill, A.; Hungerbuhler, K.; Bottero, J. Y., Heteroaggregation of Titanium Dioxide Nanoparticles with Model Natural Colloids under Environmentally Relevant Conditions, *Environmental Science and Technology*, 18 (48), 10690–10698, **2014**.
- [115] Surette, M. C.; Nason, J. A., Effects of surface coating character and interactions with natural organic matter on the colloidal stability of gold nanoparticles, *Environmental Science: Nano*, 3 (5), 1144-1152, **2016**.
- [116] Ochs , M., Influence of humified and non-humified natural organic, *Chemical Geology* , 132 (1996), 119-124 , **1995**.
- [117] Chen, K. L.; Mylon, S. E.; Elimelech, M., Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes, *Environmental Science and Technololgy*, 40 (5), 1516–1523, **2006**.

EKLER

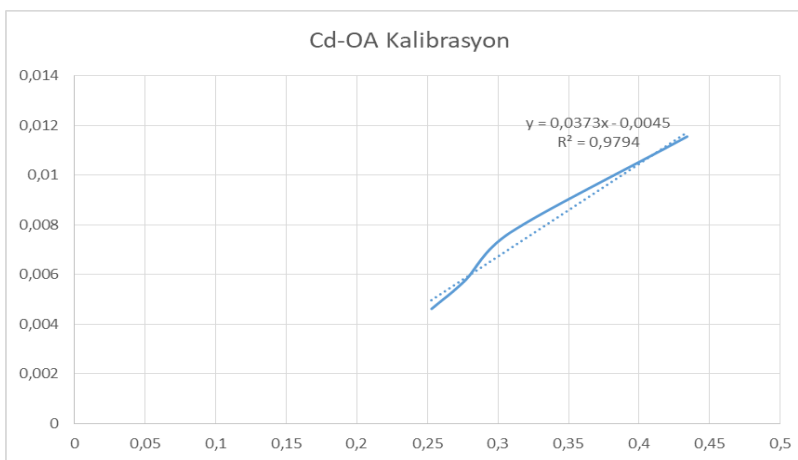
EK 1. UV-Vis Kalibrasyon Grafikleri



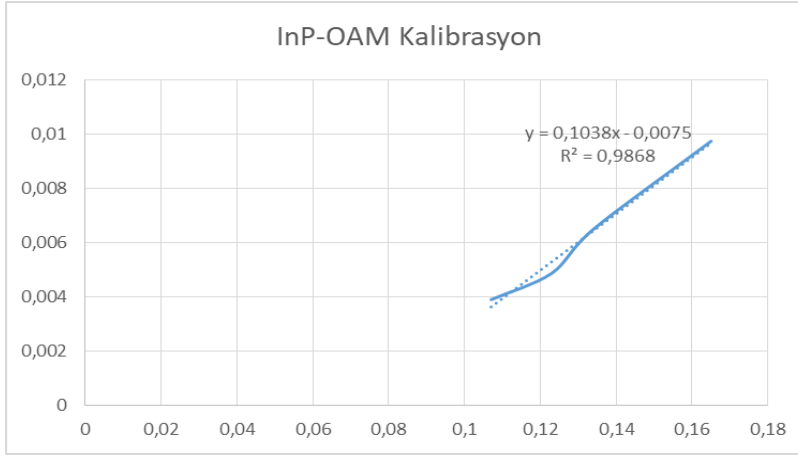
Şekil Ek 1. 1. Cd-OAM Kalibrasyon Grafiği



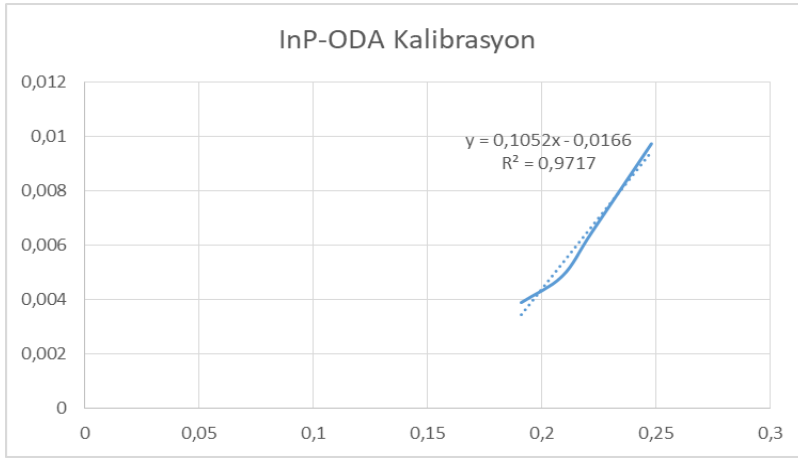
Şekil Ek 1. 2. Cd-ODA Kalibrasyon Grafiği



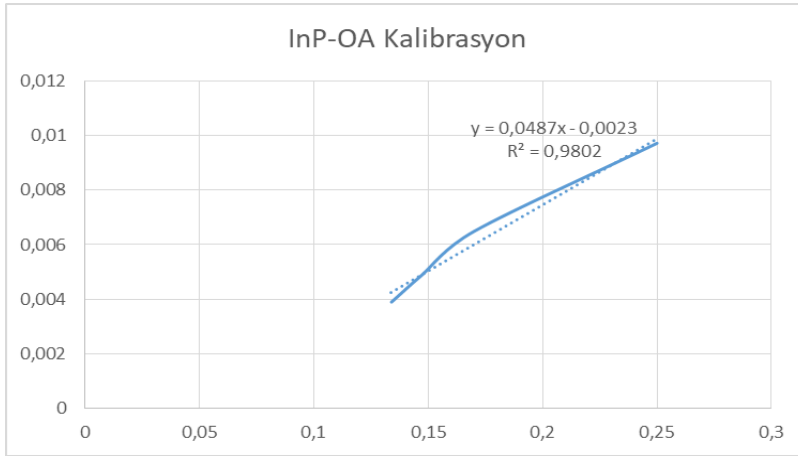
Şekil Ek 1. 3. Cd-OA Kalibrasyon Grafiği



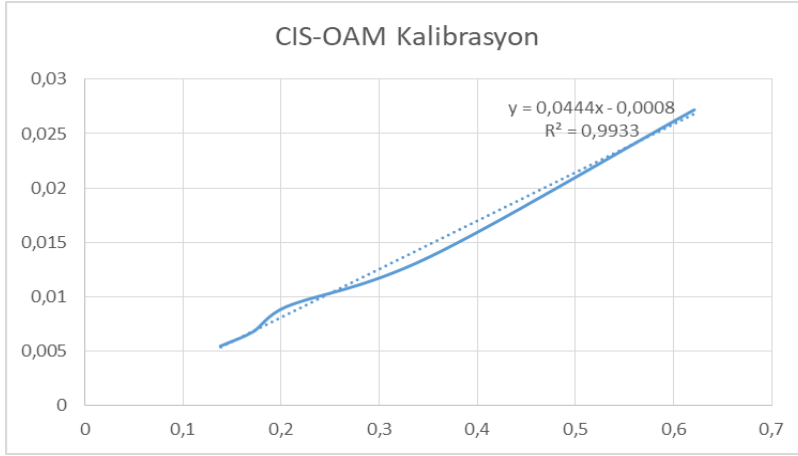
Şekil Ek 1. 4. InP-OAM Kalibrasyon Grafiği



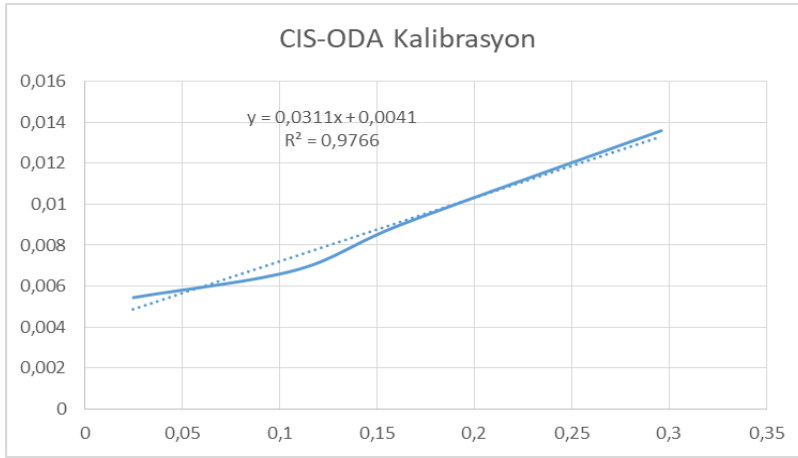
Şekil Ek 1. 5. InP-ODA Kalibrasyon Grafiği



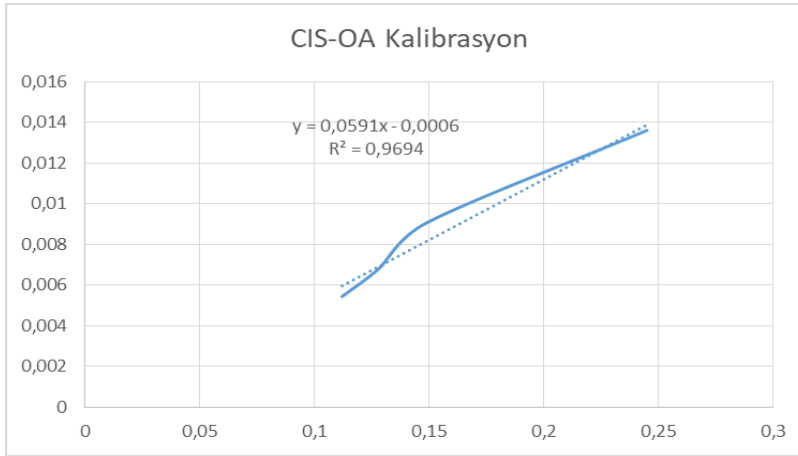
Şekil Ek 1. 6. InP-OA Kalibrasyon Grafiği



Şekil Ek 1. 7. CIS-OAM Kalibrasyon Grafiği



Şekil Ek 1. 8. CIS-ODA Kalibrasyon Grafiği



Şekil Ek 1. 9. CIS-OA Kalibrasyon Grafiği

EK 2. Quantum Dot Fate And Transport In The Aqueous Medium: A Literature Review

Dilem Marşan and Hatice Şengül

Department of Environmental Engineering, Beytepe ANKARA

ABSTRACT

Investigation of nanoparticle fate and transport poses significant challenges for the research community with a multitude of research questions such as identification of good characterization methods and development of new theories for specific fate processes. As is the case for all nanomaterials, fate and transport of quantum dots are of significant interest to the scientific community. Understanding fate and transport of Quantum Dots (QDs) in the aqueous medium presents unique challenges because of diverse quantum dot core-shell and ligand combinations, and unknown potential interactions between individual or aggregate quantum dots, ligands and various constituents in water. Two notable environmental issues associated with emissions of quantum dots to aqueous medium include release of heavy and/or toxic metals such as cadmium, indium, selenium ions and formation of Reactive Oxygen Species (ROS) due to the reaction of quantum dots with oxygen molecules. Despite the complexity of the problem, current research efforts are limited in this area. This paper provides an overview of current literature on fate and transport of quantum dots in the aqueous medium. While these existing studies provide valuable information, there is a need for further studies on exploration of fate and transport of QDs. The review shows that there is a need for further research to investigate the role of ligands in QDs fate and transport and relative importance of environmental and QD-specific factors that affect the process of ligand detachment. Properties of ligands including their charge, molecular weight, the presence of long chains and aqueous solubility are all important factors on behavior of QDs. The role of ligands in fate and transport of QDs should be taken into account during ligand selection process for specific QD-based products. Among environmental factors, the presence of light and ionic strength and composition of the aqueous medium seems to be more important than other factors. There is also a need for more research that will enable a better understanding of the deformation of the crystalline structure of QDs as it affects the degree of dissolution of cadmium, selenium and other ions into the solution.

Keywords: quantum dots, fate and transport, aqueous medium, ligand interaction, ligand detachment, dissolution process, aggregation process

1. Introduction

Nanoparticles in the size range of 1-100 nm diameter may be found in the environment that are either of natural or engineered origin [1]. The presence of quantum dots in the natural environment, however, is relatively new with their initial synthesis and basic research starting in the 1980s. Research by Ekimov et al. in 1985 was the first study that linked color change with the energy states in quantum dots [2]. Quantum Dots (QDs) are semiconductor nanocrystals composed of elements from groups II-VI or III-V of the periodic table [3]. The semiconductor core or core-shell structure are capped with a ligand for stabilization. Ligands may be based on a variety of functional groups including amine, carboxylic acid, thiol, phosphine and phosphine oxide. The most commonly used conventional ligand is TriOctylPhosphine Oxide (TOPO).

Quantum dots that range in size from 1 to 20 nm vary in their energy levels based on the difference of the transmission band depending on their size making them unique nanomaterials [3, 4]. Adjustment of photochemical properties with a change in size and unique stability of quantum dots make them appealing for many applications in the health and biology sector [3, 4, 5]. Among different types of quantum dots, Cd-based QDs, specifically CdSe QDs, are the most conventional type of QDs because of their high-yield [6]. The development of many QD-based products that include new display technologies, LEDs, photovoltaics, batteries, sensors, antibodies and solar cells are actively pursued [7]. There are currently 231 quantum dot products in the Nanowerk Nanomaterial Database [8]. According to an estimate, QD technology, products, and applications market is expected to reach 7.5 billion in 2022 [9].

In parallel with the production and use of QDs, the amount of QDs released to various environmental media may increase in the future. Yet, effects of these QDs emissions are largely unknown, which require detailed risk assessments and acquisition of data to support these assessments. Potential hazards of quantum dots to the environment are of significant concern for the research community [10, 11]. Along the stressor-impact chain of QD emissions, fate processes are of utmost

important. Fate and transport of quantum dots are of significant interest as they may emit heavy metals such as cadmium, indium, copper, zinc, tellurium ions and toxic selenium ions (depending on intake dose: [12]) after their release to the aqueous medium. They can also induce Reactive Oxygen Species (ROS) formation in the aqueous medium in the presence of UV light.

Along with environmental factors, structural complexity of QDs and alternative material combinations that can be selected for the core-shell structure complicates interpretation of fate and transport data and information on QDs emissions. To date, there are limited number of publications on fate and transport of quantum dots, presented in Table 1. As these studies provide valuable information to direct future research, this paper provides an overview of these studies to identify important lines of research that need to be pursued for further treatment and risk assessment of QD emissions in the aquatic environment.

Table 1. The list of studies on QDs fate and transport in the aqueous medium

Citation	Type of QD chosen	Type of ligand chosen	Factors investigated	Processes investigated
Navarro et al., 2010 [41]	CdSe	TOPO, OA, TDPA	ligand comparison and NOM (HA, FA)	ion release
Quevedo et al., 2013 [31]	CdTe/CdS, CdSe/ZnS	Polyacrylate, Polyethylene	IS and NOM (rhamnolipid, HA)	aggregation
Slaveykova and Konstantin, 2009 [17]	CdSe/ZnS	Carboxyl-polyethylene glycol (PEG)	IS, pH, NOM (HA, AA, EPS)	ion release and aggregation
Quevedo and Tufenkji, 2009 [57]	CdTe/CdS	Carboxyl	IS (K^+ , Ca^{+2})	aggregation
Zhang et al., 2008 [56]	CdTe	Thioglycolate	pH, IS (K, Ca, Al)	aggregation
Kusic and Leszczynska 2012 [48]	CdSe/ZnS		UV and QD size	by-products and ion release
Su et al., 2009 [19]	CdTe, CdTe/CdS, CdTe/CdS/ZnS		Core vs. core-shell	ion release
Xiao et al., 2017 [20]	CdSe/ZnS, CdSe	Carboxyl- COOH, PDDA	ligand comparison, NOM (HA), UV	ROS, ion release
Navarro et al., 2009 [58]	CdSe	TOPO	NOM (HA, FA) and pH	ion release
Ipe and Lehnig, 2005 [30]	CdS, CdSe, CdSe/ZnS	Mercaptoacetic acid	Core vs. core-shell comparison	ROS formation

Ma et al., 2007 [23]	CdTe	Thiol	UV	Aggregation and ROS formation
Li et al., 2012 [39]	CdSe/ZnS	PDDA, Carboxylic acid, PEG- amine	UV, ligand comparison, temperature, NOM (HA)	ion release and ROS formation
Siy and Bartl, 2010 [49]	CdSe		temperature, QD size, QD concentration	ion release
Zeng et al., 2015 [32]	CdTe and CdSe		pH	ion release
Zhang et al., 2008 [13]	CdTe	Thiol	pH	aggregation

The review is organized in three sections. The first section gives an overview of major processes that affect the fate and transport of QDs in the aqueous environment. The second section focuses on compound-specific properties of QDs that affect the fate and transport of QDs. The third section provides a review of how changes in environmental factors of the medium affect fate and transport processes.

2. Major processes that affect fate and transport of QDs in the aqueous medium

2.1. Aggregation

Aggregation and dissolution are two major processes affecting fate and transport of quantum dots in the aqueous medium. Aggregation is the process of destabilization of quantum dots resulting in an aggregate with a larger size than the original size of QDs, observed as a shift towards red in the emission spectrum. Aggregation is observed as ligands detach from the core or core-shell structure of QDs. Ligand detachment occurs when the covalent bond between ligand and quantum dot core or core-shell structure is broken under certain conditions [13]. Ligand detachment process depends on how QDs are stabilized in the production phase. Steric stabilization and electrostatic stabilization are two traditional mechanisms for stabilization [14]. Aggregation is explained by the classical Derjaguin, Landau, Vervay, and Overbeek (DLVO) theory and occurs when attractive forces dominate repulsive forces [15]. Due to attractive forces (Van der Waals), particles tend to aggregate and the smaller the particle size, the greater the relative attractive forces per unit mass. Aggregation may not be observed in the presence of Natural Organic

Matter (NOM) in water (in which case quantum dots may adsorb to NOM), in dark environments, high pH values (>8) and capping with specific ligands or cores.

The degree of aggregation largely determines the mobility of QDs [16]. The lack of aggregation indicates that quantum dots exhibit more stable solutions [17]. Since quantum dots may be removed from water through flocculation and coagulation processes, the aggregation behaves in a desired manner [13]. But in the natural environment, aggregation poses a risk. As aggregated QDs are larger in diameter, they may settle [13], become less mobile and potentially consumed by organisms, posing a health risk by entering the food chain [16].

2.2. Dissolution

Upon displacement of coating ligands, molecules on the surface of QDs dissolve, releasing core and shell ions (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Se^{2-} , Te^{2-} and others depending on type of QDs) [15]. Cd^{2+} ions release from QDs core or core-shell structure is observed due to photolysis or oxidation in water [18], observed as a shift towards blue in the emission spectrum [15]. The release of these ions poses an ecotoxicity risk as significant cell death may be observed in the range of 100–400 μM Cd^{2+} ion concentrations [18]. These ions can easily pass to the tissues of the organisms [19, 20, 21]. Cd^{2+} ions may cause DNA damage, inhibition of DNA repair and generation of free radicals [22]. Capping with a ligand protects quantum dots from oxidation, photolysis and hence dissolution may be reduced [18] making them more stable and less toxic given that undissolved form of quantum dots is less toxic and accessible.

2.3. ROS Production

In the presence of light, QDs may react with the surrounding oxygen molecules and induce the production of ROS, which are well known agents for initiating oxidation [23]. Free radicals are hazardous to biological systems due to DNA damage, oxidation of lipids, and ensuing of actuator responses [24]. ROS generation followed by cell death was observed with exposure to Cd [25]. Although quantum dots may cause ROS production, the production may not be at an important level [26]. Specifically, shell-capped QDs are not effective enough to contribute to the production of ROS compared to core QDs [27]. Although encapsulation of quantum dots with the shell (ZnS) minimizes ROS production, when quantum dots are coated

with an organic ligand, ROS production is not inhibited and the ligand has no effect [28].

3. Compound-specific properties of QDs that affect their fate and transport

3.1. Structural complexity

The most important factors that affect the behavior of quantum dots are the shell and type of coating ligands. QDs are coated and passivated with shell(s) and/or an organic capping ligand to make them stable and increase quantum yield [29].

Depending on core-shell structure and the type and structure of the ligand and elemental composition, QDs exhibit different behavior in the natural aqueous environment.

3.1.1. Elemental Composition

Quantum dots are semiconductor nanocrystals composed of elements from groups II-VI or III-V of the periodic table [3]. Over the years, in addition to the highly studied CdSe, other elements of groups II-VI or III-V were also studied and became commercially available. Although there are many elemental variations currently, differences in fate and transport of these QDs have not been studied in detail yet. Of the few existing studies, Ipe and Lehnig (2005) [30] compared CdS with CdSe QDs. They observed that CdS QDs formed two different radicals (hydroxyl and superoxide) while CdSe QDs caused only hydroxyl radical production. Other studies in this category include Quevedo et al., 2013 [31] and Zeng et al., 2015 [32], both on comparison of CdTe and CdSe QDs.

3.1.2. Core-shell Structure

QDs coated with a shell have a core-shell structure. The most commonly used ZnS shell improves passivation of surface and photostability of CdSe, corrects surface imperfections, reduces the toxicity and prevents oxidation by inhibiting the release of ions [33]. Studies show that, the shell is more important than organic ligands in the fate and transport behaviour. Organic ligands may detach from the surface and they can be toxic whereas shells can protect quantum dots from dissolution reducing their toxic effects [34].

The dissolution rate of core quantum dots is much greater than core-shell quantum dots [19, 20]. The shell provides stability and prevents release of Cd²⁺ ions in the

internal layers. ROS production of core quantum dots is also greater than core-shell quantum dots [30]. The stability is also due to strong chemical bonding in the case of CdS shell. Chemical bonds between Cd and S in the shell structure is stronger than bonds between Cd and Te of the core. For the case of CdTe/CdS core-shell structure, in the long-term, however, toxicity was inevitable as the leaching of Cd²⁺ ions continued [19].

3.1.3 Type of Coating Ligand

As there is a considerable variety of ligands, existing fate and transport studies also show variability in terms of ligands chosen, as presented in Table 1. As the type of ligand affects aggregation and dissolution processes, selection of different ligands makes it difficult to synthesize research findings.

Coating ligands are used to adjust the size of the quantum dot, increase the smoothness of the surface of quantum dots and increase the Quantum Yield (QY) [35]. The surface of quantum dots is covered with hydrophilic (e.g. mercaptopropionic acid (MPA), thioglycolic acid) or hydrophobic (e.g. trioctylphosphine oxide (TOPO), trioctylphosphine (TOP)) organic ligands. Common ligands include amine group (hexadecylamine, octadecylamine, oleylamine), thiol group (mercaptopropanoic acid, octanethiol), carboxylic acid group, oleic acid, and phosphines (TOPO, TOP) [35, 36].

Organic and aqueous quantum dots have similar dimensions at TEM image, while coated organic quantum dots have larger hydrodynamic diameters (>5nm) than that of aqueous quantum dots (<5nm) [37, 38]. The stability ratio (uncollected or undissolved) of quantum dots varies with chain structure, molecular weight and structural complexity [39]. Because coatings are stabilizing agents, they prevent aggregation and ion release by making QDs more stable [35, 15]. Prevention of ion release means less toxicity [20]. However, because of their stability, quantum dots capped with ligands may exhibit more toxic behavior, observed as part of a study with the model organism *Daphnia Magna* [40].

When ligands detach from the surface of QDs, the core may exhibit either aggregation or dissolution behavior [15]. The surface charge of the coating, type of functional groups (amines, carboxylic acids, thiols), in addition to environmental factors, determine whether ligand detachment will be observed.

To date, there are only a few studies that investigate the role of ligands in fate and transport of QDs in the aqueous medium. Among these studies, comparison of carboxyl-coated and PolyDialDimethylAmmonium Chloride (PDDA)-coated CdSe QDs showed that the aggregate size of CdSe-PDDA increased by 70% in Humic Acid (HA, a type of NOM) presence, while the aggregate size of carboxylic acid (COOH)-coated CdSe QDs increased only by 10%. The authors concluded that this difference may be due to the surface charge of HA serving as a bridging agent between negatively charged HA and positively charged PDDA coated CdSe. PDDA-coated CdSe QDs were more in an aggregated form than COOH-coated CdSe QDs as HA did not interact with negatively charged COOH-coated CdSe QDs. The dissolution of COOH-coated CdSe increased in the presence of both light and HA whereas the dissolution of PDDA coated CdSe did not change significantly. When the light was limited, the dissolution rate in the presence of HA did not change between these two types of QDs [20].

In a study comparing dissolution of polyethylene glycol (PEG)-carboxylic acid, PEG-amine and PDDA-coated quantum dots, the most ion releasing was PEG-carboxylic acid QDs, followed by PEG-amine and PDDA-coated QDs containing water exposed to UV radiation [39].

Phase transfer rates of QDs from organic phase to water also showed variations with the type of ligand in a study that compared behavior of TOPO, TDPA and oleic acid (OA)-coated QDs. Phase transfer rate was higher for OA coated QDs compared to TOPO, TDPA-coated QDs [41].

3.2. Specific surface area/size

Similar to other nanomaterials, quantum dots have a high specific surface area. The reduction of the size of nanoparticles results in an increase in the volume of the surface area. The size affects the surface to mass ratio (specific surface area). Particle size and surface area play an important role in the interaction with biological systems [24]. They can intrude easily to biological structures due to their small size. As they are similar in size to some cellular components and proteins, they can easily interact with cells [42]. As the particle size of QDs decreases, the relative attraction forces per unit mass increase and hence it becomes more difficult to disperse when particles are in aggregate form [43]. Due to their very large specific area, smaller

QDs are more active and toxic than larger QDs [44, 45]. Reduction in size causes QDs to pass through organism cells more easily and increases their potential reactivity upon cell contact [46].

As an example of interaction of QDs with biological structures, Fang et al. (2012) [47] studied toxicity potentials of CdTe QDs that have varying sizes to *E. coli*. Smaller quantum dots were more toxic as more *E. coli* death was observed in the experimental setup with smaller quantum dots. Smaller quantum dots and by-products diffuse into cells and exhibit toxic effects on DNA, protein, and enzymes [47].

Larger size quantum dots are more stable than smaller size quantum dots [48] meaning their dissolution may be lower than that of smaller size QDs. The release of Cd²⁺ was less in larger size quantum dots compared to smaller size particles (0.36 >> 0.02 mg/L). However, Zn²⁺ release from ZnS shell rates of QDs were observed to be close for both sizes. While ROS formation was 6.1% for larger size quantum dots and 7.1% for smaller size quantum dots, larger size QD-containing water was more toxic. The reason for higher toxicity was attributed to the formation of more undefined by-products indicating degradation of by-products and their oxidation products [48]. Siy and Bartl (2010) [49] also showed that smaller size quantum dots are less stable and dissolve more in their experiment with octadecylamine (ODA) coated CdSe QDs.

3.3. Concentration

Of the few studies that studied the behavior of QDs under varying concentrations, Siy and Bartl (2010) [49] showed that as the concentration (2.2×10^{-7} M, 8.4×10^{-7} M and 1.2×10^{-6} M) of ODA coated CdSe quantum dot decreased the dissolution rate increased. This was attributed to being exposed to stronger driving forces at lower concentrations.

In another study comparing the effect of concentration of QDs, the processes were concentration-independent. This study was on investigation of phase transfer behavior from an organic solvent (hexane) to water. The distribution or flocculation of TOPO-coated CdSe quantum dots was not dependent on concentration (27 nM, 65nM, 96 nM, 160 nM) [41].

Toxicity of QDs increases with an increase in QD concentration [50].

3.4. Crystalline structure

Even though quantum dots are capped with ligands, they behave as crystals [51]. Crystal structure is important for applications of quantum dots as it affects the efficiency. As crystallinity increases, surface defects of quantum dots decrease. Reducing surface defects to the greatest extent is an important factor in achieving higher photoluminescence quantum yield and producing more efficient quantum dots [52].

There is only one study in the literature that focuses specifically on the change of crystallinity. Zhang et al. (2003) [53] studied crystallinity by investigating disordering levels of ZnS shell of quantum dots in water and in methanol. They observed that ZnS in methanol was structurally modified and become disordered (i.e. ZnS crystal structure became more irregular). No significant change in size of ZnS was observed in water. The strong interaction between the surface of ZnS and water provided stabilization. Hydrogen and oxygen were found to bind to S and Zn ions, but surface interaction in methanol was weak due to the low molecular polarity [53].

3.5. Heavy-metal use

Quantum dots may emit heavy metals cadmium, indium, copper, zinc, tellurium ions and toxic selenium ions after they are released to the aqueous medium. The use of heavy metals in products is regulated by RoHS and WEEE Directives of European Union. Cadmium (Cd) which is a non-essential metal for biological function in aquatic life and selenium (Se) are well known toxic substances included on the list of drinking water pollutants organized by U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) [32]. The International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified cadmium and cadmium compounds as category 1 which means carcinogenic to humans [54]. In 2016, EPA's recommended water quality criteria, the acute and chronic exposure for dissolved cadmium (Cd^{2+}) in drinking water are 1.8 and 0.72 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectively [55].

4. Environmental factors affecting fate and transport of quantum dots in the aqueous environment

Aggregation, dissolution and ROS production processes are influenced by many properties of the aqueous medium. These properties include pH, UV radiation,

amount and composition of natural organic matter, coating ligands, ionic strength and composition, concentration of quantum dots, and temperature.

Table 1 presents which factors were considered as part of the study in studies of fate and transport of QDs in the aqueous medium. Findings for the effect of each factor are explained separately in the following sections.

4.1. pH

The change in pH significantly affects the fate of the quantum dots. Findings indicate that there is no significant change in stability when the pH is between 5 and 12. However, as the pH decreases below 5, the dissolution and aggregation of quantum dots gradually increase. When the pH is 4 or lower, the ion release is observed clearly [17, 56].

As the environment becomes more acidic, quantum dots may become more toxic. Acidic conditions lead to the separation of surface ligands from quantum dots that results in the aggregation of quantum dots as quantum dots destabilize. The separation of surface coatings causes the surfaces of quantum dots to become defective indicating increased ion release [56].

The presence of monovalent, divalent and trivalent ions in water can change the effect of pH. Comparison of the presence of monovalent versus divalent cations showed that aggregation was much faster in the case of divalent cations. In studies with monovalent cations (K^+) [17] the aggregation of carboxyl PEG-coated CdTe/ZnS quantum dots increased as pH decreased to 5. Aggregate growth were observed with the increase in KCl (K^+) concentration [17, 57, 56]. Similar to the case for K^+ , in the presence of divalent cations (Ca^{2+} , Mg^{2+}), as the pH decreased and concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} increased, the tendency to aggregate also increased. $CaCl_2$ caused ten times more aggregation even though the concentration was half of KCl. In the presence of trivalent cation (Al^{3+}); aggregate size was smaller when the pH was lower than 8, and aggregation rate was much faster than the presence of monovalent and divalent cation as the pH decreased from 5 and Al^{3+} concentration increased [56].

pH was also shown to affect the phase transfer rate behaviour. In a study with TOPO-coated CdSe QDs, that investigated the phase transfer from an organic solvent (hexane) to water, the transfer rate was longer when the pH was between 7

and 9 (3 days), compared to pH 3 in which case the rate was the fastest (24 hours) [58].

In a study that compared the leaching (i.e. dissolution) of CdTe and CdSe quantum dots in water, the concentration of Cd and Te that leached from CdTe quantum dots in the acidic medium (pH 3.5) initially increased and then slowly decreased. No change, however, was observed for CdSe QDs between pH 3.6 and 10.5. At pH 3.6, Cd²⁺ release was at a low concentration over a long period of time. Se leaching was also limited [32].

4.2. UV Radiation

Quantum dots cause ROS production under UV light and exposure to light can enhance the degree and rate of dissolution [59, 20, 23, 39]. ROS production causes dissolution of quantum dots [20]. In a study investigating the effect of light on fate of QDs, QDs gradually aggregated with exposure to laser irradiation following ligand detachment. When exposure duration was subsequently increased from 0 to 2-4-8 hours, the degree of detachment of ligands and the size of aggregates increased [23]. In the presence of light, the size of aggregate quantum dot was influenced by the presence of NOM and type of ligand coatings.

The enhancement of aggregation with exposure to light was also supported by Kusic and Leszczynska (2012) [48] who investigated the effect of light for two different sizes of CdSe/ZnS core-shell quantum dots. In the light-receiving medium, larger size quantum dots released more ions than smaller one. However, ROS formation for smaller quantum dots was greater than larger quantum dots showing higher toxicity.

Xiao et al. (2017) [20], investigated the effects of light presence, NOM, and type of coating for solubility and ROS production. No significant solubility was observed in the completely dark environment. The dissolution rate increased with increasing amount of light in a humic acid-free medium. When humic acid was added, no significant change was observed for COOH and PDDA coated QDs in the limited light environment. However, in the light-receiving medium, the dissolution rate for only CdSe-COOH coated QD increased, but not PDDA coated QDs. Both coatings caused ROS production in HA and the presence of light [20].

In a study that compared the effect of type of coating under UV radiation, the most ion releasing coating was PEG-carboxylic acid, followed by PEG-amine and PDDA. The addition of HA increased the formation of ROS and oxidative dissolution of QDs [39].

4.3. Natural Organic Matter (NOM)

The composition and concentration of NOM is known to significantly affect the behavior of pollutants. In natural aqueous environment, there are different types and quantities of NOM. In the presence of NOM, quantum dots adsorb to the surface of the NOM limiting their mobility [60].

The increase in NOM concentration of the medium can increase ROS production. As the concentration of HA increased, ROS production increased in a light receiving medium [20, 39]. However, in another study, in the presence of HA, quantum dots were more stable or there was no effect on ROS production [60].

Polyethylene, PEG, Alginic Acid (AA) coated CdSe/ZnS QDs and polyacrylic coated CdTe/CdS quantum dots were compared in the presence and absence of NOM. Polyethylene coated CdSe/ZnS quantum dot have smaller aggregates in the presence of HA and KCl, compared to the absence of NOM, thus providing a more stable environment. In the presence of rhamnolipid as NOM similar results were obtained. For polyacrylate coated CdTe/CdS quantum dots, results were similar to polyethylene coated CdSe/ZnS QDs for all conditions [31].

Slaveykova and Konstantin (2009) [17] showed similar results studying behavior of carboxyl PEG-coated CdSe/ZnS quantum dots in the presence of HA, EPS, AA NOM. When the pH was neutral, the degree of aggregation was very low when HA and EPS were added in two separate experiments indicating quantum dots were relatively stabilized in the presence of these types of NOM. When a high amount of AA was added to the solution, a decrease in the fluorescence was observed due to aggregation and the hydrodynamic diameter doubled. This was explained by ligand alginate playing a bridging role [17].

In another study, PDDA coated-CdSe was compared to COOH-coated CdSe quantum dot. In the presence of HA, the aggregate size of PDDA-coated CdSe was 70% larger than the size of non-aggregated, original size of quantum dots while COOH coated CdSe quantum dots formed smaller aggregates, only 10% increase

in size was observed. This was explained by the different surface charge of the ligands. When exposed to strong light, dissolution was observed in the sample of COOH coated CdSe QD-containing water while no significant dissolution was observed in the sample of PDDA coated CdSe quantum dot and HA containing water. Both light and HA increased the dissolution of CdSe-COOH. The dissolution of CdSe-PDDA did not change significantly. When the light was limited, the dissolution rate for both coatings did not change in HA presence [20].

Celiz et al. (2011) [61], observed that humic substances (HA, FA) did not have a significant effect of aggregation and ion release of coated with carboxyl polyethylene glycol (PEG-COOH) and polyethylene glycol-amine (PEG-NH₂) CdSe/ZnS quantum dot, which is controversial to the results of Xiao et al., (2017) [20]. The difference may be due to high pH (pH=10) of the experiments by Celiz et al. (2011) [61].

The addition of HA (0-5-20 mg/L), increased the degree of ion release for water containing PDDA-coated CdSe/ZnS quantum dots in the presence of light [39]. But, when HA concentration increased above 50 mg/L, a decrease in the dissolution of Cd was observed. The concentration of dissolved metal ions in quantum dots may have reduced due to complex formation of HA and metals. High concentration HA can also act as a UV filter and inhibit the dissolution of quantum dots [39].

A small amount of HA addition increased the phase transfer rate significantly compared to the DI control water on the phase transfer of CdSe quantum dots from an organic solvent to water. Phase transfer was faster in the experimental setup containing FA compared to HA. The difference in phase transfer rate was explained by differences in aqueous solubilities of HA and FA [41, 58].

4.4. Ionic Strength (IS)

The presence of ions in the solution significantly affects the behavior of quantum dots in aqueous environment. The increase in ionic strength generally increases the aggregation [31, 57, 17].

Quevedo et al., (2013) [31] explored the effect of IS on behavior of Polyacrylic capped CdTe/CdS and polyethylene capped CdSe/ZnS. As IS increased, the aggregation of polyacrylic capped CdTe/CdS increased while the aggregation of

polyethylene capped CdSe/ZnS decreased. For CdTe/CdS, when rhamnolipid as NOM was added to the medium, no significant change was observed. However, when HA was added, less aggregation was observed. For CdSe/ZnS, as IS increased aggregation increased, but even when IS value was the highest, aggregation ratio was close to that of lower IS set-ups [31].

In a study of effects of NOM (HA, AA and EPS), when the pH was 7 and the ionic strength was 0.1 and 10 mM, there was no effect of presence of HA and EPS. When the ionic strength was 0.1, addition of AA had little effect. When the ionic strength was increased to 10 mM, the hydrodynamic radius was doubled, and the number of particles decreased [17].

In experiments with thioglycolate capped CdTe and carboxyl capped CdTe/CdS quantum dots, there was no specific aggregation in the presence of monovalent cation (K^+) and at pH 7. At pH 5, the concentration of KCl to a certain concentration (155 mM) increased the aggregation rate (45-100 nm) as the concentration increased. After a certain concentration (155 mM), the aggregation rate decreased as the concentration increased [56, 57].

In a study comparing ionic composition, the presence of divalent cations at ten times lower than the concentration of monovalent ions induced greater aggregation than the setup with the monovalent cation. Comparison of the presence of monovalent and divalent cations indicated greater rate of aggregation (>100 nm) at significant levels of divalent cations (12 mM) [56, 57]. At pH 8 when concentration of Al^{3+} was increased, the aggregation rate decreased until a significant concentration of Al^{3+} (4.5 nM), then as concentration of Al^{3+} increased, the aggregation rate increased. Whereas at pH 5, as the Al^{3+} concentration (0.3-0.6 mM) increased, the aggregation rate was much faster [56].

The addition of $CaCl_2$ increased the flocculation rate of QDs at the interface but did not affect the rate of transfer from organic to water phase [58].

4.5. Temperature

Experiments showed that the dissolution rate of the quantum dots determined increases with increasing temperature up to a certain temperature.

Temperature increase from 0 to 37 °C significantly increased the release rates of both Cd and Se ions with experiments of PDDA coated CdSe/ZnS quantum dots

under UV light [39]. Similarly, the dissolution rate of CdSe coated with ODA ligand increased when the temperature was increased from 100 to 200 °C. But after a critical temperature (220-240 °C), the dissolution process was reversed and quantum dots were observed to grow again. This critical temperature value changed as concentrations of quantum dots were changed. As the concentration of the quantum dots increased, the critical temperature value also increased. The size of quantum dots also led to different responses, and as smaller quantum dots were less stable, higher temperatures were required for transition from dissolution to regrowth [49].

5. Conclusion

Reducing potential toxic effects of quantum dot technology, useful in almost every field, is only possible through a better understanding of their fate and transport in the environment. Finding the most suitable quantum dot combination, which is both a desirable from an applications point of view and non-hazardous for the environment is crucial.

The studies on fate and transport of QDs are not yet at a sufficient level, but they are increasing. As explained in detail in this article, compound-specific properties and environmental factors both play important roles in fate of QDs in the aqueous medium. The most determining factor seems to be the effect of surface coatings which play a key role in the destabilization behavior of QDs in the aqueous medium. As limited studies conducted to date all used different ligands and because other factors were also incorporated in the experimental design, it is hard to arrive at a solid conclusion on which ligands should be preferred from an environmental science viewpoint. Hence, one of the first research lines should be experimental investigation of more alternative core-ligand and/or core-shell-ligand combinations. Secondly, elemental compositions other than CdSe and CdTe quantum dots should also be studied. There is currently no study.

Thirdly, a better characterization of crystalline structure deformations during dissolution is another important line of research as ion release and toxicity are dependent on these deformations, mainly due to oxidation.

Fourthly, all current studies were conducted as small-scale simplified laboratory systems. A line of research may be the design of mesocosm experiments to study fate of QDs at meso-scale.

There may yet well be other effects and interactions that are still unknown. For example, QD presence and absence may interfere with efficient treatment of organic pollutants. Kusic et al. (2011) [62], recently showed that the presence of QD reduced the efficiency of UV photolysis treatment of organic pollutants resulting in a need for a longer treatment time [62].

As the review indicates, the environmental science community is currently at an early stage of understanding QD fate and transport. There is a need for more funding and development of special programs to enable the study all contributing factors.

Abbreviations list

Reactive Oxygen Species (ROS)

Quantum dots (QDs)

Derjaguin, Landau, Vervy, and Overbeek (DLVO)

Natural organic matter (NOM)

Mercaptopropionic Acid (MPA)

trioctylphosphine oxide (TOPO)

Trioctylphosphine (TOP)

Polydialdimethylammonium Chloride (PDDA)

Carboxylic acid (COOH)

Polyethylene glycol (PEG)

Oleic Acid (OA)

Actadecylamine (ODA)

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

International Agency for Research on Cancer (IARC)

Tetradecylphosphonic Acid (TDPA)

Alginic Acid (AA)

Extracellular Polymeric Material (EPS)

Humic Acid (HA)

Fulvic Acid (FA)

Quantum Yield (QY)

References

1. Klaine, S. J., Alvarez, P. J. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y., Mahendra, S., McLaughlin, M. J., Lead, J. R. 2012. "Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects", *Environmental Toxicology And Chemistry*, 31 (12), 2893-2893.
2. Wang, C., Gao, X., Ma, Q., Su, X. G. 2009. "Aqueous synthesis of mercaptopropionic acid capped Mn²⁺-doped ZnSe quantum dots", *Journal of Materials Chemistry*, 19 (38), 7016-7022.
3. Henglein, A. 1989 "Small-Particle Research - Physicochemical Properties Of Extremely Small Colloidal Metal And Semiconductor Particles", *Chemical Reviews*, 89 (8), 1861-1873.
4. Alivisatos, A. P. 1969. "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*, 271 (5251), 933-937.
5. Chan, W. C., Nie, S. 1998. "Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection", *Science*. 281 (5385), 2016-2018.
6. Bang, J. H., Kamat, P. V. 2009. "Quantum Dot Sensitized Solar Cells. A Tale of Two Semiconductor Nanocrystals: CdSe and CdTe", *ACS Nano*, 3 (6), 1467-1476.
7. Bagher, A. M. 2016. "Quantum Dots Applications", *Sensors & Transducers*, 198 (3), 37-43.
8. "Quantum Dot Database", Nanowerk <https://www.nanowerk.com/quantum-dot-database.php> Last accessed: 10.11.2017

9. "Global Markets for Nanotechnology", The Knowledge Transfer Network <https://connect.innovateuk.org/web/nanoktn/article-view/-/blogs/looking-at-the-figures-global-markets-for-nanotechnology> Last accessed: 07.11.2017
10. Hardman, R. 2006 "A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors." *Environmental health perspectives* 114.2: 165.
11. Lewinski, N. A., Zhu, H., Jo, H. J., Pham, D., Kamath, R. R., Ouyang, C. R., Vulpe, C. D., Colvin, V. L., Drezek, R. A. 2010. "Quantification of Water Solubilized CdSe/ZnS Quantum Dots in *Daphnia magna*", *Environmental Science & Technology* 44 (5), 1841-1846.
12. Fordyce, F. M. 2012. "Cite as Selenium Deficiency and Toxicity in the Environment", *Essentials of Medical Geology*, 375-416.
13. Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P., Crittenden, J.C. 2008. "Stability and removal of water soluble CdTe quantum dots in water", *Environmental Science & Technology*, 42 (1), 321-325.
14. Mo, S., Shao, X., Chen, Y., & Cheng, Z. 2016. "Increasing entropy for colloidal stabilization." *Scientific reports*, 6, 36836.
15. Navarro, D. A. G. 2011. "Investigating The Fate And Transport Behavior Of Cadmium Selenide Quantum Dots And Transition Metal Oxide Nanoparticles In Aquatic And Soil Environments", PhD Thesis Graduate School of the University at Buffalo, State University of New York, Buffalo, New York.
16. Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech M., Tufenkji N. 2010. "Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions", *Environ. Sci. Technol.*, 44 (17), 6532–6549.
17. Slaveykova, V. I., Startchev, K. 2009. "Effect of natural organic matter and green microalga on carboxyl-polyethylene glycol coated CdSe/ZnS quantum dots stability and transformations under freshwater conditions", *Environmental Pollution*, 157 (12), 3445-3450.

18. Lin, Y. L. 2016. "Quantum Dot Nanophotonic Integrated Circuits", Encyclopedia of Nanotechnology, 3389-3399.
19. Su, Y., He, Y., Lu, H., Sai, L. M., Li, Q. N., Li, W. X., Wang, L. H., Shen, P. P., Huang, Q., Fan, C. H. 2009. "The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phase - Synthesized, quantum dots and its modulation by surface coating", Biomaterials, 30 (1), 19-25.
20. Xiao, Y., Ho, K. T., Burgess, R. M., Cashman, M. 2017. "Aggregation, Sedimentation, Dissolution, and Bioavailability of Quantum Dots in Estuarine Systems", Environmental Science & Technology, 51 (3), 1357-1363.
21. Waalkes, M. P. 2000. "Cadmium carcinogenesis in review", Inorganic Biochemistry, 79 (1-4), 241-244.
22. Katsumiti, A., Gilliland D., Arostegui, I., Cajaraville, M. P. 2014. "Cytotoxicity and cellular mechanisms involved in the toxicity of CdS quantum dots in hemocytes and gill cells of the mussel *Mytilus galloprovincialis*", Aquatic Toxicology, 153, 39-52.
23. Ma, J., Chen, J. Y., Zhang, Y., Wang, P. N., Guo, J., Yang, W. L., Wang, C. C. 2007. "Photochemical instability of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solution and living cells: Process and mechanism", Journal of Physical Chemistry B, 111 (41), 12012-12016.
24. Gattoo, M. A., Naseem, S., Arfat, M. Y., Dar, A. M., Qasim, K., Zubair, S. 2014. "Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations", Biomed Research International, 498420.
25. Oh, S. H., Lim, S. C. 2006 "A rapid and transient ROS generation by cadmium triggers apoptosis via caspase-dependent pathway in HepG2 cells and this is inhibited through N-acetylcysteine-mediated catalase upregulation", Toxicology and Applied Pharmacology, 212, (3), 212-223.
26. Cooper, D. R., Dimitrijevic, N. M., Nadeau, J. L., 2010. "Photosensitization of CdSe/ZnS QDs and reliability of assays for reactive oxygen species production", Nanoscale, 2 (1), 114-121.

27. Chan, W. H., Shiao, N. H., Lu, P. Z. 2006. "CdSe quantum dots induce apoptosis in human neuroblastoma cells via mitochondrial-dependent pathways and inhibition of survival signals", *Toxicology Letters*, 167 (3), 191-200.
28. Yaghini, E., Pirker, K. F., Kay, C. W. M., Seifalian, A. M., MacRobert, A. J. 2014. "Quantification of Reactive Oxygen Species Generation by Photoexcitation of PEGylated Quantum Dots", *Small*, 10 (24), 5106-5115.
29. Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., Bawendi, M. G. 1997. "(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B*, 101 (46), 9463-9475.
30. Ipe, B. I., Lehnig, M., Niemeyer, C. M. 2005. "On the generation of free radical species from quantum dots", *Small*, 1 (7), 706-709.
31. Quevedo, I. R., Olsson, A. L. J., Tufenkji, N. 2013. "Deposition Kinetics of Quantum Dots and Polystyrene Latex Nanoparticles onto Alumina: Role of Water Chemistry and Particle Coating", *Environmental Science & Technology*, 47 (5), 2212-2220.
32. Zeng, C., Ramos-Ruiz, A., Field, J. A., Sierra-Alvarez, R. 2015. "Cadmium telluride (CdTe) and cadmium selenide (CdSe) leaching behavior and surface chemistry in response to pH and O₂", *Journal of Environmental Management*, 154, 78-85.
33. Esteve-Turrillas, F. A., Abad-Fuentes, A. 2013. "Applications of quantum dots as probes in immunosensing of small-sized analytes", *Biosensors & Bioelectronics*, 41, 12-29.
34. Jamieson, T., Bakhshi, Petrova, R.D., Pocock, R., Imani, M., Seifalian, A. M. 2007 "Biological applications of quantum dots", *Biomaterials*, 28 (3), 4717-4732.
35. Green, M. 2010. "The nature of quantum dot capping ligands", *Journal of Materials Chemistry*, 20 (28), 5797-5809.
36. Boles, M. A., Ling, D., Hyeon, T., Talapin, D. V. 2016. "The surface science of nanocrystals", *Nature Materials*, 15 (2), 141-153.

37. Chen, N., He, Y., Su, Y., Li, X. M., Huang, Q., Wang, H. F., Zhang, X. Z., Tai, R. Z., Fan, C. H. 2012. "The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots", *Biomaterials*, 33 (5), 1238-1244.
38. Su, Y., Peng, F., Jiang, Z., Zhong, Y. L., Lu, Y. M., Jiang, X. X., Huang, Q., Fan, C. H., Lee, S. T. He, Y. 2011. "In vivo distribution, pharmacokinetics, and toxicity of aqueous synthesized cadmium-containing quantum dots", *Biomaterials*, 32 (25), 5855-5862.
39. Li, Y., Zhang, W., Li, K., Yao, Y., Niu, J., Chen, Y. 2012. "Oxidative dissolution of polymer-coated CdSe/ZnS quantum dots under UV irradiation: Mechanisms and kinetics", *Environmental Pollution*, 164, 259-266.
40. Lee, J., Ji, K., Kim, J., Park C., Lim, K. H., Yoon, T. H., Choi, K. 2010. "Acute Toxicity of Two CdSe/ZnSe Quantum Dots with Different Surface Coating in *Daphnia magna* Under Various Light Conditions", *Environmental Toxicology*, 25 (6), 593-600.
41. Navarro, D. A., Banerjee, S., Aga, D. S., Watson, D.F. 2010. "Partitioning of hydrophobic CdSe quantum dots into aqueous dispersions of humic substances: Influence of capping-group functionality on the phase-transfer mechanism", *Journal of Colloid and Interface Science*, 348 (1), 119-128.
42. Pan, Y., Neuss, S., Leifert, A., Fischler, M., Wen, F., Simon, U., Schmid, G., Brandau, W., Jahnke-Dechent, W. 2007. "Size-dependent cytotoxicity of gold nanoparticles", *Small*, 3 (11), 1941-1949.
43. Powers, K. W., Palazuelos, M., Moudgil, B. M., Roberts, S. M. "Characterization of the size, shape, and state of dispersion of nanoparticles for toxicological studies", *Nanotoxicology*, 1 (1), 42-51.
44. El-Sayed, M. A. 2004. "Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals", *Accounts Of Chemical Research*, 37 (5), 326-333.
45. Wiesner, M. R., Lowry, G. V., Alvarez, P., Dionysiou, D., Biswas, P. 2006. "Assessing the risks of manufactured nanomaterials", *Environmental Science & Technology*, 40 (14), 4336-4345.

46. Lucarelli, M., Gatti, A. M., Savarino, G., Quattroni, P., Martinelli, L., Monari, E., Boraschi, D. 2004. "Innate defence functions of macrophages can be biased by nano-sized ceramic and metallic particle", *European Cytokine Network*, 15 (4), 339-346.
47. Fang, T. T., Li, X., Wang, Q. S., Zhang, Z. J., Liu, P., Zhang, C. C. 2012. "Toxicity evaluation of CdTe quantum dots with different size on *Escherichia coli*", *Toxicology in Vitro*, 26 (7), 1233-1239.
48. Kusic, H., Leszczynska, D. 2012. "Altered toxicity of organic pollutants in water originated from simultaneous exposure to UV photolysis and CdSe/ZnS quantum dots", *Chemosphere*, 89 (7), 900-906.
49. Siy, J. T., Bartl, M. H. 2010. "Insights into Reversible Dissolution of Colloidal CdSe Nanocrystal Quantum Dots", *Chemistry of Materials*, 22 (21), 5973-5982.
50. Hoshino, A., Hanaki, K., Suzuki, K., Yamamoto, K. 2004. "Applications of T-lymphoma labeled with fluorescent quantum dots to cell tracing markers in mouse body", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 314 (1), 46-53.
51. Manshian, B. B., Soenen, S. J., Brown, A., Hondow, N., Wills, J., Jenkins, G. J. S., Doak, S. H. 2016. "Genotoxic capacity of Cd/Se semiconductor quantum dots with differing surface chemistries", *Mutagenesis*, 31 (1), 97-106.
52. Dickerson, B. D. 2005. "Organometallic Synthesis Kinetics of CdSe Quantum Dots", Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
53. Zhang, H. Z., Gilbert, B., Huang, F., Banfield, J. F., 2003. "Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature", *Nature*, 424 (6952), 1025-1029.
54. "International Agency For Research on Cancer", Agents Classified By The IARC Monographs, Volumes 1–120 <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/> Last accessed: 05.11.2017
55. "USEPA- Office of the Federal Register", Recommended Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Cadmium-2016 <https://www.federalregister.gov/documents/2016/04/04/2016->

56. Zhang, Y., Mi, L., Wang, P. N., Ma, J., Chen, J. Y. 2008. "pH-dependent aggregation and photoluminescence behavior of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solutions", *Journal of Luminescence*, 128 (12), 1948-1951.
57. Quevedo, I. R., Tufenkji, N. 2009. "Influence of Solution Chemistry on the Deposition and Detachment Kinetics of a CdTe Quantum Dot Examined Using a Quartz Crystal Microbalance", *Environmental Science & Technology*, 43 (9), 3176-3182.
58. Navarro, D. A. G., Watson, D. F., Aga, D. S., Banerjee, S. 2009. "Natural Organic Matter-Mediated Phase Transfer of Quantum Dots in the Aquatic Environment", *Environmental Science & Technology*, 43 (3), 677-682.
59. Hemmateenejad, B., Shamsipur, M., Khosousi, T., Shanehsaz, M., Firuzi, O. 2012. "Antioxidant activity assay based on the inhibition of oxidation and photobleaching of L cysteine-capped CdTe quantum dots", *Analyst*, 137 (17), 4029-4036.
60. Tang, W. W., Zeng, G. M., Gong, J. L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., Huang, B. B. 2014. "Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review", *Science of The Total Environment*, 468, 1014-1027.
61. Celiz, M. D., Colon, L. A., Watson, D. F., Aga, D. S. 2011. "Study on the Effects of Humic and Fulvic Acids on Quantum Dot Nanoparticles Using Capillary Electrophoresis with Laser-Induced Fluorescence Detection", *Environmental Science & Technology*, 45 (7), 2917-2924.
62. Kusic, H., Leszczynska, D., Koprivanac, N., Peternel, I. 2011. "Role of quantum dots nanoparticles in the chemical treatment of colored wastewater: Catalysts or additional pollutants", *Journal of Environmental Sciences*, 23 (9), 1479-1485.
63. Hu, L., Zhang, C., Zeng, G., Chen, G. Q., Wan, J., Guo, Z., Wu, H. P., Yu, Z. G., Zhou, Y. Y., Liu, J. F. 2016. "Metal-based quantum dots: synthesis, surface

modification, transport and fate in aquatic environments and toxicity to microorganisms”, RSC Advances, 6 (82), 78595-78610.

64. Wang, L. 2009. “Applications Of Gel Electrophoresis In Quantum Dot Conjugates’ Separation And Purification”, Faculty of the Graduate School, University of Missouri, Columbia, Missouri.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Dilem MARŞAN

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

E-posta : dilemmarsan@hotmail.com

Adresi : Reşat Nuri sk. Y. Ayrancı/Ankara

Eğitim

Lisans : 2010- 2014, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Y. Lisans : 2014- 2018, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (İyi)

İş Deneyimi

Proje Asistanlığı; TÜBİTAK 3001 Programı, 116Y500 No' lu Proje- (01.06.2017-01.06.2018)

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Poster Sunumu: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Roma, İtalya, 2018.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 09/07/2018

Tez Başlığı / Konusu: InP/ZnS, CuInS Kuantum Partikülleri ile CdSe/ZnS Kuantum Partiküllerinin Faz Transferinin Farklı Çevresel Koşullarda Karşılaştırılmalı Değerlendirilmesi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 67 sayfalık kısmına ilişkin, 09/07/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 2. 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: DİLEM MARŞAN
Öğrenci No: N13421979
Anabilim Dalı: ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Programı: YÜKSEK LİSANS
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

Tarih ve İmza

09.07.2018

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

DR. ÖĞR. ÜYESİ HATİCE ŞENGÜL

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

