

**NANOPARTİKÜL YARDIMIYLA PESTİSİT ÖRNEKLERİNDE
DÜŞÜK TAYİN LİMİTLERİNE YÖNELİK UYGULAMALAR**

MURAT ERYILMAZ

HAZİRAN 2025

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOPARTİKÜL YARDIMIYLA PESTİSİT ÖRNEKLERİNDE
DÜŞÜK TAYİN LİMİTLERİNE YÖNELİK UYGULAMALAR**

MURAT ERYILMAZ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
KİMYA ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

HAZİRAN 2025

DİYARBAKIR

NANOPARTİKÜL YARDIMIYLA PESTİSİT ÖRNEKLERİNDE DÜŞÜK TAYİN LİMİTLERİNE YÖNELİK UYGULAMALAR

Murat Eryılmaz tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Prof. Dr. Fırat AYDIN
Danışman, **Kimya Bölümü,**
Dicle Üniversitesi

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. Habibe ÖZMEN (*)
Kimya Bölümü, Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Fırat AYDIN (**)
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi



Savunma Tarihi: 11 / 06 / 2025

(*) Jüri Başkanı.
(**) Tez Danışmanı.



Aileme...

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımınla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: Murat ERYILMAZ

İmza:

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanım Prof. Dr. Fırat AYDIN 'a daha fikir aşamasından, örnekleme, deney setlerini oluşturma, analizlerin yorumlanması ve tez taslağındaki düzeltmeler konularına kadar gösterdiği destek ve sabırdan dolayı teşekkür ederim. Jüri üyelerime de bu tezin daha nitelikli bir hale gelmesi için yaptıkları eleştiri ve önerileri için teşekkür ederim.

Çalışma kapsamında verdiği bilgiler ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE ve ekibine teşekkürü borç bilirim.

Lisansüstü eğitimim sürecinde bana imkânlarını sunan Dicle Üniversitesi Kimya bölümüne teşekkür ederim.

Çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Diyarbakır Bölge Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü Kimyasal İnceleme Şube Müdürlüğüne ve maddi manevi desteğini esirgemeyen tüm mesai arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

En önemlisi, beni bu yolda yalnız bırakmayıp bana inandıkları için başta eşim Dilek ERYILMAZ olmak üzere tüm aileme teşekkür eder, sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Pestisitlerin Tarımsal Üretimdeki Yeri ve Gerekliliği.....	1
1.2 Pestisitlerin Tarımda Kullanımı ve Etkileri.....	2
1.3 Pestisitlerin Çevresel ve Biyolojik Sistemlerde Yarattığı Olumsuz Etkiler..	3
1.4 Pestisit Kalıntılarının Düşük Miktarlarda Bile İnsan Sağlığı ve Ekosistem Üzerindeki Riskleri	4
1.5 Pestisitlerin Tanımı ve Sınıflandırılması	6
1.5.1 Pestisitlerin sınıflandırılması.....	8
1.5.1.1 Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma	8
1.5.1.2 Etki ettikleri zararlı türüne göre sınıflandırma	9
1.5.1.3 Fiziksel ve kullanım özelliklerine göre sınıflandırma	9
1.6 Pestisitlerin Çevresel ve Toksik Etkileri	10
1.6.1 Çevresel etkiler.....	10
1.6.2 Toksik etkiler.....	11
1.7 Nanoteknolojinin Genel Tanımı ve Önemi	11
1.7.1 Nanoteknolojinin bilimsel ve teknolojik gelişimindeki yeri.....	13
1.7.2 Nanopartiküllerin disiplinler arası kullanımı: kimya, biyoloji, elektronik ve çevre bilimleri	14

1.7.3	Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (boyut, yüzey alanı, reaktivite)	17
1.7.4	Nanopartikül kaplama tekniklerinin önemi.....	19
1.7.5	Nanopartiküllerin özellikleri ve pestisitlerle etkileşimi	21
1.7.6	Nanopartiküllerin pestisit tespitindeki rolü.....	24
1.7.7	ASA Kaplı Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin yüzey bağlanma özellikleri	25
1.7.8	ASA-Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin kullanım alanları	25
1.7.9	Nanopartiküllerin yüzey özelliklerinin pestisit tespitindeki etkinliği	26
1.7.10	Nanoteknolojinin analitik kimyaya etkisi	26
1.8	Pestisit Kalıntılarının Tespit Yöntemleri	27
1.8.1	Pestisitlerin eser miktarlarının hassas ve tekrarlanabilir yöntemlerle tespiti için geliştirilecek yeni teknolojiler	29
1.9	Geleneksel Analiz Yöntemleri ve Sınırlamaları.....	30
1.9.1	GC-MS yöntemi ile pestisit analizi	31
1.9.2	GC-MS cihazı hakkında genel bilgiler.....	31
1.10	Model Pestisit: Zoxamide (Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri)	32
1.10.1	Zoxamide örneği üzerinde çalışmanın etkileri	33
1.10.2	Zoxamide'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri	33
1.10.2.1	Zoxamide'in kimyasal özellikleri	34
1.10.2.2	Zoxamide'in fiziksel özellikleri.....	34
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	36
2.1	Nanopartikül-Pestisit Etkileşimlerini Açıklayan Teoriler	37
2.2	Analitik Yöntemlerin Hassasiyetini Artırmada Kullanılan Yüzey Kimyası ve Fizikokimyasal Süreçler.....	38
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1	Materyal.....	41
3.1.1	Çalışmada kullanılan kimyasallar	41

3.1.2	Çalışmada kullanılan cihazlar	41
3.2	Yöntem ve Çalışma Prensipleri	42
3.2.1	Çözelti hazırlama	42
3.2.2	GC-MS cihaz özellikleri ve çalışma metodu	43
3.2.3	Nanopartikül seçimi	45
3.2.3.1	Çalışmada kullanılan nanopartiküllerin sentezi ve temini	47
3.2.4	Ekstraksiyon süreci	48
3.2.5	Ortam pH çalışmaları ile tampon seçimi.....	51
3.2.6	Tampon miktarı çalışmaları	51
3.2.7	Nanopartikül miktarının optimize edilmesi	51
3.2.8	Karıştırma yöntemleri ve sürelerinin belirlenmesi.....	53
3.2.8.1	Karıştırma yöntemlerinin belirlenmesi	53
3.2.8.2	Karıştırma sürelerinin belirlenmesi	56
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1	Kalibrasyon Grafiği Oluşturma	58
4.2	LOD-LOQ Çalışmaları.....	59
4.3	Tampon Seçimi ve Tampon Miktarı Çalışmaları	60
4.4	Uygun Nanopartikülün Belirlenmesi	62
4.5	Karıştırma Yönteminin Belirlenmesi	63
4.5.1	Etkin karıştırma yöntemlerinin farklılıkları	63
4.6	Karıştırma Süreleri ve Etkinlik Analizi.....	65
4.7	Nanopartikül Miktarı Optimizasyonu.....	65
4.8	Gerçek Numuneler Üzerinde Çalışmalar.....	66
4.8.1	Gerçek numuneler üzerinde zenginleştirme (spike) çalışmaları	66
4.8.2	Gerçek numuneler üzerinde zenginleştirme (spike) işlemi sonrası nanopartikül ile yapılan çalışmalar	71

4.8.2.1	Bornova şebeke suyu numunelerinde zenginleştirme (spike) işlemi sonrası nanopartikül ile yapılan şalışmalar	71
4.8.2.2	Gaziemir şebeke suyu numunelerinde zenginleştirme (spike) işlemi sonrası nanopartikül ile yapılan şalışmalar	73
4.8.2.3	Bornova ve Gaziemir şebeke sularında zenginleştirme işlemi yapılan numuneler üzerinde deney prosedürü sonuçlarının karşılaştırılması	75
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
5.1	Nanopartikül ve Kaplama Tekniklerinin Geliştirilmesine Yönelik Öneriler	77
5.2	Çalışmanın Potansiyel Uygulamaları	78
KAYNAKLAR		81
ÖZGEÇMİş		89

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 GC-MS diagramı.....	32
Şekil 2.2 Zoxamide'in kimyasal yapısı	32
Şekil 2.3 Zoxamide'in GC-MS spektrumları.....	35
Şekil 3.1 Ultra safsu cihazı.....	43
Şekil 3.2 Agilent 7890B GC-5977A MSD GC-MS Cihazı	44
Şekil 3.3 Manyetik özelliğe sahip ASA-Fe ₃ O ₄ nanopartikülün neodyum mınatıs ile etkileşimi.....	47
Şekil 3.4 Eppendorf Santrifüj.....	49
Şekil 3.5 Deney akış şeması.....	50
Şekil 3.6 Radwag Analitik terazi	53
Şekil 3.7 Ultrasonik Banyo	54
Şekil 3.8 IKA Vorteks.....	55
Şekil 3.9 Mekanik çalkalayıcı	56
Şekil 4.1 Zoxamide standartlarına ait 6 noktalı GC-MS kalibrasyon grafiği	58
Şekil 4.2 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,5 – 1,0 – 2,0 mg/L konsantrasyonlu zoxamide'in GC piklerinin üst üste çakıştırılması ile gösterim.....	59
Şekil 4.3 Farklı pH değerlerindeki tamponlar ile zoxamide miktarının değişimi.....	61
Şekil 4.4 pH 13 tamponunun farklı miktarları ile zoxamide miktarının değişimi.	61
Şekil 4.5 Farklı karıştırma yöntemleri ile zoxamide miktarlarının değişimi	63
Şekil 4.6 Karıştırma yöntemleri sonucu çözeltilerde gözlenen farklılıklar.....	64
Şekil 4.7 Farklı karıştırma sürelerinde zoxamide miktarındaki değişim	65
Şekil 4.8 Nanopartikül miktarı ile ortamdaki pestisit miktarının değişimi.....	66
Şekil 4.9 Bornova şebeke suyu	67
Şekil 4.10 Gaziemir şebeke suyu	67
Şekil 4.11 Bornova şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,1 mg/L.....	68
Şekil 4.12 Bornova şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,2 mg/L.....	69
Şekil 4.13 Bornova şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,5 mg/L.....	69
Şekil 4.14 Gaziemir şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,1 mg/L.....	70
Şekil 4.15 Gaziemir şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,2 mg/L.....	70
Şekil 4.16 Gaziemir şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,5 mg/L.....	71

Şekil 4.17 0,1 mg/L zoxamide içeren Bornova şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA-Fe ₃ O ₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.....	72
Şekil 4.18 0,2 mg/L zoxamide içeren Bornova şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA- Fe ₃ O ₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.....	72
Şekil 4.19 0,5 mg/L zoxamide içeren Bornova şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA- Fe ₃ O ₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.....	73
Şekil 4.20 0,1 mg/L zoxamide içeren Gaziemir şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA- Fe ₃ O ₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.....	73
Şekil 4.21 0,2 mg/L zoxamide içeren Gaziemir şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA- Fe ₃ O ₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.....	74
Şekil 4.22 0,5 mg/L zoxamide içeren Gaziemir şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA- Fe ₃ O ₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.....	74
Şekil 4.23 Bornova şebeke suyu ve Bornova şebeke suyunun spike işlemi sonrası 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide içeren örneklerinde deney prosedürü (5mg ASA- Fe ₃ O ₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı	75
Şekil 4.24 Gaziemir şebeke suyu ve Gaziemir şebeke suyunun spike işlemi sonrası 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide içeren örneklerinde deney prosedürü (5mg ASA- Fe ₃ O ₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı	76

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Zoxamide kimyasal ve fiziksel özellikleri	34
Tablo 3.1 GC-MS parametreleri	44
Tablo 4.1 Zoxamide standartının 6 noktalı kalibrasyon değerleri	59
Tablo 4.2 0,2 mg/L konsantrasyondaki numune için LOD-LOQ çalışmaları.....	60
Tablo 4.3 0,2 mg/L konsantrasyondaki numune için deney prosedürü (3 mg np ve 250 µL pH 13 tampon eklenip ultrasonik karıştırma ve santrifüjden sonra yapılan ayırma işlemi) sonrası LOD-LOQ çalışmaları.....	60
Tablo 4.4 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide içeren Bornova şebeke suyunun kalibrasyon grafiğine göre hesaplanan konsantrasyon değerleri	68
Tablo 4.5 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide içeren Gazimir şebeke suyunun kalibrasyon grafiğine göre hesaplanan konsantrasyon değerleri	68

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge	Açıklama
mL	Mililitre
μ L	Mikrolitre
mg/L	Miligram/Litre
g/L	Gram/Litre
μ g/L	Mikrogram/Litre
g/mol	Gram başına düşen mol sayısı
Pa	Paskal cinsinden basınç değeri
°C	Santigrat derece
nm	Nanometre
%	Yüzde
R^2	Kolerasyon katsayısı
pH	Sıvı maddenin asitlik-bazlık derecesi
Dk	Dakika
Sn	Saniye
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
He	Helyum
S	Standart sapma
M	Doğrunun denkleminde eğimi ifade eder
Rt	Tutulma zamanı (Retetion Time)

Kısaltma	Açıklama
ASA-Fe ₃ O ₄	Amidosülfonik asit Kaplı Demiroksit
CuNF	Bakır(II) Çiçek Nanopartikül
CoFe ₂ O ₄	Kobalt Ferrit Nanopartikül
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektroskopisi
LC	Sıvı kromatografisi

LC-MS

Sıvı Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi

NP

Nanopartikül

UV-VIS

Ultra viyole-Görünür bölge

TIC

Toplam İyon Kromatogram(İyon Yoğunluğu)

DKFE

Dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu



ÖZET

NANOPARTİKÜL YARDIMIYLA PESTİSİT ÖRNEKLERİNDE DÜŞÜK TAYİN LİMİTLERİNE YÖNELİK UYGULAMALAR

ERYILMAZ, Murat

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Fırat AYDIN

Haziran 2025, 106 sayfa

Günümüzde nüfusun artmasıyla, sebze ve meyvelere talep artmıştır. Verimi artırmak için çeşitli kimyasallar ve zararlı haşereler için olduğundan fazla pestisitler kullanılmaktadır. Pestisit kullanımı ürünü hastalık, zararlı ve yabancı otların zararlarından koruyabilmek ve kaliteli ürün üretebilmek için kullanılan önemli bir tarımsal mücadele yöntemidir. Dünyada artan nüfusla birlikte artan gıda ihtiyacının karşılanabilmesi için pestisitlerin kullanılması zorunlu olmaya başlamıştır. Ancak artan pestisit kullanımıyla ürün artışı sağlanabilirken çevre ve insan sağlığı açısından önemli sorunlara neden olmaktadır. Bu yüzden pestisit kullanımı sonucu ürünlerde oluşabilecek maksimum kalıntı limitlerinin takibi önemlidir. Aynı zamanda kullanılan pestisitler sadece yiyeceklerde değil, ekim zamanında yağmur suları, sulama suları ile nehir, göl ve denizlere ulaşmaktadır. Bu çalışmada sebzelerde oldukça fazla kullanılan, Zoxamide içeren pestisitler üzerine çalışmalar yapıldı. Eser seviyedeki, Zoxamide'in Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile tayini için dağıtıcı katı faz ekstraksiyonuna (dkfe) dayalı hassas ve doğru bir analitik yöntem geliştirildi. Bu çalışmada, Zoxamide içeren örneklerin analiz için optimum şartlar incelendi, Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile belirlenmesi için ekstraksiyon (dkfe) için Amidosülfonik asit kaplı Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller adsorban olarak kullanılmıştır. Optimum şartları belirlemek için nanopartikül türü ve miktarı, pH tamponu seçimi ve hacmi, karıştırma türü ve karıştırma süresi gibi parametreleri test edilmiştir. Zoxamide standartı ile 0,05-2,0 mg/L aralığında kalibrasyon grafiği oluşturulmuş, Su numunesi üzerinde yapılan çalışmalarda zoxamide konsantrasyonu spike yapılarak 0,2 mg/L değerine getirilerek ardışık GC-MS ölçümleri alınan numunenin tespit sınırı ve ölçüm limiti (LOD-LOQ) değerleri sırasıyla 0,0362/0,121 mg/L olarak bulunmuştur. Aynı şekilde hazırlanan su numunesi nanopartikül ve pH tamponu eklenerek dkfe işlemi ile elde edilen numune çözeltilerine ardışık GC-MS cihazı ölçümleri yapılarak sırasıyla 0,0077-0,0257 mg/L LOD-LOQ değerlerine ulaşılmıştır. LOQ değerlerine bakıldığında yaklaşık 5 kat bir önderiştirme olmuştur. Gerçek numune olarak seçilen şebeke sularında Zoxamide rastlanmadı. Bu yüzden deneylerde spike işlemi yapıldı. Bunun için, tespiti yapılan tüm optimum şartlar uygulandığında nanopartikülün örnekte bulunan zoxamide moleküllerini tamamen adsorbe ettiği tespit edilmiştir. Böylelikle, Çalışma hem önderiştirme, hemde pestisitlerin giderilmesi için yeni bir yöntemdir.

Anahtar Kelimeler: Nanopartikül, Zoxamide, GC-MS, Analitik Yöntemler

ABSTRACT

NANOPARTICLE-ASSISTED APPLICATIONS FOR LOW DETECTION LIMITS IN PESTICIDE SAMPLES

ERYILMAZ, Murat

Master of Science in Department of Chemical

Supervisor: Prof. Dr. Firat AYDIN

Jun 2025, 106 pages

With the growth of the global population, the demand for vegetables and fruits has significantly increased. Various chemicals are used to increase yields, and pesticides are used excessively against pests. The use of pesticides is an important agricultural control method used to protect products from the damage caused by diseases, pests, and weeds, and to produce quality crops. As the global population increases, the use of pesticides has become necessary to meet the rising demand for food. However, although pesticide use boosts production, it poses significant risks to the environment and human health. Therefore, it is important to monitor the maximum residue limits (MRLs) that may result from pesticide use. Furthermore, pesticides not only remain in food but also contaminate rivers, lakes, and oceans through rainwater and irrigation during planting. In this study, research was conducted on pesticides containing zoxamide, which is widely used in vegetable cultivation. A sensitive and accurate analytical method based on dispersed solid-phase extraction (DSPE) was developed for the determination of trace levels of zoxamide using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In this study, optimal conditions for the analysis of zoxamide-containing samples were examined. Amidosulphonic acid-coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were used as the adsorbent for the extraction process for GC-MS determination. To determine optimal conditions, parameters such as the type and amount of nanoparticle, selection and volume of the pH buffer, stirring type, and stirring time were tested. A calibration curve was established with the zoxamide standard in the range of 0.05–2.0 mg/L. In studies conducted on the water sample, the zoxamide concentration was spiked to 0.2 mg/L, and based on consecutive GC-MS measurements, the limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were found to be 0.0362 and 0.121 mg/L, respectively. Similarly, consecutive GC-MS measurements were performed on the sample solutions obtained through the DSPE process by adding nanoparticles and pH buffer to the prepared water sample, and LOD-LOQ values of 0.0077 and 0.0257 mg/L were obtained. When LOQ values are analysed, there was a 5-fold increase. Zoxamide was not found in the mains water selected as real samples. Therefore, spiking was performed in the experiments. For this, it was determined that the nanoparticle completely adsorbed the zoxamide molecules in the sample when all the optimum conditions were applied. Thus, the study is a new method for both pretreatment and removal of pesticides.

Keywords: Nanoparticle, Zoxamide, GC-MS, Analytical Methods

1. GİRİŞ

1.1 Pestisitlerin Tarımsal Üretimdeki Yeri ve Gerekliliği

Tarımsal üretim, dünya nüfusunun hızla artmasıyla beraber, gıda güvenliği ve sürdürülebilir kalkınma açısından kritik bir önem taşımaktadır. Tarım sektöründe karşılaşılan en büyük sorunlardan biri, tarımsal ürünlerin çeşitli zararlı organizmalar tarafından zarar görmesidir. Böcekler, yabancı otlar, mantar hastalıkları ve diğer zararlılar, ürün kaybına neden olarak hem ekonomik kayıplara yol açmakta hem de gıda arzını tehdit etmektedir. İşte bu noktada pestisitler, modern tarımın vazgeçilmez bir aracı olarak devreye girmektedir.

Pestisitler, tarım ürünlerini zararlılardan koruyarak verimi artırmakta ve ürün kalitesini korumaktadır. Bu kimyasallar, tarımın her aşamasında kullanılarak hasat öncesi ve sonrası kayıpları minimum düzeye indirmeyi hedefler. Örneğin, insektisitler böcekleri, herbisitler yabancı otları, fungusitler ise bitkilerde mantar kaynaklı hastalıkları kontrol altına alarak, ürünlerin verimli şekilde yetişmesine olanak tanır. Pestisitlerin kullanımının kontrol altına alınması durumunda, tarımsal üretimde önemli miktarda artış sağlandığı birçok bilimsel çalışmayla kanıtlanmıştır (Matthews, 2006: 47).

Bununla birlikte, pestisitlerin sadece ekonomik bir araç değil, aynı zamanda çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlama potansiyeli de bulunmaktadır (Akar vd., 2009). Özellikle gelişmiş ülkelerde, modern pestisitlerin formülasyonları ve kullanım yöntemleri, hedef dışı organizmalar üzerindeki etkileri minimize edecek şekilde tasarlanmaktadır (Kah vd., 2018). Bu, ekosistemin korunması açısından önemli bir gelişme olarak kabul edilmektedir. Ancak, bu kimyasalların bilinçsiz veya aşırı kullanımı hem çevresel toksisiteye hem de insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratabilecek risklere yol açabilmektedir (Mostafalou ve Abdollahi, 2013). Bu nedenle, pestisitlerin kullanımıyla ilgili olarak sürdürülebilir tarım tekniklerinin teşvik edilmesi ve yeni teknolojilerin uygulanması, bu dengeyi sağlamak açısından kritik öneme sahiptir (Pretty ve Bharucha, 2015).

Pestisitlerin tarımsal üretimdeki gerekliliği, birçok farklı faktörden kaynaklanmaktadır. Birincisi, gıda üretim zincirinde pestisit kullanımı sayesinde

ürün kaybının önlenmesi, dünya genelinde milyonlarca insanın gıda güvencesini sağlamakta rol oynamaktadır. İkincisi, tarım ürünlerinin ticarete uygun hale getirilmesi ve depolama sırasında bozulmaların engellenmesi açısından pestisitler vazgeçilmezdir. Üçüncüsü, pestisitlerin tarımda kullanılmasının alternatif maliyetleri, yani pestisit kullanımının tamamen ortadan kaldırılması durumunda ortaya çıkabilecek zararlılarla mücadelenin ekonomik yükü, oldukça yüksek olacaktır.

Özetlemek gerekirse, pestisitler modern tarımın bir parçası olarak hem verim artışına hem de ekonomik sürdürülebilirliğe katkıda bulunurken, çevresel etkileri minimize etmeye yönelik yeni teknolojilerle desteklenmektedir. Bununla birlikte, pestisitlerin bilinçli ve doğru kullanımı hem çevresel hem de insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle, bu alanda yapılan araştırmalar, pestisitlerin zararlarını minimize etmek ve verimliliklerini artırmak adına hayati bir rol oynamaktadır.

1.2 Pestisitlerin Tarımda Kullanımı ve Etkileri

Pestisitlerin tarımsal üretimde kullanımı, modern tarımın vazgeçilmez bir unsuru haline gelmiştir. Tarımsal zararlılarla mücadelede etkin çözümler sunarak, ürün kayıplarının azaltılmasına ve gıda üretiminin sürdürülebilirliğine katkı sağlamaktadır (Popp vd., 2018: 75). Pestisitler, özellikle yoğun tarım uygulamalarında verimliliği artırmak amacıyla tercih edilmektedir. Bununla birlikte, pestisit kullanımının uzun vadeli etkileri hem ekolojik sistemler hem de insan sağlığı açısından çeşitli riskler içermektedir (Aktar vd., 2009: 40).

Tarımda kullanılan pestisitler, bitki hastalıklarını kontrol altına alarak gıda güvenliğini sağlamaktadır. Ancak, pestisit kalıntılarının toprağa, suya ve atmosfere yayılması, ekosistem üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır (Van der Werf, 1996: 22). Özellikle su kaynaklarına karışan pestisitler, sucul canlılar üzerinde toksik etkilere yol açarak biyoçeşitliliği tehdit etmektedir (Carvalho, 2017: 89). Aynı zamanda, pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki etkileri de önemli bir araştırma konusu olup, pestisit maruziyetinin nörolojik hastalıklar, kanser ve hormonal bozukluklar gibi sağlık sorunlarıyla ilişkilendirildiği çeşitli çalışmalarla ortaya konulmuştur (Mostafalou ve Abdollahi, 2013: 12).

Pestisit kullanımının optimize edilmesi ve çevresel etkilerinin minimize edilmesi için sürdürülebilir tarım uygulamaları, biyolojik mücadele yöntemleri ve entegre zararlı yönetimi (IPM) stratejileri ön plana çıkmaktadır (Ehler, 2006: 55). Ayrıca, organik tarım uygulamalarının yaygınlaştırılması ve biyoteknolojik gelişmelerin pestisit ihtiyacını azaltıcı yönde kullanılması, tarımsal üretimde daha güvenli ve sürdürülebilir bir yol sunmaktadır (Altieri, 1999: 102).

1.3 Pestisitlerin Çevresel ve Biyolojik Sistemlerde Yarattığı Olumsuz Etkiler

Pestisitler, tarımsal üretimde zararlılarla mücadele için kullanılan etkili kimyasallar olmalarına rağmen, yanlış ve aşırı kullanım durumlarında çevresel ve biyolojik sistemler üzerinde ciddi olumsuz etkiler yaratmaktadır. Bu kimyasallar, sadece hedef alınan zararlı organizmaları değil, aynı zamanda hedef dışı canlıları da etkileyerek ekosistemde bozulmalara yol açabilir. Pestisitlerin çevreye yayılımı, hava, su ve toprak yoluyla gerçekleşirken, bu yayılım genellikle kontrolsüz bir şekilde gerçekleşir ve geri dönüşü olmayan zararlara neden olabilir (Aktar vd., 2009).

Pestisitlerin en dikkat çekici çevresel etkilerinden biri su kaynaklarının kirlenmesidir. Pestisitlerin büyük bir kısmı tarım arazilerinde kullanılan sulama sistemleriyle yeraltı ve yüzey sularına karışmaktadır. Bu durum, içme suyu kaynaklarında pestisit kalıntılarının birikmesine yol açarak hem insan sağlığı hem de sucul ekosistemler için tehlike arz eder. Örneğin, akarsulara ve göllere taşınan pestisitler, balık ve diğer su canlılarının yaşam döngülerini olumsuz etkileyebilir. Pestisitlerin toksik etkileri, özellikle balıklar üzerinde büyük bir risk oluşturur ve bazı durumlarda türlerin popülasyonlarını tehdit edebilir. Araştırmalar, pestisitlerin sucul ekosistemlerdeki biyolojik çeşitliliği azalttığını ve bu durumun ekosistemde zincirleme bozulmalara yol açtığını göstermektedir (Carson, 1962: 58).

Toprak kirliliği, pestisitlerin çevresel etkilerinden bir diğer önemli boyuttur. Pestisitler, uygulandıkları toprakta birikerek toprak mikroorganizmalarının dengesini bozabilir ve toprak verimliliğini olumsuz etkileyebilir. Özellikle kalıcı pestisitler, toprakta uzun yıllar boyunca varlıklarını sürdürebilir ve bu durum, tarım alanlarının gelecekteki kullanımını tehlikeye atar. Pestisit kalıntıları, topraktaki faydalı mikroorganizmaların ölmesine veya aktivitelerinin azalmasına neden olarak, doğal

döngülerin aksamasına yol açar. Bunun sonucunda, organik madde dönüşümü ve bitki büyümesini destekleyen biyokimyasal süreçler zarar görebilir.

Pestisitlerin biyolojik sistemler üzerindeki etkileri sadece çevreyle sınırlı değildir; bu kimyasallar aynı zamanda hedef dışı organizmalar için de zararlı olabilir. Örneğin, arılar gibi polinatörler pestisitlere karşı son derece hassastır. Arılar, tarımda bitki çoğalması için kritik bir öneme sahiptir ve pestisitler nedeniyle arı kolonilerinde yaşanan kayıplar hem tarımsal verimlilik hem de biyolojik çeşitlilik üzerinde olumsuz etkiler yaratır. Ek olarak, kuşlar ve memeliler gibi diğer vahşi yaşam türleri de pestisitlerin yan etkilerinden etkilenmektedir. Pestisitlerin vücutta birikmesi, bu canlılarda üreme problemlerine, bağışıklık sistemi zayıflığına ve ölümcül toksik etkilere neden olabilir.

Pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki etkileri ise özellikle kalıntıların gıda zincirine karışmasıyla ortaya çıkar. Gıda ürünlerinde bulunan pestisit kalıntıları, uzun vadede kansere, hormonal bozukluklara, sinir sistemi hasarına ve diğer ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde, pestisitlerin yanlış ve bilinçsiz kullanımı, çiftçilerin sağlıklarını doğrudan tehdit etmektedir. Solunum yoluyla, deri temasıyla ya da sindirim yoluyla alınan pestisitler, akut ya da kronik toksik etkilere neden olabilir.

Özetlemek gerekirse, pestisitlerin çevresel ve biyolojik sistemler üzerindeki olumsuz etkileri, bu kimyasalların kullanımının kontrol altına alınmasını ve daha sürdürülebilir tarım tekniklerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Pestisitlerin kontrollü ve bilinçli kullanımı çevrenin korunması ile insan sağlığı açısından kritik öneme sahiptir. Bu bağlamda, pestisitlerin çevresel etkilerini minimize etmek için ileri teknolojilere dayalı yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

1.4 Pestisit Kalıntılarının Düşük Miktarlarda Bile İnsan Sağlığı ve Ekosistem Üzerindeki Riskleri

Pestisit kalıntılarının düşük miktarlarda bulunması hem insan sağlığı hem de ekosistemler için önemli riskler taşımaktadır. Bu maddeler, doğrudan tüketim yoluyla ya da çevresel yollarla canlılara ulaşarak kısa ve uzun vadeli etkiler

yaratabilir. Pestisitlerin düşük konsantrasyonlarda bile zararlı etkiler göstermesi, bu kimyasalların analiz ve izleme süreçlerinde daha hassas yöntemlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Pestisitlerin insan sağığı üzerindeki etkileri, genellikle birikim (biyolojik birikim) ve uzun süreli maruziyet sonucunda ortaya çıkar. Pestisit kalıntıları, özellikle gıda maddeleri aracılığıyla insan vücuduna girer. Taze sebze ve meyveler, pestisit kalıntılarının en yaygın kaynaklarından biridir. Maruziyet sonucunda pestisitlerin vücutta birikmesi, kronik toksik etkilerle sonuçlanabilir. Organofosfatlar ve karbamatlar gibi bazı pestisit grupları, sinir sistemine zarar vererek nörolojik hastalıklara yol açabilir. Bunun yanı sıra, pestisitler hormonal sistem üzerinde bozukluklara neden olabilir. Özellikle endokrin bozucular kategorisine giren pestisitler, üreme problemleri ve kanser gibi ciddi sağık sorunlarıyla ilişkilendirilmektedir (Colborn vd., 1996: 110).

Pestisitlerin düşük miktarlarda bile çevreye yayılması, ekosistemlerin işleyişinde büyük çaplı bozulmalara yol açabilir. Toprağı, suya ve havaya karışan pestisit kalıntıları, hedef dışı organizmaları etkileyerek ekolojik dengeyi tehdit eder. Örneğın, pestisitler toprakta yaşayan mikroorganizmaların aktivitelerini azaltarak toprak verimliliğini düşürebilir. Toprak mikroorganizmaları, organik maddelerin dönüşümünde ve bitki büyümesi için gerekli besinlerin sağılanması da kritik bir rol oynar. Bu süreçlerin aksaması, tarımsal üretimde dolaylı kayıplara neden olabilir.

Su ekosistemlerinde ise pestisit kalıntılarının birikimi, sucul canlıların yaşam döngüsünü olumsuz etkiler. Balıklar, amfibiler ve diğır sucul organizmalar, pestisitlere karşı hassas bir yapıya sahiptir. Özellikle pestisitlerin toksik etkileri, bu canlıların üreme kapasitelerinde azalma ve popölasyonlarında kayıplar ile sonuçlanabilir. Ayrıca, pestisitler besin zinciri boyunca birikim yaparak biyomagnifikasyon etkisi yaratır. Örneğın, pestisit kalıntıları planktonlardan balıklara, oradan da üst düzey avcılara (kuşlar, insanlar vb.) taşınır ve bu canlılarda daha yüksek toksisite seviyelerine ulaşır. Bu durum, besin zincirinin tüm seviyelerinde büyük bir tehdit oluşturur (Carvalho, 2017).

Polinatörler üzerindeki pestisit etkileri, tarımsal üretim ve biyolojik çeşitlilik için başka bir önemli risktir. Arılar gibi polinatörler, bitki döllenmesinde hayati bir role sahiptir. Pestisitlere maruz kalan arılar, davranışsal ve fizyolojik sorunlar yaşayarak kolonilerinde kayıplara neden olabilir (Gill vd., 2012; Perry vd., 2015). Bu durum, yalnızca biyolojik çeşitliliği değil, aynı zamanda tarımsal üretim verimliliğini de ciddi şekilde etkiler.

Düşük konsantrasyonlardaki pestisit kalıntılarının riskleri, ekosistemlerdeki türlerin yok olması ve ekolojik dengenin bozulması gibi uzun vadeli sonuçlara yol açabilir. Pestisitlerin biyolojik birikim özelliği, özellikle üst düzey tüketiciler için ciddi bir tehdit oluşturur. Örneğin, tarım arazilerinden sızan pestisitlerin sulak alanlara ulaşması, buralarda yaşayan kuş türlerinin sağlığını ve üreme kapasitelerini olumsuz etkileyebilir. Bu tür etkiler, biyolojik çeşitliliğin azalmasına ve bazı türlerin neslinin tükenmesine kadar varan sonuçlar doğurabilir (Sánchez-Bayo, F., ve Goulson, D., 2015).

Pestisitlerin düşük miktarlarda bile insan sağlığı ve ekosistemler üzerindeki riskleri küçümsenemez. Bu nedenle, pestisit kullanımını düzenleyen yasalar ve yönetmelikler daha sıkı hale getirilmeli, daha az toksik ve çevre dostu alternatiflerin geliştirilmesi teşvik edilmelidir. Ayrıca, pestisit kalıntılarının tespiti için daha hassas analiz teknikleri geliştirilerek, bu kimyasalların çevreye yayılımı daha etkin bir şekilde izlenmelidir.

1.5 Pestisitlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Pestisitler, tarımsal üretimde verimliliği artırmak, ürün kayıplarını en aza indirmek ve zararlı organizmaları kontrol altına almak amacıyla kullanılan kimyasal veya biyolojik bileşenlerdir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), pestisitleri, zararlı organizmaları yok etmek, engellemek veya kontrol etmek amacıyla kullanılan her türlü madde olarak tanımlamaktadır (WHO, 2019: 45). Genel anlamda, pestisitler yalnızca tarımsal üretimde değil, aynı zamanda halk sağlığı uygulamalarında, endüstriyel alanlarda ve ev içi kullanımda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Matthews, 2018: 112).

Pestisitler, içeriklerine ve etkili oldukları hedef organizmalara göre çeşitli kategorilere ayrılmaktadır. Genel olarak pestisitler dört temel grupta incelenmektedir: insektisitler, herbisitler, fungusitler ve rodentisitler (Tomlin, 2020: 78).

I. İnsektisitler: İnsektisitler, böceklerin kontrol altına alınması için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Böceklerin sinir sistemlerini hedef alan organofosfatlar ve karbamatlar, hücresel solunum mekanizmasını bozan piretroidler ve büyüme düzenleyicileri içeren hormon bazlı bileşikler insektisitlerin ana bileşenleri arasında yer almaktadır (Casida ve Durkin, 2017: 89). Bu tür pestisitler, özellikle tarımsal ürünlerde zararlılara karşı etkili olup, birçok ülkede yaygın olarak kullanılmaktadır (Ware ve Whitacre, 2017: 134).

II. Herbisitler: Herbisitler, istenmeyen yabancı otları kontrol etmek amacıyla kullanılan pestisitlerdir. Seçici ve sistemik etki mekanizmalarına sahip olan bu bileşikler, bitkilerin fotosentez mekanizmasını, hücre bölünmesini veya amino asit sentezini bozarak etki göstermektedir (Ross ve Lembi, 2018: 56). En yaygın kullanılan herbisit türleri arasında glifosat ve 2,4-D bulunmaktadır (Duke ve Powles, 2019: 102).

III.Fungisitler: Fungisitler, tarımsal üretimde mantar hastalıklarını önlemek veya tedavi etmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Bu pestisitler, mantar hücre zarlarını bozarak veya spor oluşumunu engelleyerek etki etmektedir. Fungisitler, koruyucu ve tedavi edici olmak üzere iki temel gruba ayrılmaktadır (Hewitt, 2021: 69). Bakır bazlı fungusitler ve sistemik etkiye sahip triazol grubu bileşikler, yaygın olarak kullanılan fungusitler arasında yer almaktadır (Agrios, 2019: 87).

IV.Rodentisitler: Rodentisitler, kemirgenleri kontrol altına almak için kullanılan pestisitlerdir. Bu bileşikler, genellikle antikoagülan özellik göstererek kanın pıhtılaşmasını engelleyerek ölümcül etki göstermektedir (Meehan, 2016: 48). Bu tür pestisitler, özellikle gıda depoları, tarım alanları ve şehir içi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Buckle ve Smith, 2020: 99).

1.5.1 Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitlerin sınıflandırılması yalnızca hedef organizmalar temelinde değil, aynı zamanda kimyasal yapıları, etki mekanizmaları ve uygulama yöntemlerine göre de yapılmaktadır. Örneğin, organofosfatlar, piretroidler ve neonicotinoidler gibi sınıflamalar, pestisitlerin kimyasal bileşenlerine göre yapılan ayrımları ifade etmektedir (Matsumura, 2019: 115). Bununla birlikte, pestisitlerin çevresel etkileri ve insan sağlığı üzerindeki riskleri, kullanım şekilleri ve kalıcılık özelliklerine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Dolayısıyla, pestisit kullanımında etkinlik ve güvenlik dengesinin sağlanması büyük önem arz etmektedir (Pimentel, 2021: 130).

Pestisitler, tarımsal üretimde zararlı organizmalarla mücadelede yaygın olarak kullanılan kimyasal maddelerdir. Ancak, bu maddelerin çevresel ve biyolojik sistemler üzerindeki olumsuz etkileri, sınıflandırılmalarının ve analiz yöntemlerinin önemini artırmaktadır. Pestisitler, çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir:

1.5.1.1 Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Pestisitler, kimyasal yapılarına göre farklı gruplara ayrılırlar. Bu sınıflandırma, pestisitlerin toksikolojik özellikleri, çevresel davranışları ve analiz yöntemleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Başlıca kimyasal gruplar şunlardır:

Organoklorlu pestisitler: DDT, lindan ve klordan gibi bileşikler içerir. Kalıcılıkları yüksek ve biyolojik birikim potansiyelleri nedeniyle birçok ülkede yasaklanmıştır (Ware ve Whitacre, 2004: 112).

Organofosforlu pestisitler: Malathion, klorpirifos ve diazinon gibi bileşikler içerir. Sinir sistemi üzerinde toksik etkileri vardır ve akut zehirlenmelere neden olabilirler (Ecobichon, 2001: 245).

Karbamatlı pestisitler: Karbaril, aldikarb ve metomil gibi bileşikler içerir. Organofosforlu pestisitlere benzer şekilde sinir sistemi üzerinde etkilidirler (Krieger, 2010: 876).

Piretroidler: Permetrin, sipermetrin ve deltametrin gibi sentetik bileşikler içerir. İnsektisit olarak yaygın olarak kullanılırlar ve sinir sistemi üzerinde etkilidirler (Casida ve Quistad, 1995: 312).

Herbisitler: Glifosat, atrazin ve 2,4-D gibi bileşikler içerir. Bitki büyümesini engelleyerek yabancı otlarla mücadelede kullanılırlar (Senseman, 2007: 189).

Fungusitler: Mancozeb, klorotalonil ve propikonazol gibi bileşikler içerir. Mantar hastalıklarıyla mücadelede kullanılırlar (Lyr, 1995: 223).

1.5.1.2 Etki ettikleri zararlı türüne göre sınıflandırma

Pestisitler, hedef organizmalara göre sınıflandırılmaları:

- **İnsektisitler:** Böcekleri hedef alan pestisitlerdir.
- **Herbisitler:** Yabancı otları hedef alan pestisitlerdir.
- **Fungusitler:** Mantarları hedef alan pestisitlerdir.
- **Akarisitler:** Akar ve örümcekleri hedef alan pestisitlerdir.
- **Nematisitler:** Nematodları hedef alan pestisitlerdir.
- **Rodentisitler:** Kemirgenleri hedef alan pestisitlerdir.

1.5.1.3 Fiziksel ve kullanım özelliklerine göre sınıflandırma

Pestisitler, fiziksel ve kullanım özelliklerine göre de sınıflandırılabilirler:

• **Suda çözünürlük:** Pestisitlerin suda çözünürlüğü, çevresel hareketliliklerini ve yer altı sularına karışma potansiyellerini etkiler.

• **Uçuculuk:** Pestisitlerin uçuculuğu, atmosferdeki dağılımlarını ve solunum yoluyla maruz kalma risklerini etkiler.

• **Formülasyon:** Pestisitler, farklı formülasyonlarda (sıvı, toz, granül vb.) bulunabilirler. Formülasyon, uygulama yöntemini ve çevresel davranışını etkiler.

• **Uygulama yöntemi:** Pestisitler, farklı uygulama yöntemleriyle (püskürtme, serpme, tohum ilaçlaması vb.) kullanılabilirler. Uygulama yöntemi, hedef organizmaya ulaşımını ve çevresel maruziyeti etkiler.

Bu sınıflandırmalar, pestisitlerin çevresel ve biyolojik sistemler üzerindeki etkilerini anlamak ve analiz yöntemlerini geliştirmek için önemlidir.

1.6 Pestisitlerin Çevresel ve Toksik Etkileri

Pestisitlerin tarımsal üretimdeki vazgeçilmez rolüne rağmen, bu kimyasalların çevresel ve toksik etkileri, insan sağlığı ve ekosistemler için ciddi endişeler yaratmaktadır. Pestisitlerin yaygın kullanımı, toprak, su ve hava gibi çevresel ortamlarda kalıcı kirliliğe yol açabilir ve hedef dışı organizmalar üzerinde zararlı etkilere neden olabilir.

1.6.1 Çevresel etkiler

Pestisitlerin çevresel etkilerini ele aldığımızda bu etkiler, toprak kirliliği, su kirliliği, hava kirliliği ve biyoçeşitlilik üzerindeki etkiler olarak değerlendirilebilir.

Toprak Kirliliği:

Pestisitler, toprakta birikerek toprak mikroorganizmalarının çeşitliliğini ve aktivitesini azaltabilir, toprak verimliliğini olumsuz etkileyebilir ve besin döngülerini bozabilir (Gavrilescu vd., 2015: 147). Bazı pestisitler, toprakta uzun süre kalıcı olabilir ve yeraltı sularına sızarak su kaynaklarını kirletebilir.

Su Kirliliği:

Pestisitler, yağmur suları ve yüzey akışıyla nehirlerle, göllere ve denizlere taşınarak sucul ekosistemleri kirletebilir (Walker vd., 2012: 212).

Sucul organizmalar, pestisitlere maruz kaldıklarında üreme sorunları, gelişimsel bozukluklar ve ölüm gibi olumsuz etkiler yaşayabilirler.

Hava kirliliği:

Pestisitlerin püskürtülmesi sırasında bir kısmı havaya karışarak atmosferde yayılabilir ve solunum yoluyla insanlara ve hayvanlara zarar verebilir (Mostafalou ve Abdollahi, 2017: 96).

Uçucu pestisitler, atmosferde uzun mesafelere taşınarak küresel kirliliğe katkıda bulunabilirler.

Biyoçeşitlilik üzerindeki etkiler:

Pestisitler, hedef dışı organizmalar üzerinde toksik etkilere neden olarak biyoçeşitliliği azaltabilirler.

Arılar, kelebekler ve diğer tozlayıcılar, pestisitlere maruz kaldıklarında popülasyonlarında azalma yaşayabilirler, bu da bitki üremesi ve ekosistem dengesi için ciddi sonuçlar doğurabilir.

1.6.2 Toksik etkiler

Pestisitlerin toksik etkilerini ise insanlar ve hayvanlar üzerinde etkileri ile değerlendirilebilir.

İnsan sağlığı üzerindeki etkiler:

Pestisitlere maruz kalma, akut zehirlenmelerden kronik hastalıklara kadar çeşitli sağlık sorunlarına yol açabilir.

Organofosforlu ve karbamatlı pestisitler, sinir sistemi üzerinde toksik etkilere neden olabilirler.

Bazı pestisitler, kanser, üreme sorunları ve hormonal bozukluklar gibi uzun vadeli sağlık sorunlarıyla ilişkilendirilmiştir (Craddock vd., 2001: 345).

Hayvanlar üzerindeki etkiler:

Pestisitler, hayvanlarda üreme sorunları, gelişimsel bozukluklar, sinir sistemi hasarı ve ölüm gibi toksik etkilere neden olabilirler.

Sucul hayvanlar, özellikle balıklar ve amfibiler, pestisitlere karşı hassastırlar.

Kuşlar, memeliler ve diğer yaban hayatı türleri, pestisitlere maruz kaldıklarında popülasyonlarında azalma yaşayabilirler.

1.7 Nanoteknolojinin genel tanımı ve önemi

Nanoteknoloji, malzemelerin ve cihazların nanometre ölçeğinde tasarımı, üretimi ve uygulaması ile ilgili bir bilim dalıdır. Nanometre ölçeği, bir metrenin milyarda biri olan 1 nm (nanometre) kadar küçük bir ölçektir. Bu ölçek, atomların ve moleküllerin düzeyine oldukça yakındır ve bu nedenle nanoteknoloji, bu küçük ölçekteki madde ve enerji etkileşimlerinin incelenmesini içerir. Nanoteknoloji, genellikle materyallerin, cihazların ve sistemlerin özelliklerini atomik veya moleküler düzeyde değiştirmeyi amaçlar. Bu değişiklikler, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilir (Sze, 2017: 134).

Nanoteknolojinin önemi, özellikle bilim ve mühendislik alanlarında çok sayıda yeniliğe kapı aralamasıyla ortaya çıkmaktadır. Bu teknolojiler, daha verimli enerji sistemlerinden daha dayanıklı materyallere, hedefe yönelik ilaç tedavisi uygulamalarına kadar birçok alanda devrim yaratmaktadır. Nanoteknoloji sayesinde, malzemelerin mikro yapıları atomik düzeyde optimize edilebilmekte ve bu sayede çok farklı endüstrilerde yeni ürünler geliştirilmesine olanak tanımaktadır. Özellikle ilaç endüstrisi, nanoteknolojinin sunduğu olanaklardan en çok yararlanan alanlardan biridir. Nanoparçacıklar, ilaçların vücutta belirli hedeflere yönlendirilmesini sağlamakta, bu sayede tedavi süreçlerini daha verimli hale getirmektedir (Alivisatos, 2004: 512).

Nanoteknoloji, aynı zamanda çevresel sorunlarla mücadelede de önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle çevre dostu ve sürdürülebilir üretim süreçleri için nanoteknolojinin olanakları araştırılmaktadır. Nanomalzemeler, kirleticilerin temizlenmesinde, su arıtma sistemlerinde ve atık yönetimi alanlarında kullanılabilir. Ayrıca, tarım sektöründe pestisitlerin etkinliğini artırmak ve çevresel etkilerini azaltmak amacıyla nanoteknolojinin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Schmid, 2019: 27). Pestisitler, tarımda ürün verimliliğini artırmak için yaygın olarak kullanılan kimyasal maddelerdir; ancak çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri nedeniyle bu kimyasal maddelerin kullanımı dikkatle kontrol edilmelidir. Nanoteknoloji, pestisitlerin doğrudan hedeflenen bölgelere ulaştırılmasını sağlayarak hem etkinliği artırabilir hem de çevreye zararını minimize edebilir (Borm vd., 2006: 70).

Nanoteknolojinin bir diğer önemli uygulama alanı da gıda güvenliği ve gıda izleme sistemleridir. Gıda sektöründe, ürünlerin taze tutulmasını sağlamak, kirlenmeyi engellemek ve gıda kalitesini izlemek için nanoteknolojik çözümler geliştirilmiştir. Bu çözümler, gıda maddelerinin daha uzun süre dayanmasını sağlar ve aynı zamanda tüketicilerin sağlık açısından daha güvenli ürünler tüketmesine olanak tanır (Klein vd., 2011: 137).

Nanoteknolojinin sağlık alanındaki uygulamaları, özellikle biyomedikal alanında önemli ilerlemelere yol açmıştır. Nanopartiküller, kanser tedavisinde kullanılan

ilaçların doğrudan tümör bölgesine yönlendirilmesinde etkin bir rol oynamaktadır. Bu teknoloji sayesinde, tedavi edilen bölgeye daha az ilaç verilerek, yan etkiler en aza indirgenir ve tedavi daha etkili hale gelir (Mohan vd., 2015: 92). Ayrıca, nanoteknoloji, genetik mühendislik, hücre tedavisi ve biyosensör teknolojileri gibi alanlarda da geniş bir potansiyel sunmaktadır.

Nanoteknolojinin önemini daha iyi kavrayabilmek için, bu teknolojinin çok çeşitli sektörlerdeki etkilerini gözlemlemek gereklidir. Bu alanlarda yapılan araştırmalar, nanoteknolojinin gelecekte daha fazla endüstriyel uygulama bulacağını ve toplumsal faydayı artıracığını göstermektedir. Nanoteknoloji sadece endüstri ve bilimsel araştırmalar için değil, aynı zamanda çevre ve insan sağlığı için de kritik bir öneme sahiptir. Bu sebeple, nanoteknolojinin gelişimi, ulusal ve uluslararası düzeyde sürekli bir şekilde desteklenmeli ve düzenlenmelidir (Oberdörster vd., 2005: 131).

1.7.1 Nanoteknolojinin bilimsel ve teknolojik gelişimindeki yeri

Nanoteknoloji, son birkaç on yılda bilimsel ve teknolojik anlamda büyük bir ilerleme kaydetmiştir. Bu alandaki gelişmeler, çeşitli bilimsel keşifler ve teknolojik yeniliklerle paralel bir şekilde şekillenmiştir. Nanoteknolojinin kökenleri, daha önce mikroelektronikte yapılan çalışmalar ve maddeyi atomik düzeyde anlama çabalarına dayanmaktadır. Bu süreç, daha önce farklı disiplinlerde yapılan araştırmaların bir araya gelmesiyle hızlanmış ve bir çılgır açmıştır (Binnig ve Rohrer, 1982: 139).

Nanoteknolojinin temel taşları, özellikle 1980'li yıllarda atılmaya başlanmıştır. 1981'de IBM araştırmacıları Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile atomların yerini tespit edebilen ve manipüle edebilen bir cihaz geliştirdiler. Bu buluş, nanoteknolojinin temellerini atmış ve bilim dünyasında devrim yaratmıştır. STM, atomik düzeydeki yüzey yapılarının incelenmesi ve manipülasyonu konusunda bilim insanlarına büyük bir esneklik sağlamış, nanoteknolojinin bir alan olarak şekillenmesine olanak tanımıştır (Binnig ve Rohrer, 1982: 141). 1980'lerin sonlarından itibaren, nanoteknolojinin bilimsel gelişimi hızlanmış ve birçok bilimsel disiplinle birleşerek daha kapsamlı bir hale gelmiştir. Nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik gibi farklı alanlarda yapılan araştırmaların bir araya gelmesiyle evrilmiştir. Nanomalzemelerin ve

nanostürktürlerin fiziksel özellikleri, kimyasal reaktivitesi ve biyolojik etkileri üzerine yapılan çalışmalar, bu teknolojinin potansiyelini ortaya koymuştur. Bu süreç hem teorik hem de uygulamalı araştırmalarla şekillenmiş ve nanoteknolojinin bilinen birçok alanda kullanımı mümkün hale gelmiştir (Whitesides ve Grzybowski, 2002: 2401).

Nanoteknolojinin teknolojik gelişimindeki yeri de önemli bir kilometre taşıdır. Özellikle elektronik ve malzeme mühendisliği alanlarında nanoteknolojik buluşlar, devrim niteliğinde yeniliklere kapı aralamıştır. Nanoelektronik, daha küçük ve daha güçlü mikroçiplerin üretimini mümkün kılarken, nanomalzemeler, daha hafif, daha dayanıklı ve çevre dostu ürünlerin tasarımına olanak sağlamıştır. Elektronik cihazlar, iletişim sistemleri, tıbbi cihazlar, enerji depolama ve üretim sistemleri gibi birçok alanda nanoteknolojik yenilikler, işlevselliği ve verimliliği önemli ölçüde artırmıştır (Roco, 2003: 87).

Nanoteknolojinin teknolojik gelişiminde önemli bir diğer alan ise biyoteknolojidir. Nanoteknolojinin biyolojik sistemlere entegrasyonu, ilaç taşıma sistemlerinden genetik mühendisliğe kadar birçok biyomedikal uygulamayı mümkün kılmıştır. Nanoparçacıklar, ilaçların daha hedeflenmiş ve etkin bir şekilde vücutta dağılmasını sağlamakta, böylece tedavi süreçlerinde büyük avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, biyosensörler ve nanohastalık teşhis cihazları, tıbbın erken tanı ve tedavi aşamalarında önemli bir rol oynamaktadır (Liu vd., 2007: 262).

Nanoteknolojinin bilimsel ve teknolojik gelişimindeki yeri, disiplinler arası bir yaklaşımın ürünü olarak şekillenmiştir. Hem teorik hem de uygulamalı bilimlerdeki gelişmeler, nanoteknolojinin her geçen gün daha geniş bir kullanım alanı bulmasını sağlamıştır. Bu alanın gelecekteki gelişimi, birçok farklı sektördeki yenilikleri etkilemeye devam edecektir.

1.7.2 Nanopartiküllerin disiplinler arası kullanımı: kimya, biyoloji, elektronik ve çevre bilimleri

Nanopartiküller, farklı bilimsel disiplinler arasında çok çeşitli uygulama alanları bulan ve büyük bir potansiyele sahip olan malzemelerdir. Kimya, biyoloji, elektronik ve çevre bilimleri gibi farklı alanlarda nanopartiküllerin kullanımı, nanoteknolojinin

multidisipliner yapısını ve bu alandaki yenilikçi çözümleri gözler önüne sermektedir. Bu bölümler, nanopartiküllerin potansiyelini daha iyi anlayabilmek için, her bir disiplinin kullanım alanlarını ele alacaktır.

Nanopartiküller, kimya alanında özellikle katalizörler olarak büyük bir öneme sahiptir. Nanoparçacıkların yüksek yüzey alanı, onları kimyasal reaksiyonlar için mükemmel katalizörler yapar. Bu özellik, nanoteknolojinin endüstriyel kimya alanındaki verimliliğini artırmak ve daha çevre dostu süreçler geliştirmek için önemli bir fırsat sunmaktadır. Örneğin, nanometre ölçeğinde tasarlanmış katalizörler, daha düşük sıcaklık ve basınçlarda bile yüksek etkinlik göstererek, enerji tasarrufu sağlar ve reaktörlerin ömrünü uzatır (Corma, 2004: 112). Ayrıca, nanoparçacıklar, organik bileşiklerin sentezinde ve kimyasal reaksiyonların hızlandırılmasında da etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

Bunun yanında, nanoteknoloji, malzeme kimyası alanında da devrim yaratmıştır. Nanopartiküller, daha hafif ve dayanıklı malzemeler üretmek için kullanılmakta, böylece her türlü malzeme mühendisliği uygulaması için büyük bir potansiyel sunmaktadır. Özellikle, polimerlerin güçlendirilmesinde ve yeni nesil malzemelerin üretiminde nanopartiküllerin kullanımı, kimyasal mühendislik alanında önemli bir ilerleme kaydetmiştir (Kumar ve Banerjee, 2013: 39).

Nanopartiküllerin biyoloji ve tıpta kullanımı, genellikle ilaç taşıma, gen tedavisi, biyosensörler ve tıbbi teşhis alanlarında yoğunlaşmaktadır. Nanopartiküller, ilaçların daha hedeflenmiş ve kontrollü bir şekilde vücutta taşınmasını sağlar. Örneğin, kanser tedavisinde kullanılan nanopartiküller, ilaçları doğrudan tümör bölgesine yönlendirebilir ve sağlıklı hücrelere zarar vermeden tedavi edici etkilerini gösterir (Liu vd., 2007: 262). Bu özellik, tedavi sırasında ilaçların yan etkilerinin azaltılmasına ve tedavi etkinliğinin artırılmasına olanak tanımaktadır.

Biyosensörler, nanopartiküllerin biyolojik sistemlere entegrasyonu sayesinde gelişmiştir. Nanoparçacıklar, biyolojik işaretleri algılamak ve izlemek için kullanıldığında, erken tanı ve hızlı hastalık teşhisleri sağlanabilir. Örneğin, kanser hücrelerinin veya enfeksiyonların izlenmesi amacıyla kullanılan nanomalzemeler, bu hastalıkların teşhis edilmesinde daha hassas ve güvenilir sonuçlar sunar (Liu ve vd.,

2011: 553). Ayrıca, genetik mühendislik ve biyoteknolojik uygulamalar için nanopartiküllerin kullanımı, biyolojik sistemlerle etkileşime giren ve tedavi edici özellikler taşıyan biyolojik ajanların geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Nanoteknolojinin elektronik alanındaki kullanımı, özellikle nanoelektronik gelişimiyle büyük bir hız kazanmıştır. Nanopartiküller, daha küçük ve daha güçlü elektronik bileşenlerin tasarımını mümkün kılarak, bilgi işlem ve depolama teknolojilerinde devrim yaratmaktadır. Nanoelektronik, geleneksel mikroelettronik cihazların ötesine geçerek, daha verimli ve hızlı sistemlerin geliştirilmesine olanak sağlar. Nanopartiküller, özellikle yarı iletken ve iletken malzemelerin üretiminde, daha düşük enerji tüketimi ve daha yüksek performans sağlar (Roco, 2003: 87).

Bununla birlikte, nanopartiküller, esnek ve şeffaf elektronik cihazların üretimi için de kullanılır. Esnek ekranlar, giyilebilir teknolojiler ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) gibi yenilikçi ürünler, nanopartiküllerin katkısıyla mümkün olmuştur. Bu cihazlar, kullanıcı dostu, hafif ve dayanıklı ürünler sunmakta ve aynı zamanda enerji verimliliğini artırmaktadır (Morris, 2007: 120).

Nanoteknoloji, çevre bilimlerinde özellikle kirleticilerin temizlenmesi ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesinde büyük bir rol oynamaktadır. Nanopartiküller, su arıtma sistemlerinde, kirleticilerin ayrılması ve temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin, manyetik nanoparçacıklar, suya karışmış kirletici maddeleri çekmek ve uzaklaştırmak için etkin bir şekilde kullanılabilir. Bu tür uygulamalar, su kaynaklarını temiz tutmanın yanı sıra, daha verimli arıtma sistemlerinin geliştirilmesine de olanak tanımaktadır (Torney vd., 2007: 136). Ayrıca, nanopartiküller, hava kirliliği ile mücadelede ve atık yönetiminde de kullanılmaktadır.

Çevresel açıdan en dikkat çeken kullanım alanlarından biri, pestisitlerin daha verimli ve hedefe yönelik şekilde kullanılmasını sağlamaktır. Nanoteknolojinin bu alandaki kullanımı, pestisitlerin doğrudan hedef bölgelere taşınmasını ve çevreye olan etkilerinin azaltılmasını sağlar. Bu, tarımda çevre dostu ve sürdürülebilir yöntemlerin geliştirilmesine katkı sağlar (Borm vd., 2006: 70).

1.7.3 Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (boyut, yüzey alanı, reaktivite)

Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, onların birçok alandaki potansiyelini belirleyen temel faktörlerdir. Bu özellikler, özellikle boyutları, yüzey alanları ve kimyasal reaktivite gibi unsurlar, nanopartiküllerin çeşitli biyolojik ve çevresel etkileşimlerde nasıl davrandığını anlamamıza yardımcı olur. Bu bölümde, nanopartiküllerin bu temel özellikleri ele alınacak ve bunların pestisit uygulamalarıyla olan ilişkisi incelenecektir.

Nanopartiküllerin boyutu, bu materyallerin temel fiziksel özelliklerinden biridir ve genellikle 1 ile 100 nm arasında değişir. Boyut, nanopartiküllerin davranışlarını, etkileşimlerini ve biyolojik etkilerini doğrudan etkileyen en önemli faktördür. Nano ölçekteki materyaller, makro ölçekteki maddelere göre farklı özellikler gösterir. Özellikle, nanopartiküllerin küçük boyutları, onları daha yüksek bir yüzey alanına ve daha büyük bir reaktiviteye sahip kılar. Bu nedenle, nanopartiküllerin boyutu, onların biyolojik sistemlerde, çevresel süreçlerde ve kimyasal reaksiyonlarda nasıl etki gösterdiğini belirler (Buzea vd., 2007: 163).

Pestisitlerin etkili bir şekilde taşınması ve hedef bölgelere doğru yönlendirilmesi, nanopartiküllerin boyutuyla doğrudan ilişkilidir. Küçük boyutlu nanopartiküller, daha kolay dağılır ve hedef alanlarına ulaşır. Bunun yanı sıra, bu küçük boyutlar, pestisitlerin daha hızlı çözünmesini sağlar, böylece pestisitlerin etkisi daha verimli hale gelir (Sokolov vd., 2005: 532). Boyut küçüldükçe, nanopartiküllerin çevreyle etkileşimi ve toksisite potansiyeli de değişebilir; bu, çevresel risklerin yönetilmesi açısından önemlidir.

Nanopartiküllerin yüzey alanı, onların kimyasal etkileşim kapasitelerini doğrudan etkileyen bir diğer önemli özelliktir. Yüzey alanı ne kadar büyükse, nanopartiküllerin kimyasal reaksiyonlara katılma potansiyeli de o kadar artar. Nanopartiküllerin küçük boyutları ve büyük yüzey alanları, onları kimyasal ve biyolojik süreçlerde çok daha etkili kılar. Bu özellik, nanopartiküllerin katalizörler, biyosensörler, ilaç taşıma sistemleri ve pestisit taşıyıcıları olarak kullanımını mümkün kılar (Wang vd., 2009: 98).

Pestisitlerin etkili bir şekilde taşınabilmesi için nanopartiküllerin yüzey özelliklerinin optimize edilmesi gerekir. Yüzey alanı ne kadar büyükse, pestisitlerin bu yüzeylere bağlanma ve daha verimli salınım yapma kapasitesi de artar. Bu özellik, nanopartiküllerin pestisitlerin etkilerini artırarak, çevreye zararı azaltma potansiyelini güçlendirir. Örneğin, nanopartiküller, pestisitleri kapsayarak, onları daha uzun süre aktif tutabilir ve kontrollü bir şekilde hedef bölgelere salınımlarını sağlar (Zhang vd., 2011: 205).

Nanopartiküllerin yüksek kimyasal reaktivitesi, onları birçok uygulama için faydalı hale getiren bir başka önemli özelliktir. Yüksek yüzey alanı, nanopartiküllerin daha fazla kimyasal bağ kurmasına ve bu bağları daha hızlı kurmasına olanak tanır. Bu özellik, nanopartiküllerin biyolojik sistemlerle etkileşime girmesini, toksikolojik etkilerini anlamayı ve aynı zamanda pestisitlerin çevre dostu bir şekilde taşınmasını sağlar (Cheng vd., 2015: 470). Nanopartiküllerin yüzeyinde yer alan reaktif gruplar, pestisitlerin etkinliğini artırarak, bu bileşenlerin daha fazla hedeflenmesini sağlar.

Kimyasal reaktivite, nanopartiküllerin çevreyle etkileşimleri açısından da büyük önem taşır. Nanopartiküllerin yüksek reaktivitesi, onların su, toprak ve havada çözünürlüğünü etkileyebilir. Bu etkileşim, nanopartiküllerin çevrede nasıl hareket ettiğini ve bunların çevreye olan etkilerini anlamamıza yardımcı olur. Pestisitlerin çevreye salınması ve etkilerinin sınırlanması için nanopartiküllerin bu özelliği doğru bir şekilde yönetilmelidir. Nanopartiküller, çevresel faktörlere karşı daha dayanıklı hale getirilerek, pestisitlerin sadece hedef organizmalara etki etmesini sağlayabilir (Tian vd., 2013: 98).

Nanopartiküller, pestisitlerin daha etkili ve hedefe yönelik taşınmasında kritik bir rol oynamaktadır. Yüksek yüzey alanı ve kimyasal reaktivite, nanopartiküllerin pestisitleri taşıma kapasitesini artırır ve bunların kontrollü bir şekilde salınmasına olanak tanır. Bu, pestisitlerin çevreye ve ekosistemlere olan zararı azaltarak, daha güvenli bir tarım uygulaması sağlar (Singh vd., 2015: 74). Ayrıca, nanopartiküllerin bu özellikleri, pestisitlerin etkinliğini artırarak, daha düşük dozlarla daha fazla verim elde edilmesini sağlar.

Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, pestisitlerin etkili bir şekilde taşınması, salınımı ve biyolojik sistemlerle etkileşimi açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Bu avantajlar, çevre dostu tarım uygulamalarının geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır ve pestisitlerin daha sürdürülebilir bir şekilde kullanılmasına katkı sağlamaktadır.

1.7.4 Nanopartikül kaplama tekniklerinin önemi

Nanopartiküller, özellikle tarım ve çevre bilimleri gibi birçok alanda, verimliliklerini artırmak ve hedeflendirilmiş uygulamaları daha etkili hale getirmek için farklı kaplama teknikleriyle işlenmektedir. Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu ve kaplama işlemleri, onların biyolojik ve çevresel sistemlerle etkileşimlerini optimize etmeye yardımcı olur. Bu başlıkta, nanopartiküllerin kaplama tekniklerinin önemi ve pestisit uygulamaları üzerindeki etkileri ele alınacaktır.

Nanopartiküller, doğrudan pestisit taşıma ve salınımı sağlama gibi görevleri yerine getirmeden önce genellikle belirli kaplama işlemlerine tabi tutulurlar. Bu kaplama tekniklerinin temel amacı, nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek, biyolojik sistemlerle daha uyumlu hale getirmek ve çevre üzerindeki potansiyel zararlı etkilerini en aza indirmektir. Kplama, nanopartiküllerin çözünürlük, biyobozunurluk, toksisite ve hedefe yönelik etki gibi parametrelerini değiştirebilir (Kwon vd., 2013: 242).

Pestisit uygulamaları bağlamında, nanopartikül kaplama teknikleri, pestisitlerin daha kontrollü bir şekilde salınımını sağlayarak çevresel etkileri azaltabilir. Kplamalar, nanopartiküllerin yüzey özelliklerini değiştirerek, pestisitlerin çevredeki zararlı organizmalara etki etme biçimini de değiştirebilir. Bununla birlikte, pestisitlerin hedef alanlarına ulaşması için ideal salınım hızı ve sürekliliği sağlanmış olur.

Nanopartiküllerin kaplanması için kullanılan başlıca teknikler arasında polimerik kaplama, lipid kaplama, inorganik kaplama ve biyolojik kaplama bulunmaktadır. Her bir kaplama türü, nanopartiküllerin belirli kullanım alanlarına uyum sağlamasına olanak tanır.

Polimerik kaplama: Polimerler, nanopartikülleri çevreye karşı koruyan, stabiliteyi artıran ve salınım hızını kontrol eden en yaygın kullanılan kaplama malzemelerindendir. Polimerik kaplamalar, nanopartiküllerin çevreyle etkileşimini değiştirebilir ve pestisitlerin daha kontrollü bir şekilde salınımını sağlayabilir. Ayrıca, polimerler nanopartiküllerin biyobozunurluğunu artırarak, çevre dostu uygulamalara olanak tanır (Huang vd., 2008: 341).

Lipid kaplama: Lipid tabakaları, nanopartiküllerin biyolojik sistemlerle uyumlu hale gelmesine yardımcı olur. Lipid kaplamalar, özellikle biyolojik etkileşimlerde tercih edilen bir tekniktir çünkü lipidler, biyolojik membranlarla uyumlu olup, nanopartiküllerin hücrelere daha kolay giriş yapmasını sağlar. Pestisit taşıma sistemlerinde, lipid kaplamalar nanopartiküllerin bitki hücrelerine veya toprak mikroorganizmalarına daha etkili bir şekilde iletilmesini sağlar (Liu vd., 2009: 576).

Inorganik kaplama: İnorganik materyaller, nanopartiküllerin dayanıklılığını ve stabilitesini artırmak için kullanılır. İnorganik kaplamalar, nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini güçlendirerek, çevre koşullarına karşı daha dirençli hale getirir. Özellikle metaller veya metal oksitler kullanılarak yapılan kaplamalar, nanopartiküllerin pestisit taşıma kapasitesini artırır ve çevresel etkileri en aza indirir (Salata, 2004: 613).

Biyolojik kaplama: Biyolojik kaplama, nanopartiküllerin biyolojik organizmalarla etkileşimini optimize etmeyi amaçlayan bir tekniktir. Bu tür kaplamalar, nanopartiküllerin biyolojik sistemlerdeki biyoyumluluğunu artırabilir. Biyolojik kaplamalar kullanarak nanopartiküller, zararlı mikroorganizmalarla etkileşimi azaltabilir ve daha güvenli bir şekilde hedef alana taşınabilir. Ayrıca, biyolojik kaplamalar nanopartiküllerin doğada daha hızlı çözünmesini sağlar, bu da çevresel riskleri azaltır (Wang vd., 2010: 89).

Nanopartikül kaplama teknikleri, pestisitlerin çevreye ve hedef organizmalara daha kontrollü bir şekilde verilmesini sağlayarak, etkinliği artırabilir. Kaplamalar sayesinde pestisitler, yalnızca hedeflenen bölgelere salınabilir ve çevresel etki azalabilir. Ayrıca, nanopartiküllerin kaplanması, pestisitlerin çözünürlüklerini iyileştirebilir ve su, toprak veya hava gibi farklı ortamlarda daha etkin bir şekilde

dağılmalarını sağlar. Bu da pestisitlerin daha uzun süre aktif kalmalarını ve etkili bir şekilde hedefe ulaşmalarını mümkün kılar (Jiang vd., 2014: 743).

Kaplama tekniklerinin bir diğer avantajı da nanopartiküllerin biyolojik toksisitelerini azaltabilmesidir. Kaplamalar, nanopartiküllerin çevreye veya ekosistemdeki diğer canlılara zarar verme potansiyelini en aza indirebilir. Örneğin, bazı polimer kaplamalar, nanopartiküllerin daha düşük toksisiteye sahip olmasını sağlayarak, daha güvenli pestisit taşıma sistemleri oluşturulmasına olanak tanır (Puskar vd., 2013: 186).

Nanopartikül kaplama teknikleri, pestisitlerin daha verimli ve çevre dostu bir şekilde kullanılmasını sağlayarak, modern tarım uygulamalarının geleceğini şekillendirmektedir. Kaplama işlemleri, nanopartiküllerin çevresel etki alanlarını daraltabilir, biyolojik etkileşimlerini optimize edebilir ve hedeflenen alanlara etkili bir taşıma ve salınım gerçekleştirebilir. Bu nedenle, nanopartiküllerin kaplama teknikleri, pestisitlerin etkinliğini artıran, çevreyi koruyan ve sürdürülebilir tarım uygulamaları için hayati bir rol oynamaktadır.

1.7.5 Nanopartiküllerin özellikleri ve pestisitlerle etkileşimi

Pestisitlerin çevresel ve biyolojik sistemler üzerindeki etkilerinin giderek daha fazla dikkat çektiği günümüzde, bu kimyasalların düşük miktarlarda bile etkili bir şekilde tespit edilmesi hem insan sağlığını koruma hem de çevreyi koruma açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, nanopartiküller, pestisitlerin eser miktarlarda dahi tespit edilmesine olanak tanıyan yenilikçi ve etkili araçlar olarak öne çıkmaktadır. Araştırmanın temel amacı, nanopartiküller kullanarak pestisitlerin tayin limitlerini düşürmek ve bu sayede daha hassas ve güvenilir analiz yöntemleri geliştirmektir.

Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, bu materyallerin pestisit moleküllerini adsorbe edebilme kapasitesini artırmakta ve bu özellik, pestisitlerin analitik yöntemlerle tespit edilebilirliğini büyük ölçüde geliştirmektedir. Özellikle yüzey alanı ve reaktif yüzey kimyası bakımından zengin olan nanopartiküller, düşük konsantrasyonlardaki pestisitlerin bile çözeltiden ayrıştırılmasını mümkün kılar. Bu

sayede, pestisit kalıntılarının tespiti daha düşük tayin limitlerine çekilebilir ve analiz sonuçlarının doğruluğu artırılabilir.

Nanopartiküller, boyutları genellikle 1 ile 100 nanometre arasında olan, özel fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip malzemelerdir. Bu özellikler, nanopartiküllerin pek çok farklı uygulama alanında etkili olmasını sağlar. Nanoteknolojinin sunduğu olanaklarla, nanopartiküller yalnızca kimyasal özellikleri bakımından değil, aynı zamanda biyolojik sistemlerle etkileşimleri açısından da önemli bir potansiyel taşır. Bu bölümde, nanopartiküllerin genel özellikleri ve pestisitlerle olan etkileşimleri ele alınacaktır.

Nanopartiküller, özellikle yüzey alanlarının büyüklüğü, yüksek reaktivite ve özgül özellikleri ile dikkat çekerler. Yüzey alanının artması, nanopartiküllerin kimyasal reaksiyonlar ve biyolojik etkileşimler gibi süreçlerde çok daha etkili olmasını sağlar. Bu özellik, nanopartiküllerin büyük bir etkileşim yüzeyi sunarak, onları katalizörler, ilaç taşıma sistemleri, biyosensörler ve çeşitli endüstriyel uygulamalar için ideal hale getirmektedir (Eaton vd., 2009: 14). Ayrıca, nanopartiküllerin yüksek dağılma gücü, suyun ve diğer sıvıların içine kolayca çözünmelerine ve homojen şekilde dağılmalarına olanak tanır. Bu özellik, pestisitlerin hedef bölgelere doğrudan taşınması için oldukça uygundur.

Nanopartiküllerin biyobozunur olması, çevre dostu özellikler taşımalarına ve toksik etkilerinin minimize edilmesine yardımcı olur. Bu özellik, özellikle çevresel kirleticilerle mücadele eden teknolojilerde önemlidir (Liu vd., 2007: 271). Bunun yanı sıra, nanopartiküller, düşük ve kontrollü dozlarda etki göstererek, hem çevreye hem de ekosistemlere olan zararı azaltma potansiyeline sahiptir.

Pestisitler, tarımda zararlılarla mücadele etmek için yaygın olarak kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Ancak, pestisitlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri, bu kimyasalların etkinliğini artırma ihtiyacıyla birlikte daha fazla önem kazanmaktadır. Nanoteknoloji, pestisitlerin etkinliğini artırma ve çevresel etkilerini azaltma konusunda önemli bir çözüm sunmaktadır. Nanopartiküller, pestisitlerin taşıyıcıları olarak kullanılabilir ve bu sayede pestisitlerin hedef bölgelere daha

kontrollü bir şekilde ulaşmasını sağlayabilir. Nanopartiküller ile yapılacak pestisit uygulamaları, pestisitlerin daha verimli kullanılmasını ve daha düşük dozlarda etki göstermesini sağlar, bu da çevreye ve insan sağlığına zarar verme riskini azaltır (Goswami vd., 2008: 510).

Nanopartiküller, pestisitlerin biyolojik aktivitesini artırarak, onların daha hızlı ve etkili bir şekilde etki göstermelerini sağlar. Örneğin, nanopartiküller, pestisitlerin yüzeylerinde birikmesini engelleyerek, pestisitlerin etkili bir şekilde salınımını sağlayabilir. Bu salınımın kontrollü bir şekilde yapılması, pestisitlerin sadece hedef organizmalar üzerinde etkili olmasını sağlar ve çevredeki diğer canlılara zarar verme olasılığını azaltır (Vázquez vd., 2010: 225). Ayrıca, nanopartiküller, pestisitlerin biyolojik etkileşimlerini artırarak, pestisitlerin etki süresini uzatabilir ve etkinliklerini artırabilir.

Nanopartiküller ile yapılan pestisit uygulamaları ayrıca, pestisitlerin çevreye olan olumsuz etkilerini de azaltabilir. Özellikle, pestisitlerin su kaynaklarına karışarak çevreye zarar vermesi, ciddi bir endişe kaynağıdır. Ancak, nanopartiküller, pestisitlerin bu tür yayılmasını engelleyebilir ve böylece çevre dostu bir tarım yöntemi sunar. Bu özellik, özellikle pestisitlerin su yollarında yayılmasını önlemek için önemlidir (Zhang vd., 2011: 142). Ayrıca, nanopartiküller, toprakta kalıcılıklarını artırarak, pestisitlerin hedeflenen zararlılar üzerinde daha uzun süre etkili olmasını sağlar.

Nanopartiküller, farklı materyallerden yapılabilir ve bu materyallerin özellikleri, nanopartiküllerin pestisitlerle olan etkileşimlerini önemli ölçüde etkiler. Metal oksit nanopartikülleri, özellikle su arıtma ve pestisitlerin kontrollü salınımı için kullanılırken, karbon bazlı nanopartiküller, pestisitlerin daha stabil hale getirilmesine yardımcı olur (Khan vd., 2012: 455). Bunun yanı sıra, manyetik nanopartiküller, pestisitlerin hedeflere yönlendirilmesi ve taşınmasında etkili bir şekilde kullanılabilir. Manyetik alanlar sayesinde, pestisit içeren nanopartiküller, hedef bölgelere yönlendirilerek, daha verimli bir uygulama sağlar (Singh vd., 2015: 74).

Bir diğ er önemli nanoparçacık türü ise, polimerik nanopartiküllerdir. Bu tür nanopartiküller, pestisitlerin taşıyıcıları olarak kullanıldığında, pestisitlerin kontrollü salınımını sağlar ve bu sayede daha uzun süre etkin kalmasını sağlar. Polimerik nanopartiküller, pestisitlerin çevresel etkilere karşı daha dayanıklı olmasını sağlar ve daha verimli bir şekilde kullanılmasına olanak tanır (Kalia vd., 2014: 186).

1.7.6 Nanopartiküllerin pestisit tespitindeki rolü

Nanopartiküller, yüksek yüzey alanları ve güçlü bağlanma kapasiteleri sayesinde, çevresel kirleticilerin, özellikle pestisitlerin tespitinde son derece etkili araçlar haline gelmiştir. Nanoteknolojinin sunduğu olanaklar, pestisitlerin çevreye salınımını izlemek ve hızlı bir şekilde tespit etmek için yeni nesil sensörlerin geliştirilmesini mümkün kılmaktadır (Hassani vd., 2020: 95).

Nanopartiküllerin pestisit tespitindeki etkinliği, esas olarak yüksek özgül yüzey alanları, yüzey modifikasyonları ve kimyasal bağlanma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Bu yapısal ve y zeyssel özellikler, nanopartiküllerin hedef pestisit moleküllerini seçici biçimde tanıyıp bağlamasına olanak tanır ve böylece çevresel numunelerde d  k konsantrasyonlarda bile tespiti mümkün kılar. Özellikle fonksiyonelle tirilmi  manyetik nanopartiküller, hem örnek hazırlama süreçlerini kolaylaştırmakta hem de analitik sistemlerin duyarlılığını artırmaktadır (Tan vd., 2021). Bu yönüyle nanopartikül tabanlı sensör sistemleri, çevresel izleme uygulamalarında hızlı, seçici ve d  k tayin limitlerine sahip analizler için ideal araçlar olarak öne çıkmaktadır (Neto vd., 2020).

Nanopartiküller, özellikle kimyasal sensörler olarak, pestisitlerin erken tespiti ve izlenmesi konusunda etkili araçlar sunmaktadır. Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonları, onları belirli hedef moleküllerle etkileşime girmeye daha yatkın hale getirir. Bu sayede nanopartiküller, çevreye salınan pestisitlerin tespiti için biyosensörler veya elektro-kimyasal sensörler gibi sistemlerde kullanılabilir (Hassani vd., 2020: 95).

1.7.7 ASA kaplı Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yüzey bağlanma özellikleri

Fe₃O₄ (manyetik) nanopartikülleri, yüksek yüzey alanları, manyetik özellikleri ve biyolojik sistemlerle uyumlulukları nedeniyle çeşitli çevresel analizlerde kullanılmaktadır. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yüzeyine uygulanan modifikasyonlar, onların belirli hedef molekülleri, özellikle pestisitleri, tespit etmelerini sağlar. ASA kaplaması, Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yüzeyine uygulanan yaygın bir modifikasyondur. ASA, nanopartiküllerin yüzey özelliklerini geliştiren ve onların pestisitlerle etkileşim kapasitesini artıran bir bileşiktir.

ASA-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin en önemli avantajlarından biri, bu nanopartiküllerin yüksek yüzey bağlanma kapasiteleridir. ASA, nanopartiküllerin yüzeyine güçlü bir bağlanma sağlayarak, pestisit moleküllerini etkili bir şekilde tutabilir. Özellikle organofosfat ve organoklorlu pestisitlerin tespitinde ASA-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yüksek seçiciliği ve duyarlılığı dikkat çekicidir. ASA, hem Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yüzeyine tutunmasını sağlar hem de pestisitlerin kimyasal yapıları ile etkileşime girerek bağlanmalarını kolaylaştırır (Zhang vd., 2015: 573).

Bu özellikleri sayesinde, ASA-Fe₃O₄ nanopartikülleri, pestisitlerin su veya toprak örneklerinde tespiti için kullanılabilecek etkili bir araçtır. ASA kaplaması, nanopartiküllerin pestisitlerle daha güçlü bağlar kurmasını sağlayarak, pestisitlerin çevresel izleme sistemlerinde hızlı ve hassas bir şekilde tespit edilmesine olanak tanır. Bu nanopartiküller, belirli pestisitlerin yanı sıra diğer toksik kimyasalların da izlenmesinde kullanılabilir.

1.7.8 ASA-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin kullanım alanları

ASA-Fe₃O₄ nanopartikülleri, çevresel analizlerde ve tarımda pestisit tespiti için oldukça faydalıdır. Bu nanopartiküller, pestisitlerin çevreye salınımını izlemek ve su, toprak gibi ortamlarda pestisitlerin izlerini sürmek için kullanılabilir. Ayrıca, bu tür nanopartiküller, çevre dostu sensör sistemlerinde de kullanılabilir. ASA kaplaması sayesinde, Fe₃O₄ nanopartikülleri, pestisitlerin düşük konsantrasyonlarını bile tespit edebilir, bu da daha güvenli ve çevre dostu tarım uygulamalarına olanak tanır (Li vd., 2016: 241).

Bunun yanı sıra, ASA-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin manyetik özellikleri, bu nanopartiküllerin çevresel örneklerden kolayca ayrılmasını sağlar. Bu özellik, pestisitlerin çevre örneklerinden temizlenmesini ve analiz için hassas bir şekilde toplanmasını mümkün kılar. Nanopartiküllerin manyetik özellikleri, ayrıca pestisitlerin daha verimli bir şekilde çıkarılmasına ve yoğunlaştırılmasına yardımcı olabilir. (Tan vd., 2021; Neto vd., 2020)

Nanopartiküller, özellikle ASA-Fe₃O₄ gibi modifiye edilmiş nanopartiküller, pestisit tespitinde büyük bir potansiyele sahiptir. Yüksek yüzey alanı, güçlü bağlanma özellikleri ve çevresel sistemlerle etkileşimleri sayesinde, bu nanopartiküller, düşük konsantrasyonlarda bile pestisitleri hassas bir şekilde tespit edebilme kapasitesine sahiptir. ASA kaplama gibi yüzey modifikasyonları, nanopartiküllerin pestisitlerle daha etkili bir şekilde etkileşime girmesini sağlarken, aynı zamanda çevre dostu sensör sistemlerinin gelişimine de katkıda bulunmaktadır (Tan vd., 2021; Neto vd., 2020). Bu özellikler, pestisit tespiti ve izleme sistemlerinin gelecekteki uygulamaları için önemli bir temel oluşturmaktadır.

1.7.9 Nanopartiküllerin yüzey özelliklerinin pestisit tespitindeki etkinliği

Nanopartiküller, pestisitlerin düşük konsantrasyonlarda bile tespit edilmesini sağlayan yenilikçi teknolojiler arasında önemli bir yer tutmaktadır. Bunun temel nedeni, nanopartiküllerin geniş yüzey alanı ve yüzey özelliklerinin, pestisit molekülleriyle etkileşimlerini optimize etme potansiyeline sahip olmasıdır. Nanopartiküllerin yüzey özellikleri, pestisitlerin kimyasal yapısına bağlı olarak seçicilik, bağlanma kapasitesi ve tespit hassasiyeti üzerinde doğrudan etkili olmaktadır. Bu nedenle, nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu ve fonksiyonelleştirilmesi, pestisit tespit yöntemlerinin geliştirilmesinde hayati bir rol oynamaktadır.

1.7.10 Nanoteknolojinin analitik kimyaya etkisi

Nanoteknoloji, analitik kimya alanında devrim niteliğinde değişikliklere yol açarak, hassasiyet, seçicilik ve hız gibi önemli parametrelerde önemli iyileştirmeler sağlamıştır. Nanomalzemelerin benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, analitik yöntemlerin performansını artırmada ve yeni nesil sensörlerin ve analiz cihazlarının

geliştirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Nanomalzemelerin yüksek yüzey alanı/hacim oranı, artan reaktivite ve kuantum etkileri gibi özellikleri, analitik uygulamalarda büyük avantajlar sunmaktadır. Örneğin, nanopartiküller, nanotüpler ve nanofiberler, örnek hazırlama, ayırma ve tayin aşamalarında kullanılarak analitik yöntemlerin hassasiyetini ve seçiciliğini artırmaktadır. Nanomalzemeler, hedef analitlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması için adsorban veya ayırma matrisi olarak kullanılabilir. Ayrıca, nanomalzemeler, sensörlerin ve biyosensörlerin hassasiyetini artırmak için sinyal yükseltici veya dönüştürücü olarak da kullanılabilir. Nanoteknoloji, analitik kimyada yeni nesil sensörlerin ve analiz cihazlarının geliştirilmesine de olanak sağlamıştır. Nanomalzeme tabanlı sensörler, yüksek hassasiyet, seçicilik ve hızlı yanıt süreleri sunarak çevresel izleme, gıda güvenliği ve tıbbi teşhis gibi alanlarda önemli uygulamalara sahiptir. Nanomalzemelerin analitik kimya üzerindeki dönüştürücü etkisi, sadece laboratuvar ölçeğinde değil, aynı zamanda saha analizlerinde ve taşınabilir cihazlarda da kendini göstermektedir. Nanomalzeme tabanlı taşınabilir sensörler, gerçek zamanlı analiz ve yerinde ölçümler için büyük potansiyel sunmaktadır. Bu, özellikle çevresel kirlilik izleme, gıda güvenliği kontrolü ve acil tıbbi durumlar gibi hızlı yanıt gerektiren uygulamalar için önemlidir. Nanoteknolojinin analitik kimya üzerindeki etkisi, sürekli olarak yeni nanomateryallerin ve analitik tekniklerin geliştirilmesiyle daha da artmaktadır (Valcárcel ve Simonet, 2015: 321).

1.8 Pestisit Kalıntılarının Analiz Yöntemleri

Pestisit kalıntılarının analizinde kullanılan yöntemler, pestisitlerin kimyasal özelliklerine, matrisin karmaşıklığına ve istenen tayin limitlerine göre değişiklik göstermektedir. Analiz süreci genellikle örnek alma, örnek hazırlama, ayırma ve tayin olmak üzere dört aşamadan oluşur. Örnek alma aşamasında, temsil edici örneklerin alınması ve uygun şekilde saklanması, analiz sonuçlarının doğruluğu için kritik öneme sahiptir. Örnek hazırlama aşamasında, pestisitlerin matristen ayrılması ve analize uygun hale getirilmesi için ekstraksiyon, temizleme ve konsantrasyon gibi işlemler uygulanır. Ekstraksiyon yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve mikro ekstraksiyon teknikleri bulunur. Temizleme aşamasında, pestisitlerin matristen kaynaklanan interferanslardan arındırılması için çeşitli kromatografik yöntemler kullanılır. Ayırma ve tayin aşamasında, pestisitlerin

kimyasal özelliklerine göre farklı kromatografik yöntemler (gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi) ve spektroskopik yöntemler (kütle spektrometrisi, UV-vis spektroskopisi) kullanılır. Gaz kromatografisi (GC), uçucu ve termal olarak kararlı pestisitlerin analizinde yaygın olarak kullanılırken, sıvı kromatografisi (LC), termal olarak kararsız ve polar pestisitlerin analizinde tercih edilir. Kütle spektrometrisi (MS), pestisitlerin tanımlanması ve tayininde yüksek seçicilik ve hassasiyet sağlar. Özellikle GC-MS ve LC-MS/MS gibi hibrit teknikler, pestisit kalıntılarının eser miktarlarının analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Fillion vd., 2000: 45). Bu yöntemlerin yanı sıra, immünoassay ve enzimatik yöntemler gibi biyosensör tabanlı teknikler de pestisit analizinde kullanılmaktadır. Bu teknikler, hızlı, kolay ve düşük maliyetli analiz imkanı sunarlar, ancak kromatografik yöntemlere göre daha az seçicidirler (Marco ve Barceló, 1996: 234). Pestisit kalıntılarının analizinde kullanılan yöntemlerin seçimi, analizin amacına, matrisin özelliklerine ve istenen tayin limitlerine göre dikkatlice yapılmalıdır.

Pestisit kalıntılarının düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığı ve çevre üzerinde ciddi etkiler yarattığı göz önüne alındığında, bu maddelerin tespitinde kullanılan analiz yöntemlerinin hassasiyetinin artırılması büyük bir gereklilik haline gelmiştir. Modern analiz teknikleri, pestisit kalıntılarının tayininde önemli bir ilerleme kaydetmiş olsada, daha hassas ve doğru sonuçlar elde etmek için bu yöntemlerin geliştirilmesi kritik önem taşımaktadır. Bu bağlamda, nanopartikül destekli analiz yöntemleri, pestisitlerin tespit edilebilirlik limitlerini düşürerek hassasiyeti artırma konusunda umut vadeden bir yaklaşım sunmaktadır. Geleneksel analiz yöntemlerinde karşılaşılan temel sorunlardan biri, düşük konsantrasyondaki pestisitlerin tespit edilmesinde sınırlı hassasiyettir. Bu durum, özellikle çevresel örneklerde (su, toprak, hava) ve tarım ürünlerinde pestisit kalıntılarının belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, nanopartiküllerin bu süreçlere entegre edilmesi, pestisit moleküllerinin hedeflenmesini ve zenginleştirilmesini sağlayarak, analiz yöntemlerinin performansını önemli ölçüde artırmaktadır. Özellikle manyetik nanopartiküller, pestisitlerin çözeltiden etkili bir şekilde ayrıştırılmasını mümkün kılmakta ve bu sayede ölçüm hassasiyetini artırmaktadır (Tan vd., 2021; Alam vd., 2021; Özcan vd., 2012).

1.8.1 Pestisitlerin eser miktarlarının hassas ve tekrarlanabilir yöntemlerle tespiti için geliştirilecek yeni teknolojiler

Pestisitler, modern tarımın en önemli araçlarından biri olmasına rağmen, kullanım sonrası çevrede kalan kalıntıları, insan sağlığı ve çevre üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu kimyasallar, tarım arazilerinden su kaynaklarına, topraklardan hava yoluyla diğer ekosistemlere kadar geniş bir yayılım gösterebilir (Aktar vd., 2009). Bu nedenle, çevrede bulunan pestisitlerin eser miktarlarda bile hassas ve güvenilir bir şekilde tespiti, halk sağlığı ve ekosistemlerin korunması açısından kritik bir öneme sahiptir. Ancak mevcut analiz yöntemleri, düşük konsantrasyonlardaki pestisitlerin tespitinde yeterince hassas ve tekrarlanabilir sonuçlar sunmakta yetersiz kalabilmektedir. Bu durum, yeni teknolojilerin geliştirilmesini ve analiz süreçlerinin optimize edilmesini gerekli kılmaktadır (Tan vd., 2021).

Mevcut analiz yöntemlerinin bir diğer zorluğu, düşük konsantrasyonlarda bile güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etme ihtiyacıdır. Geleneksel yöntemler, belirli limitlere kadar hassasiyet sağlasa da pestisitlerin eser miktarlarının tespiti için yeterince hassas olmayabilir. GC-MS gibi ileri teknoloji cihazlar, pestisit kalıntılarının tespiti için oldukça etkili bir yöntemdir. Ancak bu cihazların performansı, analiz öncesinde pestisitlerin numuneden doğru şekilde zenginleştirilmesine bağlıdır. Bu süreçte, numune hazırlama yöntemlerinin eksiklikleri, analiz hassasiyetini ve tekrarlanabilirliğini olumsuz etkileyebilir. Bu sorunların üstesinden gelmek için, pestisit tespitinde yeni teknolojilerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle nanopartiküller, pestisitlerin zenginleştirilmesi ve tespit edilmesi süreçlerinde devrim yaratabilecek bir potansiyel sunmaktadır. Nanopartiküller, geniş yüzey alanları ve reaktif yüzey kimyaları sayesinde, pestisitlerin düşük konsantrasyonlarda bile etkili bir şekilde bağlanmasını sağlar. Ayrıca, manyetik nanopartiküller gibi özel türler, pestisitlerin hızlı ve seçici bir şekilde ayrıştırılmasını mümkün kılar. Bu tür yenilikçi yaklaşımlar, analiz süreçlerinin hem hassasiyetini hem de tekrarlanabilirliğini artırmak için güçlü bir araçtır. (Hubetska ve ark., 2020; Han ve ark., 2025).

Bir diğer önemli ihtiyaç, analiz yöntemlerinin çevresel faktörlerden bağımsız olarak tutarlı sonuçlar verebilmesidir. Çevresel analizlerde, sıcaklık, pH ve iyonik güç gibi

değişkenler, pestisitlerin tespit edilme oranını etkileyebilir (El Badawy vd., 2010). Bu nedenle, geliştirilecek teknolojilerin çevresel koşullara uyum sağlayabilecek esnekliğe sahip olması gerekmektedir. Nanopartikül tabanlı analiz sistemleri, bu tür koşullara adaptasyon sağlayarak pestisit tespitinde daha yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik sunabilir.

Çevrede bulunan pestisitlerin eser miktarlarının hassas ve tekrarlanabilir bir şekilde tespiti, mevcut teknolojilerin sınırlarını aşmayı ve yenilikçi çözümler geliştirmeyi gerektirmektedir. Nanopartiküller, bu alanda analiz hassasiyetini artırma ve çevresel izleme çalışmalarını daha etkin hale getirme potansiyeline sahip en önemli teknolojilerden biridir (Han, Yan, Zhao, ve Zhang, 2023; Salazar Sandoval vd., 2023). Bu tür yenilikler hem çevresel sürdürülebilirliği sağlamak hem de insan sağlığını korumak adına önemli bir adım olacaktır.

1.9 Geleneksel Analiz Yöntemleri

Pestisit kalıntılarının analizinde uzun yıllardır kullanılan geleneksel yöntemler, temel olarak gaz kromatografisi (GC) ve sıvı kromatografisi (LC) tekniklerine dayanmaktadır. Bu yöntemler, pestisitlerin ayrılması, tanımlanması ve tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. GC, uçucu ve termal olarak kararlı pestisitlerin analizinde etkili bir yöntemdir. Ancak, termal olarak kararsız ve polar pestisitlerin analizinde sınırlıdır (Ambrus, 2019).

Geleneksel yöntemlerin bir diğer sınırlaması, çoklu kalıntı analizlerinin zorluğudur. Bir örnekte birden fazla pestisit analizi edilmesi, zaman alıcı ve karmaşık bir süreç olabilir. Bu nedenle, daha hızlı ve çoklu kalıntı analizlerine olanak sağlayan yeni yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel analiz yöntemlerinin bir diğer dezavantajı, yüksek çözünürlüklü ayırma ve tanımlama yeteneklerinin sınırlı olmasıdır. Özellikle karmaşık matrislerdeki pestisitlerin tanımlanması ve tayini zor olabilir. Bu nedenle, kütle spektrometrisi (MS) gibi daha gelişmiş tekniklerin kullanımı, pestisit analizinde önemli bir rol oynamaktadır. (Sherma, 2000: 145)

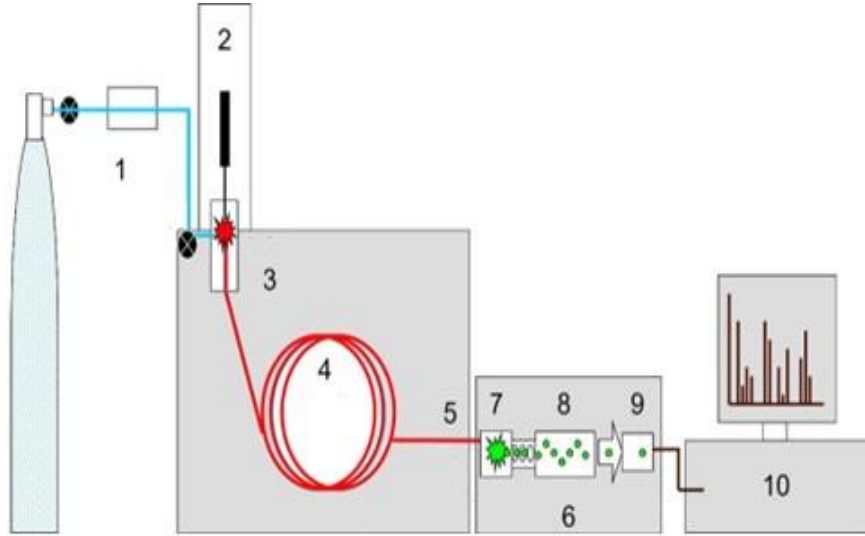
1.9.1 GC-MS yöntemi ile pestisit analizi

Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS), pestisit kalıntılarının analizinde yaygın olarak kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Bu yöntem, pestisitlerin ayrılması, tanımlanması ve tayininde yüksek seçicilik ve hassasiyet sağlar. GC-MS, uçucu ve termal olarak kararlı pestisitlerin analizinde özellikle etkilidir. GC, pestisitleri kaynama noktalarına göre ayırırken, MS, pestisitlerin moleküler ağırlıklarına ve parçalanma desenlerine göre tanımlanmasını sağlar. GC-MS'in avantajlarından biri, çoklu kalıntı analizlerine olanak sağlamasıdır. Bir örnekte birden fazla pestisit aynı anda analiz edilebilir. Bu, zaman ve maliyet tasarrufu sağlar. GC-MS'in bir diğer avantajı, yüksek hassasiyetidir. Pestisitlerin eser miktarları bile doğru bir şekilde tespit edilebilir. Bu, özellikle çevresel ve gıda güvenliği analizlerinde önemlidir. GC-MS, pestisitlerin tanımlanmasında da yüksek güvenilirlik sağlar. Kütle spektrumları, pestisitlerin kimyasal yapıları hakkında detaylı bilgi sağlar ve pestisitlerin doğru bir şekilde tanımlanmasına yardımcı olur. GC-MS'in dezavantajlarından biri, termal olarak kararsız ve polar pestisitlerin analizinde sınırlı olmasıdır. Bu tür pestisitlerin analizi için sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi (LC-MS) gibi alternatif yöntemler kullanılabilir. GC-MS'in bir diğer dezavantajı, matris etkileridir. Matris, pestisitlerin analizini zorlaştırabilir ve yanlış sonuçlara yol açabilir. Matris etkilerini azaltmak için örnek hazırlama aşamasında çeşitli temizleme yöntemleri uygulanır. GC-MS, pestisit kalıntılarının analizinde yaygın olarak kullanılan güvenilir ve hassas bir yöntemdir. Ancak, yöntemin sınırlamaları dikkate alınmalı ve uygun örnek hazırlama ve analiz koşulları seçilmelidir. (Niessen, 2007: 212)

1.9.2 GC-MS cihazı hakkında genel bilgiler

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS) cihazı iki ana bölümden oluşmaktadır. Gaz kromatografisi kısmı gaz halinde enjeksiyonu yapılan veya cihaza enjeksiyondan sonra gaz haline getirilen maddeleri bileşimlerine göre ayırır. Tutulma sürelerine göre kolon boyunca ayrılarak ilerleyen maddeler tanılama için spektroskopi bölümüne geçer. Tanılama için kütle Spektroskopisi kısmına geçen maddeler iyonlaştırılarak m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayırır. Kütle spektroskopisi içerisinde elektron bombardımanı ile + yüklü iyonlar oluşur. Oluşan iyonların (katyonlar) bağıl yoğunluğuna göre veriler işlenerek madde tespiti yapılır. Gaz

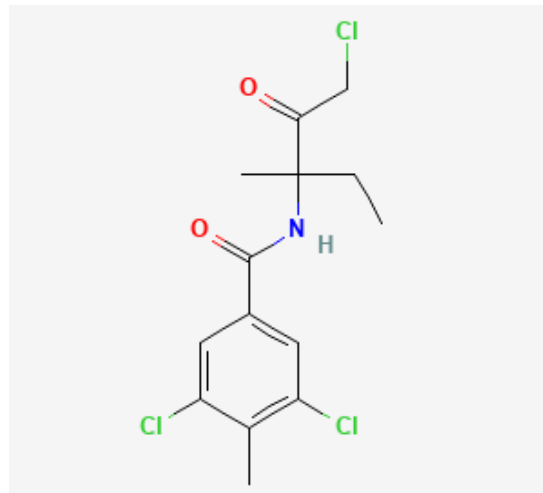
kromatografisi ile ayrılan pestisit molekülleri, kütle spektrometresi ile tanımlanacaktır. Kütle spektrometresi, moleküllerin kütle/yük oranını (m/z) ölçerek pestisit moleküllerinin tanımlanmasını sağlar (Chen et al, 2012: 601-608).



Şekil 2.1. GC-MS diagram. (1) Taşıyıcı gaz, (2) otomatik örnekleyici, (3) inlet, (4) Kapiler Kolon, (5) Arayüz, (6) Vakum alanı (7) İyon kaynağı, (8) Kütle Analizörü, (9) iyon dedektörü ve (10) Bilgisayar. (<https://www.technologynetworks.com>)

1.10 Model Pestisit: Zoxamide (Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri)

Zoxamide tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılan bir fungisittir ve özellikle patates, üzüm ve domates gibi ürünlerde mantar hastalıklarına karşı etkilidir. Bu kimyasalın etkinliği ve yaygın kullanımı, çevresel ve biyolojik sistemlerdeki kalıntılarının tespiti ve analizi açısından önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir.



Şekil 2.2 Zoxamide'in kimyasal yapısı (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

1.10.1 Zoxamide örneği üzerinde çalışmanın etkileri

Pestisitlerin evresel ve biyolojik sistemlerdeki etkileri, literatürde geniş bir şekilde ele alınmıştır. Zoxamide gibi pestisitlerin toprak, su ve hava yoluyla yayılması, bu kimyasalların ekosistemlerde birikmesine ve biyolojik çeşitliliği olumsuz etkilemesine neden olabilir (Sharp vd., 1986: 441-471). Ayrıca, pestisit kalıntılarının gıda zincirine girmesi, insan sağlığı üzerinde uzun vadeli olumsuz etkiler yaratabilir (Mauriz vd., 2006: 40-47).

Nanopartiküller, pestisitlerin düşük tayin limitlerinde tespiti için umut verici bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Nanopartiküllerin yüksek yüzey alanı ve yüzey reaktivitesi, pestisit molekülleri ile etkileşimlerini artırarak daha hassas ve spesifik tespit yöntemlerinin geliştirilmesine olanak tanır (Saylan vd., 2017: 446-454). Bu bağlamda, zoxamide'in nanopartiküller yardımıyla tespiti, çevresel örneklerdeki düşük konsantrasyonlarının belirlenmesi ve izlenmesi açısından önemli bir avantaj sağlar.

Zoxamide'in nanopartiküller kullanılarak tespiti, çeşitli analiz yöntemlerinin hassasiyetini artırmak için kullanılabilir. Örneğin, yüzey plazmon rezonans (SPR) sensörleri, zoxamide moleküllerinin nanopartiküllerle etkileşimini ölçerek düşük tayin limitlerinde tespit yapabilir (Sari vd., 2016: 607-614). Bu yöntem, hızlı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesini sağlar ve çevresel örneklerdeki zoxamide kalıntılarının izlenmesi için etkili bir araçtır.

1.10.2 Zoxamide'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Zoxamide, kimyasal formülü $C_{14}H_{16}Cl_3NO_2$ olan bir benzamid türevidir. Zoxamide'in kimyasal ve fiziksel özellikleri, bu bileşiğin çevresel ve biyolojik sistemlerdeki davranışını anlamak açısından önemlidir. Zoxamide'in kimyasal ve fiziksel özellikleri, bu bileşiğin çevresel ve biyolojik sistemlerdeki davranışını anlamak açısından kritik öneme sahiptir. Zoxamide'in düşük toksisite, yüksek stabilite ve geniş bir pH aralığında etkinlik gibi özellikleri, bu bileşiğin tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, zoxamide'in farklı çözücülerdeki çözünürlüğü, bu bileşiğin çevresel örneklerdeki dağılımını ve biyolojik sistemlerdeki etkileşimlerini anlamak açısından önemlidir.

1.10.2.1 Zoxamide'in kimyasal özellikleri

Zoxamide'in kimyasal yapısı, 3,5-diklor-N-(3-kloro-1-etil-1-metil-2-oksopropil)-4-metilbenzamid olarak tanımlanır. Bu bileşik, yüksek derecede spesifik bir fungusit olup, özellikle Oomycete mantarlarına karşı etkilidir. Zoxamide'in kimyasal özellikleri arasında düşük toksisite, yüksek stabilite ve geniş bir pH aralığında etkinlik bulunur (US EPA, 2001: 3-5).

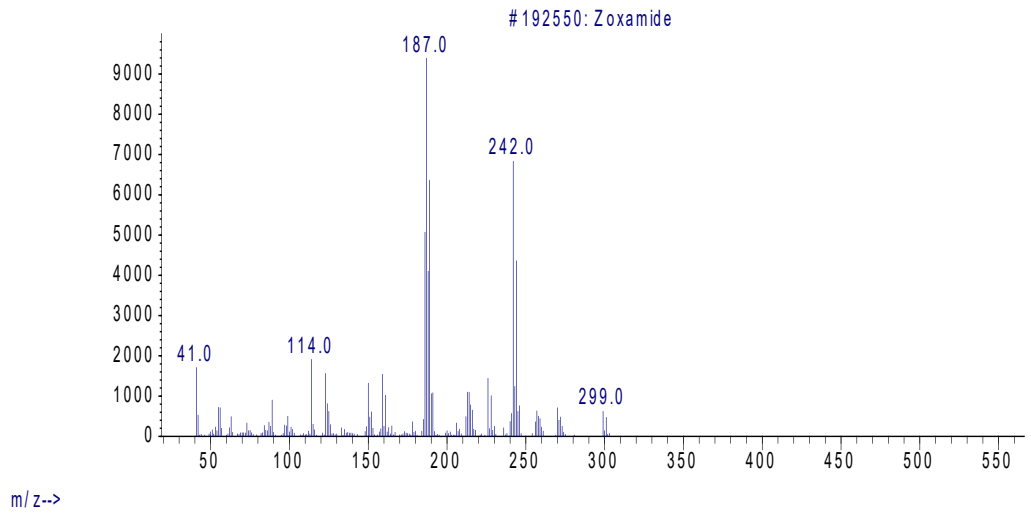
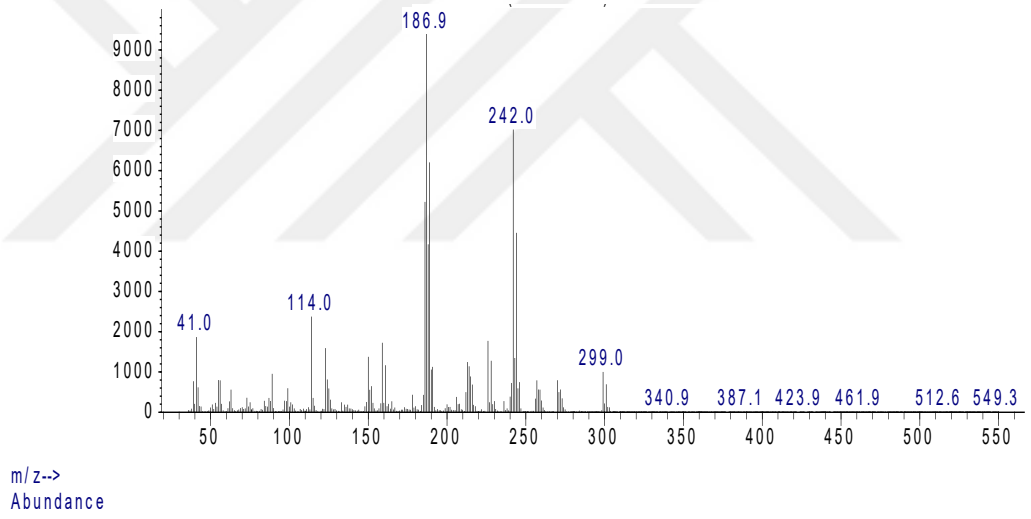
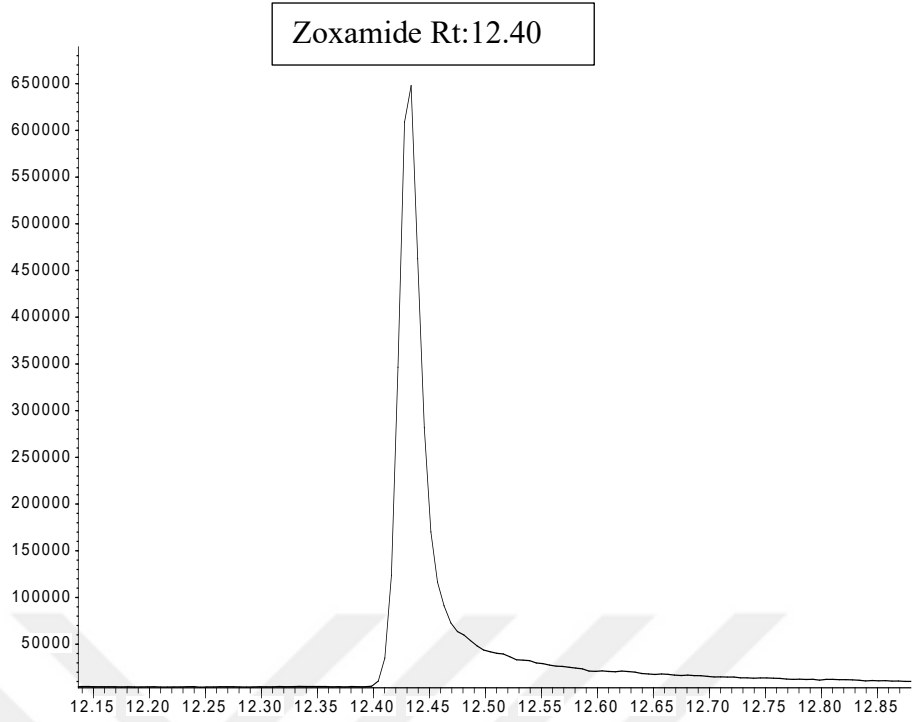
1.10.2.2 Zoxamide'in fiziksel özellikleri

Zoxamide'in fiziksel özellikleri, bu bileşiğin çevresel ve biyolojik sistemlerdeki davranışını anlamak açısından önemlidir. Zoxamide, beyaz renkli, ince bir toz halinde bulunur ve hafif bir meyan kökü kokusuna sahiptir. Erime noktası 159.5-160.5°C arasında değişir ve bu bileşik, yüksek sıcaklık ve basınç altında stabil kalır (FAO, 2007: 1375-1376).

Zoxamide'in çözünürlüğü, farklı çözücülerde değişiklik gösterir. Örneğin, su içinde çözünürlüğü 0.681 mg/L iken, etil asetat içinde 20.0 g/L, aseton içinde 55.7 g/L ve n-oktanol içinde 6.49 g/L'dir (FAO, 2007: 1376). Bu özellikler, zoxamide'in çevresel örneklerdeki dağılımını ve biyolojik sistemlerdeki etkileşimlerini anlamak açısından önemlidir.

Tablo 2.1 Zoxamide kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₃ NO ₂
Moleküler Ağırlık	336.64 g/mol
CAS Numarası	156052-68-5
IUPAC Adı	3,5-diklor-N-(3-kloro-1-etil-1-metil-2-oksopropil)-4-metilbenzamid
Erime Noktası	159.5-160.5°C
Renk	Beyaz toz
Çözünürlük	Su: 0.681 mg/L; Etil Asetat: 20.0 g/L; Aseton: 55.7 g/L n-Oktanol: 6.49 g/L
Buhar Basıncı	<1.3 x 10 ⁻⁵ Pa (25°C, 35°C ve 45°C'de)
pKa	11.20±0.46 (tahmini)



Şekil 2.3 Zoxamide'in GC-MS spektrumları

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nanopartiküllerin pestisit tespiti ve analizi üzerindeki etkisi, son yıllarda bilimsel araştırmalarda önemli bir konu haline gelmiştir. Bu bölümde, nanopartiküllerin temel kuramsal temellerini ve pestisit tespitindeki uygulamalarını ele alacağız. Kuramsal temeller, nanopartiküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra, bu özelliklerin pestisit tespitinde nasıl kullanıldığını da kapsar.

Nanopartiküller, nanometre ölçeğinde (1-100 nm) boyutlara sahip, yüksek yüzey alanı ve reaktivite gibi özelliklere sahip malzemelerdir. Bu küçük boyutları, nanopartiküllerin yüzey enerjisinin ve etkileşim potansiyelinin artmasına neden olur (Schmidt vd., 2011: 29-37). Ayrıca, nanopartiküllerin yüzey özellikleri, kimyasal ve biyolojik sistemlerle etkileşimlerini etkiler ve bu da onların pestisit tespitinde kullanılmasını sağlar (Liu vd., 2012: 112-119).

Yüzey plazmon rezonansı (SPR), nanopartiküllerin pestisit tespitinde kullanılabilen önemli bir fenomendir. SPR, metal nanopartiküllerin yüzeyinde meydana gelen kolektif elektron titreşimlerinin, ışık dalga boyu ile rezonansa girmesi sonucu oluşur (Mayer vd., 2013: 45-53). Bu fenomen, nanopartiküllerin yüzey özelliklerini ve etkileşimlerini belirlemek için kullanılabilir. Özellikle, altın ve gümüş nanopartiküller, SPR sensörlerinde yaygın olarak kullanılır ve pestisit molekülleri ile etkileşimlerini ölçerek düşük tayin limitlerinde hassas tespit yapabilir (Homola, 2006: 14-21).

Nanopartiküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin modifikasyonu ve fonksiyonelleştirilmesi, pestisit tespitinde daha spesifik ve hassas yöntemlerin geliştirilmesine olanak tanır. Örneğin, nanopartiküllerin yüzeyine biyomoleküller veya polimerler bağlanarak, pestisit molekülleri ile etkileşimlerini artırabilir ve tespit hassasiyetini yükseltebilir (Zhou vd., 2010: 198-205). Bu modifikasyonlar, nanopartiküllerin yüzey özelliklerini optimize ederek, pestisit tespitindeki performanslarını iyileştirebilir.

Nanopartiküller, pestisit tespitinde çeşitli analiz yöntemlerinde kullanılabilir. Örneğin, elektrokimyasal sensörler, nanopartiküllerin elektrokimyasal özelliklerini

kullanarak pestisit moleküllerinin tespitini sağlayabilir (Wang, 2005: 382-389). Ayrıca, floresan sensörler, nanopartiküllerin optik özelliklerini kullanarak pestisitlerin tespitini yapabilir ve bu yöntemler, düşük tayin limitlerinde hassasiyet sağlar (Du vd., 2016: 103-110). Bu yöntemler, pestisit kalıntılarının çevresel ve biyolojik sistemlerdeki izlenmesi açısından önemli avantajlar sunar.

Nanopartiküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, pestisit tespitinde kullanılabilecek çeşitli analiz yöntemlerinin geliştirilmesine olanak tanır. Yüzey plazmon rezonansı, elektrokimyasal ve floresan sensörler gibi yöntemler, nanopartiküllerin yüzey özelliklerini ve etkileşimlerini kullanarak pestisit moleküllerinin düşük tayin limitlerinde hassas tespitini sağlar. Bu kuramsal temeller, nanopartikül tabanlı tespit yöntemlerinin geliştirilmesi ve pestisit kalıntılarının çevresel ve biyolojik sistemlerdeki izlenmesi açısından önemli bir katkı sunar.

2.1 Nanopartikül-Pestisit Etkileşimlerini Açıklayan Teoriler

Nanopartikül-pestisit etkileşimleri, moleküler seviyede gerçekleşen karmaşık fenomenlerdir ve bu etkileşimleri açıklayan çeşitli teoriler bulunmaktadır. Bu teoriler, nanopartiküllerin yüzey özellikleri, pestisit molekülleri ile etkileşimleri ve bu etkileşimlerin analitik yöntemler üzerindeki etkilerini anlamak açısından önemlidir.

Adsorpsiyon, nanopartikül-pestisit etkileşimlerini açıklayan temel teorilerden biridir. Adsorpsiyon teorisine göre, pestisit molekülleri, nanopartiküllerin yüzeyine fiziksel veya kimyasal bağlar aracılığıyla bağlanır (Li vd., 2015: 67-73). Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerle gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon, kovalan veya iyonik bağlar gibi daha güçlü etkileşimlerle gerçekleşir. Bu etkileşimler, nanopartiküllerin yüksek yüzey alanı ve reaktivitesi sayesinde daha hassas ve spesifik tespit yöntemlerinin geliştirilmesine olanak tanır.

Yüzey plazmon rezonansı (SPR) teorisi, nanopartiküllerin pestisit tespitinde kullanılması açısından önemli bir kuramsal temeldir. SPR teorisine göre, metal nanopartiküllerin yüzeyinde meydana gelen kolektif elektron titreşimleri, pestisit molekülleri ile etkileşime girerek rezonansa girer (Homola, 2006: 21-28). Bu

etkileşimler, nanopartiküllerin yüzey özelliklerini ve etkileşimlerini belirlemek için kullanılabilir ve düşük tayin limitlerinde hassas tespit yapabilen sensörlerin geliştirilmesine olanak tanır.

Elektrokimyasal sensör teorisi, nanopartikül-pestisit etkileşimlerini açıklamak için kullanılan bir diğer önemli yaklaşımdır. Bu teoriye göre, nanopartiküllerin elektrokimyasal özellikleri, pestisit molekülleri ile etkileşime girerek redoks reaksiyonları oluşturur (Wang, 2005: 389-396). Elektrokimyasal sensörler, bu redoks reaksiyonlarını ölçerek pestisit moleküllerinin tespitini sağlar. Nanopartiküllerin yüzey özellikleri, elektrokimyasal etkileşimlerin hassasiyetini artırarak daha düşük tayin limitlerinde tespit yapılmasına olanak tanır.

Van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler, nanopartikül-pestisit etkileşimlerini açıklayan diğer kuramsal temellerdir. Van der Waals kuvvetleri, nanopartiküllerin ve pestisit moleküllerinin yüzeyleri arasında meydana gelen zayıf etkileşimlerdir (Israelachvili, 2011: 89-96). Hidrofobik etkileşimler ise, su moleküllerinin varlığında nanopartiküllerin ve pestisit moleküllerinin birbirleriyle etkileşime girme eğilimidir. Bu etkileşimler, nanopartiküllerin pestisit tespitinde kullanılmasını sağlayan önemli faktörlerdir.

Nanopartikül-pestisit etkileşimlerini açıklayan teoriler, nanopartiküllerin yüzey özellikleri ve pestisit molekülleri ile etkileşimlerini anlamak açısından kritik öneme sahiptir. Adsorpsiyon, yüzey plazmon rezonansı, elektrokimyasal sensörler, Van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler gibi teoriler, nanopartiküllerin pestisit tespitinde kullanılabilecek çeşitli analiz yöntemlerinin geliştirilmesine olanak tanır. Bu teoriler, nanopartikül tabanlı tespit yöntemlerinin geliştirilmesi ve pestisit kalıntılarının çevresel ve biyolojik sistemlerdeki izlenmesi açısından önemli bir katkı sunar.

2.2 Analitik Yöntemlerin Hassasiyetini Artırmada Kullanılan Yüzey Kimyası ve Fizikokimyasal Süreçler

Nanopartiküller, pestisitlerin düşük tayin limitlerinde hassasiyetle tespit edilmesinde önemli bir rol oynar. Bu bölümde, nanopartikül tabanlı analitik yöntemlerin

hassasiyetini artırmada kullanılan yüzey kimyası ve fizikokimyasal süreçleri ele alacağız. Yüzey kimyası ve fizikokimyasal süreçler, nanopartiküllerin pestisit molekülleri ile etkileşimlerini optimize ederek, tespit hassasiyetini ve doğruluğunu artırır.

Nanopartiküllerin yüzey kimyası, pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin hassasiyetini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Nanopartiküllerin yüzeyi, kimyasal modifikasyonlar ve fonksiyonelleştirme işlemleri ile optimize edilebilir. Bu modifikasyonlar, nanopartiküllerin pestisit molekülleri ile etkileşimlerini artırarak, daha hassas ve spesifik tespit yöntemlerinin geliştirilmesine olanak tanır (Chen vd., 2012: 601-608). Nanopartiküllerin yüzey yükü ve elektrostatik etkileşimler, pestisit moleküllerinin nanopartiküllerle olan etkileşimlerini etkileyen önemli faktörlerdir. Pozitif yüklü nanopartiküller, negatif yüklü pestisit molekülleri ile elektrostatik etkileşimler kurarak tespit hassasiyetini artırabilir (Zhang vd., 2013: 211-217). Bu etkileşimler, nanopartiküllerin yüzey yükünün optimize edilmesi ile kontrol edilebilir ve pestisit tespitinde yüksek hassasiyet sağlar.

Nanopartiküllerin hidrofobik ve hidrofilik özellikleri, pestisit molekülleri ile etkileşimlerini etkileyen diğer önemli faktörlerdir. Hidrofobik etkileşimler, su moleküllerinin varlığında nanopartiküllerin ve pestisit moleküllerinin birbirleriyle etkileşimini artırabilir. Bu etkileşimler, nanopartiküllerin yüzey özelliklerinin hidrofobik veya hidrofilik olarak optimize edilmesi ile kontrol edilebilir (Liu vd., 2014: 78-84).

Yüzey plazmon rezonansı (SPR) ve nanopartiküllerin optik özellikleri, pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin hassasiyetini artırmada önemli bir rol oynar. SPR, metal nanopartiküllerin yüzeyinde meydana gelen kolektif elektron titreşimlerinin, pestisit molekülleri ile etkileşime girerek rezonansa girmesi sonucu oluşur (Homola, 2006: 34-41). Bu fenomen, nanopartiküllerin optik özelliklerini kullanarak pestisitlerin düşük tayin limitlerinde hassas tespitini sağlar.

Nanopartiküllerin yüzey modifikasyon teknikleri, pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin hassasiyetini artırmada önemli bir rol oynar. Bu teknikler

arasında, nanopartiküllerin yüzeyine biyomoleküller veya polimerler bağlama, kimyasal fonksiyonelleştirme ve yüzey kaplama işlemleri bulunmaktadır. Bu modifikasyonlar, nanopartiküllerin yüzey özelliklerini optimize ederek, pestisit tespitindeki performanslarını iyileştirir (Zhou vd., 2010: 210-218).

Nanopartikül tabanlı analitik yöntemlerin hassasiyetini artırmada kullanılan yüzey kimyası ve fizikokimyasal süreçler, pestisit tespitinde önemli bir rol oynar. Yüzey modifikasyon teknikleri, elektrostatik etkileşimler, hidrofobik ve hidrofilik etkileşimler, yüzey plazmon rezonansı ve nanopartiküllerin optik özellikleri, pestisit molekülleri ile etkileşimleri optimize ederek, tespit hassasiyetini ve doğruluğunu artırır. Bu süreçler, nanopartikül tabanlı tespit yöntemlerinin geliştirilmesi ve pestisit kalıntılarının çevresel ve biyolojik sistemlerdeki izlenmesi açısından önemli bir katkı sunar.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada uygulanacak yöntem ve araştırma teknikleri detaylandırılacak, veri toplama araçları ve analiz yöntemleri ilgili literatüre atıfta bulunarak açıklanacaktır. Model pestisit olarak zoxamide kullanılacaktır. Ayrıca, yöntem ve tekniklerin çalışmada öngörülen amaç ve hedeflere ulaşmaya elverişli olduğu ortaya konulacaktır. Bu kapsamda, araştırmanın tasarımı, bağımlı ve bağımsız değişkenler ve istatistiksel yöntemler de ele alınacaktır.

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmalarda, A-2-S firmasından alınan 1000 mg/L Zoxamide standartı, Norateks firmasından alınan 1-14 pH aralığında tampon çözeltiler, Demir (III) klorür hekza hidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (CAS Number: 10025-77-1), Amonyum demir (II) sülfat hekza hidrat ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (CAS Number: 7783- 85-9), Amonyak (NH_3) (CAS Number: 7664-41-7), Potasyum klorür (KCl) (CAS No:7447-40-7), Sodyum klorür (NaCl) (CAS No:7647-14-5), Sodyum hidroksit (NaOH) (CAS No:215-185-5), Sodyum fosfat(Na_2HPO_4) (CAS No:7558-79-4), Bakırsülfat pentahidrat($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (CAS No:7758-99-8), Monopotasyum fosfat(KH_2PO_4) (CAS No:7778-77-0), Amidosülfonik asit (CAS No:5329-14-6), Asetonitril (CH_3CN) (CAS No:75-05-8) ve Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (CAS No:64-17-5)

3.1.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

- Ultra safsu Cihazı (Human Marka)
- Analitik Terazı (Radwag Marka)
- Vorteks (ISOLAB Marka)
- Ultrasonik Banyo (KUDOS Marka)
- Çalkalayıcı (GFL 3017 Marka)
- Mikropipet (ISOLAB Marka)
- GC-MS (Agilent Marka 7890B GC-5977A MSD Model)
- Santrifüj (EPPENDORF Marka)

3.2. Yöntem ve Çalışma Prensipleri

Çalışma yöntemimizde asitlik seviyesi ayarlanmış pestisit içeren numune üzerine nanopartikül ekleyerek elde edilen karışımda, nanopartikül ile adsorplanmamış ve çözücü ortamında kalan pestisit miktarının ölçümüne dayanmaktadır. Çalışma prensibi dkfe ile matrikste bulunan maddelerin giderimi ve ölçümü olarak özetlenebilir. Analiz GC-MS cihazı ile giderim sonrası matrikste kalan zoxamide konsantrasyonunun ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Çalışma kapsamında uygulanacak yöntemlerin doğruluk ve kesinliğinin sağlanması için belirli çalışma prensiplerine uyulacaktır. Bu çalışma prensipleri, örneklerin hazırlanması, analitik yöntemlerin uygulanması ve veri analizlerinin gerçekleştirilmesi süreçlerinde standartların korunmasını amaçlamaktadır.

Örnek hazırlama süreci, pestisitlerin ve nanopartiküllerin doğru ve güvenilir bir şekilde analiz edilmesi için kritik öneme sahiptir. Bu süreçte, örneklerin homojen bir şekilde karıştırılması, doğru miktarda alınması ve uygun koşullarda saklanması gerekmektedir. (Zhang vd., 2015: 114-120).

Analitik yöntemlerin doğruluğunu ve kesinliğini sağlamak amacıyla, kalibrasyon ve doğrulama süreçleri uygulanacaktır. Kalibrasyon, analitik cihazların doğru ve hassas ölçümler yapmasını sağlamak için kullanılır. Bu süreçte, bilinen konsantrasyonlarda standart çözeltiler kullanılarak cihazların kalibrasyonu yapılır. Doğrulama ise, analitik yöntemlerin performansını değerlendirmek için kullanılır ve bu süreçte, örneklerin doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesi sağlanır (Thompson vd., 2012: 205-212). Elde edilen verilerin analizi ve yorumlanması uygulanacak yöntemlerin etkinliğini değerlendirmek açısından büyük önem taşır. Bu süreçte, uygun istatistiksel yöntemler kullanılarak verilerin analizi gerçekleştirilecektir. Verilerin normal dağılıma uygunluğu, bağımlı ve bağımsız değişkenlerin analizi gibi konular ele alınacaktır (Field, 2013: 198-205).

3.2.1 Çözelti hazırlama

Çalışma kullandığımız zoxamide etken maddeli pestisit grubudur. Bu zoxamide için su ve organik çözücü ortamlarındaki eşik noktasını tespit etmek için farklı oranlarda

su:asetonitril karışımları ile bulanma testi çalışmaları yapıldı. Bu testler sonucunda %95 Su : %5 Asetonitril oranında optimum değere ulaşıldı. Deneysel çalışmalar 5:95 oranında Asetonitril:Su ortamında yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda sadece ultra saf su kullanılmıştır. GC-MS ile kalibrasyon grafiği çizmek için Zoxamide çözeltisinden 0,05 mg/L, 0,1 mg/L, 0,2 mg/L, 0,5 mg/L, 1,0 mg/L ve 2 mg/L konsantrasyonda standart numune çözeltileri hazırlanmıştır. Ayrıca farklı değişkenlerin optimizasyonu aşamasında, gözlenebilirlik açısından 3mg/L, 4mg/L, 5mg/L konsantrasyonlarda %95 Ultrasafsu: %5 Asetonitril yardımı ile hazırlanan zoxamide standartların ile çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 3.1 Ultra safsu cihazı

3.2.2 GC-MS cihaz özellikleri ve çalışma metodu

Pestisit numunesi üzerinde yapılan çalışmada Agilent GC-MS sistemi (7890B GC-5977A MSD) kullanılmıştır. Analizlerde HP-5MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm) kolon ve splitless lineer kullanılmıştır. Farklı fırın sıcaklıkları ve gaz akışları denenmiştir. Yüksek saflıkta (%99,995) He gazının taşıyıcı gaz olarak kullanıldığı sistemin inlet sıcaklığı 250°C olarak belirlenmiş, analizlerde 1 µL enjeksiyon yapılmıştır. Fırın programı basamakları ise sıcaklığı 90°C başlatılmıştır. Bu sıcaklıkta 1dk beklemiş dakikada 30°C artış ile sıcaklık 150°C ye çıkartılmıştır. Akabinde dakikada 10°C lik artış ile 210°C' ye çıkartılmıştır. Fırın prosedürünün son artış basamağında ise 210°C den dakikada 15°C artış ile 300°C ye çıkartılarak bu sıcaklıkta 5 dk bekletilmiştir. GC-MS analiz süresi bu programla 20 dk da tamamlanmıştır.

Tablo 3.1 GC-MS parametreleri

GC-MS Cihazı	Agilent 7890B GC-5977A MSD	
GC Parametreleri	Kolon Türü	HP-5MS (30 m x 250 μ m x 0,25 μ m)
	Enjeksiyon Sıcaklığı	250°C
	Enjeksiyon Hacmi	1 μ L
	Enjeksiyon Modu	Splitless
	Taşıyıcı Gaz	He
	Septum Temizleme Akışı	3mL/dk
	Toplam Akış	7,5 mL/dk
	Kolon Akışı	1,5 mL/dk
	Fırın Programı	90°C'de 1dk çalışır, 30°C/dk artış ile 150°C'ye çıkar, 10°C/dk artış ile 210°C'ye çıkar, 15°C artış ile 300°C'ye çıkar 5 dk çalışır. Toplam çalışma süresi: 20 dk.
MS Parametreleri	İyon Kaynağı Sıcaklığı	230 °C
	Quad. Sıcaklığı	150 °C
	Okumaya Başlama Zamanı	3 dk
	Tarama aralığı	35 akb-550 akb

Cihaz metot belirleme işlemlerinden sonra, kalibrasyon çizim için zoxamide standartı kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği çizmek için 0,05mg/L – 0,1mg/L – 0,2 mg/L – 0,5 mg/L – 1 mg/L – 2 mg/L konsantrasyonlu standartlar 3 er defa okutularak 6 noktalı kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



Şekil 3.2 Agilent 7890B GC-5977A MSD GC-MS Cihazı

3.2.3. Nanopartikül seçimi

Nanopartiküllerin pestisit tespitinde kullanılması, doğru nanopartikül türünün seçimine bağlıdır. Bu bölümde, nanopartikül seçimi sürecinde dikkate alınacak faktörler ve kullanılacak nanopartikül türleri ele alınacaktır.

Çalışma kapsamında kullanılacak nanopartiküller, çeşitli özelliklere sahip olabilir. Altın nanopartiküller, gümüş nanopartiküller, manyetik nanopartiküller ve karbon nanotüpler gibi farklı nanopartikül türleri, pestisit tespitinde kullanılabilir. Bu nanopartikül türlerinin seçimi, yüzey özellikleri, reaktivite, biyouyumluluk ve analitik performans gibi faktörlere bağlıdır (Mayer vd., 2013: 156-162).

Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonları, pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin hassasiyetini ve spesifikliğini artırmak için önemlidir. Bu süreçte, nanopartiküllerin yüzeyine biyomoleküller, polimerler veya diğer kimyasal gruplar bağlanarak, pestisit molekülleri ile etkileşimleri optimize edilir. Yüzey modifikasyonları, nanopartiküllerin reaktivitesini ve tespit hassasiyetini artırır (Zhou vd., 2010: 190-198).

Nanopartiküllerin, fizikokimyasal özellikleri, pestisit tespitinde kullanılacak analitik yöntemlerin performansını etkileyen önemli faktörlerdir. Boyut, şekil, yüzey alanı, yük ve optik özellikler gibi fizikokimyasal özellikler, nanopartiküllerin pestisit molekülleri ile etkileşimlerini belirler. Bu özelliklerin optimize edilmesi, daha hassas ve spesifik tespit yöntemlerinin geliştirilmesine olanak tanır (Liu vd., 2012: 212-218).

Nanopartiküllerin kararlılığı ve biyouyumluluğu, çevresel ve biyolojik sistemlerde güvenli ve etkili bir şekilde kullanılmaları açısından önemlidir. Nanopartiküllerin kararlılığı, uzun süreli saklama koşullarında ve farklı çevresel koşullarda bozulmadan kalabilmelerini sağlar. Biyouyumluluk ise, nanopartiküllerin canlı organizmalar üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirir ve güvenli kullanımını sağlar (Zhang vd., 2015: 223-230).

Nanopartikül seçimi, pestisit tespitinde kullanılacak analitik yöntemlerin performansını etkileyen kritik bir adımdır. Nanopartikül türleri, yüzey modifikasyonları, fizikokimyasal özellikler, kararlılık ve biyouyumluluk gibi faktörler dikkate alınarak, doğru nanopartikül türünün seçimi yapılacaktır. Bu süreç, nanopartikül tabanlı tespit yöntemlerinin geliştirilmesi ve pestisit kalıntılarının çevresel ve biyolojik sistemlerdeki izlenmesi açısından önemli bir katkı sunar.

Proje kapsamında, pestisit tespitinde kullanılmak üzere çeşitli nanopartiküller seçilmiştir. Bu nanopartiküller, yüzey özellikleri, reaktivite ve analitik performans gibi faktörlere göre seçilmiştir. Kullanılan nanopartiküller şunlardır:

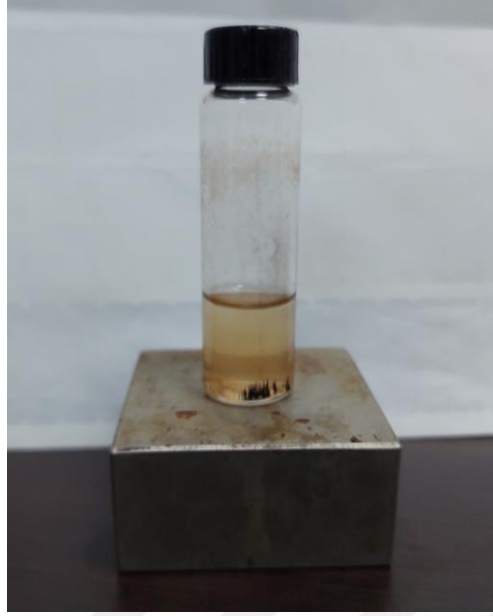
- **Kobalt Ferrit magnetik nanopartikülleri (CoFe_2O_4):** Kobalt ferrit magnetik nanopartiküller, yüksek manyetik özelliklere sahip olup, pestisit molekülleri ile etkileşimlerini artırarak hassas tespit sağlar (Zhao vd., 2016: 118-125).

- **Bakır (II) Çiçek nanopartikülleri (CuNF):** Bakır çiçek nanopartikülü, geniş bir yüz alanı oluşturabilecek yaprak katmanına sahiptir. Ayrıca sentez basamaklarının basit prosedürlere dayanması büyük avantaj sağlamaktadır. (D.S. Chormey ve arkadaşları, 2023)

- **Amidosülfonik asit kaplı Fe_3O_4 nanopartiküller ($\text{ASA-Fe}_3\text{O}_4$):** ASA kaplı Fe_3O_4 nanopartiküller, yüksek yüzey alanı ve reaktiviteye sahiptir. Bu nanopartiküller, yüzey kaplaması sayesinde pestisit molekülleri ile güçlü etkileşimler kurarak tespit hassasiyetini artırır (Yang vd., 2013: 56-64).

$\text{ASA-Fe}_3\text{O}_4$ nanopartikülleri, yüksek yüzey alanı, reaktivite ve manyetik özellikleri ile pestisit tespitinde üstünlük sağlar. Bu nanopartiküllerin üstün özellikleri şunlardır:

Manyetik özellikler: Fe_3O_4 nanopartiküllerinin manyetik özellikleri, manyetik ayırma ve toplama işlemlerinde avantaj sağlar. Manyetik özellikler, nanopartiküllerin çevresel örneklerden kolayca ayrılmasını ve yeniden kullanılmasını sağlar (Zhao vd., 2016: 118-125).



Şekil 3.3 Manyetik özelliğe sahip ASA-Fe₃O₄ nano partikülün neodyum mıknatıs ile etkileşimi.

Yüksek yüzey alanı ve reaktivite: ASA-Fe₃O₄ nanopartikülleri, yüksek yüzey alanı ve reaktiviteye sahip olup, pestisit molekülleri ile güçlü etkileşimler kurar (Yang vd., 2013: 56-64). Bu özellik, pestisit moleküllerinin düşük tayin limitlerinde hassas tespitini sağlar.

Yüzey modifikasyonları: ASA kaplaması, Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonlarını artırarak pestisit molekülleri ile etkileşimlerini optimize eder. ASA kaplaması, nanopartiküllerin yüzey reaktivitesini artırır ve tespit hassasiyetini iyileştirir (Chen vd., 2012: 601-608).

3.2.3.1 Çalışmada kullanılan nanopartiküllerin sentezi ve temini

CuNF Sentezi: 0,2 g KCl; 8 g NaCl; 1,420 g Na₂HP0₄ ve 0,24 g KH₂PO₄ tuzları analitik terazide tartılarak 1000 mL safsuda çözülerek fosfat tamponlu salin çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH değerinin 7,4 olması gerekmektedir. Ölçülen pH' değeri 7,4 değilse NaOH çözeltisi yardımıyla ayarlama yapılmıştır. 240 mM CuSO₄ stok çözeltisinden 50 mL hazırlanmış ve hazırlanan CuSO₄ çözeltisi, 1000 mL fosfat tamponlu salin çözeltisi içerisine damla damla eklenmiştir. Bu işlemlerin sonunda mavi çökelti oluşumu gözlemlenmiştir. Elde edilen çözelti, 50 °C

ye ayarlanmış etüvde 3 gün bekletilmiştir. Bekleme işlemi sonrası süzme işlemi yapılmıştır. Elde edilen çökelek 2-3 defa saf su ile yıkanarak CuSO_4 fazlası ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen CuNF 50 °C de kurumaya alınır. Kurutma sonrası elde edilen CuNF öğütme işlemi ile toz hale getirilmiştir. (Karlıdağ vd., 2022)

ASA- Fe_3O_4 sentezi: 500 mL ultrasaf su içerisinde 25 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ den ve 50 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözülmüştür. Daha sonra çözelti sürekli karıştırılarak 80 °C'ye ısıtılmıştır. Isıtılan çözelti üzerine 50 mL %25 amonyak ve 5 mL amidosülfonik asitin sulu çözeltisi (100mg/L) damla damla ilave edilir. Elde edilen son karışım 2 saat boyunca azotlu ortamda karıştırılmıştır. Sentezlenen ASA- Fe_3O_4 neodyum mıknatıs kullanılarak çözültiden ayrılmıştır. Çözeltiden ayrılan ASA- Fe_3O_4 'ler etanol ve su ile birkaç defa yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrası 50 °C fırında tamamen kuruyana kadar bekletilmiştir. (Serbest vd., 2022).

CoFe_2O_4 : Orta Doğu Üniversitesi Araştırma Merkezinden Ticari olarak satın alınmıştır.

3.2.4. Ekstraksiyon süreci

Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyonu (DKFE), analitlerin sıvı numunelerden ayrılması için yaygın olarak kullanılan bir numune hazırlama tekniğidir. Bu yöntemde, adsorban doğrudan numune çözeltisine eklenir ve karıştırılarak analitlerin yüzeye adsorbe olması sağlanır. Ardından santrifüjleme ile adsorban ve süpernatant ayrılır. dkfe, özellikle pestisit kalıntılarının analizinde QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) protokolü kapsamında tercih edilmektedir. (Anastassiades vd., 2003). Yöntem, basit, hızlı ve düşük çözücü tüketimi gibi avantajlara sahiptir.

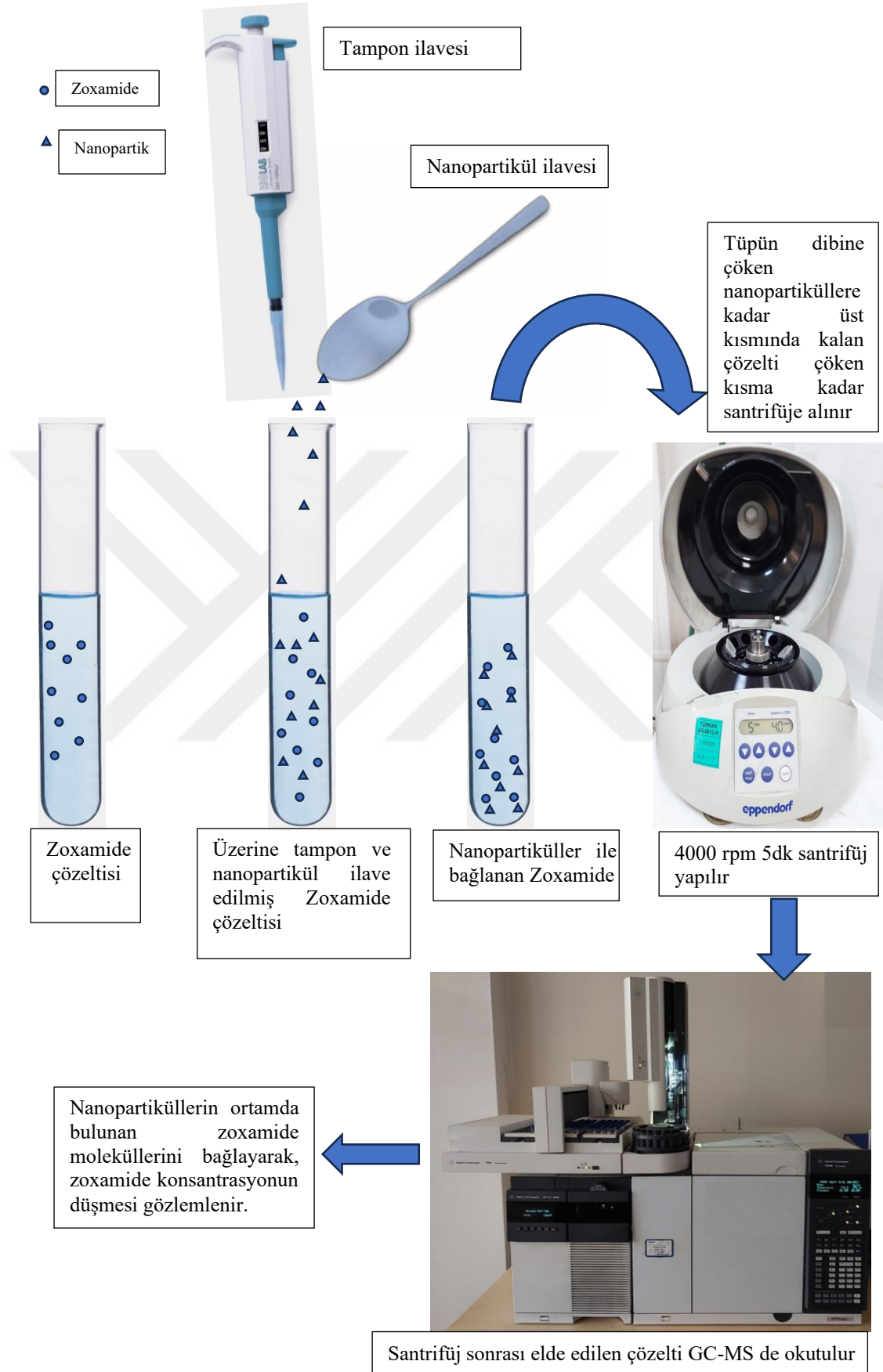
Çalışmamızda farklı değişkenler (nanopartikül türü ve miktarı, karıştırma türü ve süresi...vb) üzerinde yapılan deneylerde, gözlemlerin uygunluğuna göre 3mg/L-4mg/L-5mg/L konsantrasyonlarda %95 Ultrasafsu:%5 Asetonitril yardımı ile hazırlanan zoxamide standartlarından kullanılmıştır. Farklı optimizasyon basamaklarında kullanılmak üzere standart zoxamide çözeltilerinden 3 mL kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda kullanılan zoxamide standartları, optimizasyon basamağının değişkenliğine göre nanopartikül, tampon eklenerek,

karıştırma şekline göre karıştırılmıştır. Karıştırma sürecinden sonra deney tüplerinin üst kısmından alınan çözelti santrifüj (şekil 3.4) tüplerine aktarılmıştır. Deney tüplerinde bulunan çözeltilerden ayrıştırılması tam olarak yapılamayan nanopartiküller ile tutulan pestisit molekülü santrifüj kullanılarak çöktürülmüştür. Santrifüj 4000 rpm ile 5 dakika sürede çalışacak şekilde ayarlanmıştır. Santrifüjden alınan deney tüpünde çözelti ile çöken kısmı hassas şekilde ayrılır. Deneyler sırasında deney tüplerinin üst kısmında kalan çözeltilerden alınan kısımlar GC-MS ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.4 Eppendorf Santrifüj

Optimizasyon basamaklarını belirlemek ve gerçek numune üzerinde yapılan deneylerin aşamaları Şekil 3.5 ile gösterilen deney prosedürü basamakları ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.5 Deney akış şeması. (● zoxamide molekülünü,▲nanopartikülü temsil eder)

3.2.5. Ortam pH çalışmaları ile tampon seçimi

Aynı konsantrasyona ve nanopartikül miktarına sahip numune çözeltilerine 1-13 pH aralığında tampon çözeltilerden aynı miktarda ilave edilerek sonuçlar değerlendirilecek ve kullanılacak tampon çözelti seçimi yapılacaktır. Deney için 5 mg/L konsantrasyonda 3 mL zoxamide standart çözeltisi kullanılmıştır. 3 mL zoxamide çözeltisine 3mg ASA-Fe₃O₄ nanopartikülü ve 200 µL farklı pH değerlerine sahip tampon ilave edilerek 1 dk boyunca ultrasonik karıştırma yapılmıştır. Karıştırma işleminden sonra ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonucu ayrılan çözelti kısmı GC-MS ile analizlenmiştir.

3.2.6. Tampon miktarı çalışmaları

Ortam pH' değeri için en uygun tampon belirlemesi yapıldıktan sonra aynı konsantrasyona ve nanopartikül miktarına sahip numune çözeltilerine çalışmada kullanılacak tampon çözeltiden 50-100-150-200-250 µL ilave edilerek GC-MS cihazı ile analiz edilerek veriler toplanmıştır. Çalışmada kullanacağımız tampon çözeltiden ilave edilmesi gereken optimum tampon miktarı tespit edilecektir.

3.2.7. Nanopartikül miktarının optimize edilmesi

Nanopartikül miktarının optimize edilmesi, pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin hassasiyetini ve doğruluğunu artırmak için kritik bir adımdır. Bu bölümde, nanopartikül miktarının optimize edilmesi süreci detaylandırılacaktır.

Nanopartikül miktarının optimize edilmesi, pestisit moleküllerinin nanopartiküllerle etkileşimlerini maksimize ederek tespit hassasiyetini artırır. Nanopartiküllerin yetersiz miktarda kullanılması, tespit hassasiyetinin düşmesine ve doğruluğun azalmasına neden olabilirken, aşırı miktarda nanopartikül kullanılması da analiz sonuçlarının doğruluğunu olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, optimum nanopartikül miktarının belirlenmesi önemlidir (Liu vd., 2014: 78-84).

Optimum nanopartikül miktarının belirlenmesi için deneysel tasarım ve optimizasyon süreci izlenecektir. Bu süreçte, farklı nanopartikül miktarları test edilerek, en yüksek tespit hassasiyetini ve doğruluğunu sağlayan miktar belirlenecektir. Optimizasyon süreci aşağıdaki adımları içerecektir:

Başlangıç konsantrasyonlarının belirlenmesi: Nanopartikül miktarının optimize edilmesi sürecinde, başlangıç konsantrasyonları belirlenerek test edilecektir. Bu konsantrasyonlar, literatürde yer alan çalışmalar ve ön testler göz önünde bulundurularak seçilecektir (Zhang vd., 2013: 211-217).

Test ve analiz: Farklı nanopartiküller ve miktarlar kullanılarak pestisit tespitine yönelik analizler gerçekleştirilecektir. Analizler sonucunda elde edilen veriler, tespit hassasiyeti, doğruluk ve tekrarlanabilirlik gibi performans kriterlerine göre değerlendirilecektir (Chen vd., 2012: 601-608).

Optimum konsantrasyonun belirlenmesi: Elde edilen analiz sonuçları değerlendirilerek, en yüksek tespit hassasiyetini ve doğruluğunu sağlayan nanopartikül konsantrasyonu belirlenecektir. Bu konsantrasyon, çalışmada kullanılacak analitik yöntemlerde kullanılacaktır (Wang vd., 2015: 205-212).

Nanopartikül miktarının optimize edilmesi sürecinde, aşağıdaki parametreler dikkate alınacaktır:

Tespit hassasiyeti: Optimum nanopartikül miktarının belirlenmesinde en önemli parametrelerden biri, tespit hassasiyetidir. Yüksek tespit hassasiyeti, nanopartiküllerin pestisit molekülleri ile etkileşimlerini maksimize ederek düşük tayin limitlerinde doğru sonuçlar elde edilmesini sağlar (Liu vd., 2014: 78-84).

Doğruluk ve kesinlik: Nanopartikül miktarının optimize edilmesi sürecinde, analizlerin doğruluğu ve kesinliği de değerlendirilecektir. Optimum nanopartikül miktarı, analizlerin doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar vermesini sağlamalıdır (Zhou vd., 2010: 198-205).

Nanopartikül miktarının optimize edilmesi, pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin hassasiyetini ve doğruluğunu artırmak için kritik öneme sahiptir. Deneysel tasarım ve optimizasyon süreci, farklı nanopartikül konsantrasyonlarının test edilmesi ve en yüksek performansı sağlayan miktarın belirlenmesini içerir.

Optimum nanopartikül miktarı, çalışmada kullanılacak analitik yöntemlerde tespit hassasiyetini ve doğruluğunu artıracaktır.

Çalışmada 4 mg/L konsantrasyonda zoxamidin 3'er mL 6 ayrı numunesi üzerine analitik terazi (Şekil 3.5) ile tartılan 0,5-1-2-3-4-5 mg miktarlarda nanopartikül eklenerek karıştırma yöntemi ve ekstraksiyon süreci ardından GC-MS cihazı ile analizi gerçekleştirilecektir.



Şekil 3.6 Radwag Analitik terazi

3.2.8. Karıştırma yöntemleri ve sürelerinin belirlenmesi

Çalışmada kullanılacak karıştırma yöntemleri ve süreleri, pestisitlerin ve nanopartiküllerin doğru ve güvenilir bir şekilde analiz edilmesi için önemlidir. Bu bölümde, karıştırma yöntemleri ve sürelerinin belirlenmesi süreci detaylandırılacaktır.

3.2.8.1. Karıştırma yöntemlerinin belirlenmesi

Pestisit konsantrasyonu, nanopartikül miktarı, tampon miktarı ve karıştırma süresi sabit tutularak karıştırma türleri için deneyler yapılmıştır. Çalışmada 5 µg/mL 3mL zoxamide standartı deney tüpüne alınmış üzerine 4 mg nanopartikül ve 200 µL tampon çözelti ilave edilerek 4 farklı karıştırma şekli ile ayrı ayrı uygulanmıştır. Elde edilen ekstartlar GC-MS cihazı ile analiz edilerek en uygun karıştırma şekli belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılacak karıştırma yöntemleri, örneklerin homojenliğini sağlamak ve analizlerin doğruluğunu artırmak amacıyla çeşitli teknikler içerecektir. Kullanılacak karıştırma yöntemleri şunlardır;

I. Elle karıştırma: Bu karıştırma yönteminde herhangi bir cihaz ve alet yardımı olmadan tamamen insan gücü kullanarak yapılmaktadır. Elle karıştırma, düşük viskoziteli çözeltiler ve küçük hacimli örnekler için uygundur. Bu yöntem, basit ve hızlı karıştırma işlemleri için kullanılır (Brito vd., 2014: 76-83).

II. Ultrasonik karıştırma: Ultrasonik karıştırma (Şekil 3.6), yüksek frekanslı ses dalgaları kullanarak sıvı örneklerin karıştırılmasını sağlar. Bu yöntem, özellikle çözünmeyen partiküllerin homojen bir şekilde dağılmasını sağlar ve nanopartiküllerin karıştırılmasında etkilidir (Mason, 2002: 34-40).

Ultrasonik karıştırıcıların özellikleri;

Etkili dağılım: Ultrasonik karıştırma, yüksek frekanslı ses dalgaları kullanarak nanopartiküllerin homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Bu durum, pestisit moleküllerinin nanopartiküllerle etkileşimlerini artırarak tespit hassasiyetini iyileştirir.

Yüksek hassasiyet: Ultrasonik karıştırma, nanopartiküllerin ve pestisit moleküllerinin homojen karışımını sağlayarak düşük tayin limitlerinde hassas tespit yapılmasını sağlar.

Hızlı karıştırma: Ultrasonik karıştırma, diğer yöntemlere kıyasla daha hızlı ve etkin bir karıştırma sağlar. Bu durum, analitik yöntemlerin performansını artırır.



Şekil 3.7 Ultrasonik Banyo

III. Vorteks ile karıştırma: Vorteks karıştırıcılar (Şekil 3.7), küçük hacimli örneklerin hızlı bir şekilde karıştırılmasını sağlamak için kullanılır. Bu yöntem, özellikle mikroekstraksiyon ve önderiştirme tekniklerinde kullanışlıdır (Smith vd., 2017: 98-104).

Vorteks karıştırıcıların özellikleri;

Hızlı karıştırma: Vorteks karıştırma, küçük hacimli örneklerin hızlı bir şekilde karıştırılmasını sağlar. Bu durum, pestisit moleküllerinin homojen bir şekilde karışmasını ve nanopartiküllerle etkileşimlerini artırır.

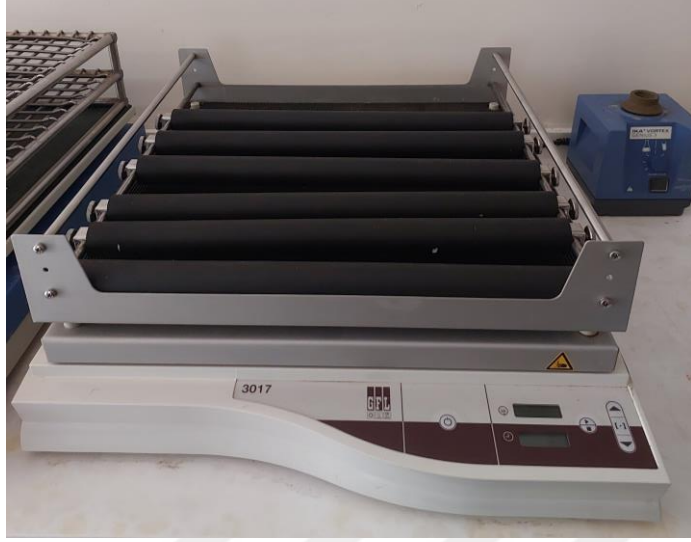
Kolay uygulama: Vorteks karıştırma, basit ve hızlı bir karıştırma yöntemi olup, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabilir. Bu durum, analitik yöntemlerin etkinliğini artırır.

Yüksek verim: Vorteks karıştırma, küçük hacimli örneklerde yüksek verim sağlar ve pestisit tespitinde doğru sonuçlar elde edilmesini sağlar.



Şekil 3.8 IKA Vorteks

IV. Mekanik çalkalayıcı ile karıştırma: Çalkalayıcı (Şekil 3.8), örneklerin homojen bir şekilde karıştırılması için kullanılır. Özellikle katı-sıvı karışımlar ve yüksek viskoziteli çözeltiler için etkilidir (Zhou vd., 2010: 198-205).



Şekil 3.9 Mekanik Çalkalayıcı

3.2.8.2. Karıştırma sürelerinin belirlenmesi

Karıştırma süreleri, örneklerin homojenliğini sağlamak ve analizlerin doğruluğunu artırmak için optimize edilecektir. Sürelerin belirlenmesi aşamasında 5 mg/L zoxamide standartından 3'er mL'si 7 ayrı kapaklı deney tüpüne alınmış üzerlerine 4 mg nanopartikül ve 200 µL tampon çözelti ilave edilerek 15-30-45-60-75-90-105 sn sürelerde ultrasonik karıştırma işlemi yapılarak ekstraksiyon sonrası GC-MS cihazı ile analiz edilerek karıştırma süreleri arasında karşılaştırma yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, çalışma kapsamında elde edilen bulgular sunulacak ve bu bulguların anlamı ile ilgili tartışmalar yapılacaktır. Çalışmanın amacı doğrultusunda elde edilen veriler analiz edilecek, elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılacak ve anlamlı çıkarımlar yapılacaktır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler, çeşitli istatistiksel yöntemlerle analiz edilmiştir. Bu veriler, nanopartiküller ile pestisit moleküllerinin etkileşimlerini, tespit hassasiyetini ve doğruluğunu değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır.

Literatürde yer alan nanopartikül-pestisit etkileşimleri ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, nanopartiküllerin pestisit molekülleri ile güçlü etkileşimler kurarak tespit hassasiyetini artırdığı görülmektedir (Schmidt vd., 2011: 29-37). Tez kapsamında elde edilen sonuçlar da bu bulgularla uyumludur ve nanopartiküllerin pestisit tespitinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Literatürde yer alan analitik yöntemlerin performansı ile ilgili çalışmalar, GC-MS ve diğer nanopartikül tabanlı yöntemlerin yüksek doğruluk ve kesinlik sağladığını göstermektedir (Homola, 2006: 14-21). Proje kapsamında elde edilen sonuçlar da bu bulgularla uyumludur ve GC-MS analizinin pestisit tespitinde güvenilir sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Elde edilen bulguların anlamı ve bu bulguların pestisit tespiti ve çevresel izleme açısından önemi tartışılacaktır. Bu süreçte, elde edilen verilerin pestisit tespitinde kullanılabilecek yöntemlerin geliştirilmesine nasıl katkı sağladığı değerlendirilecektir.

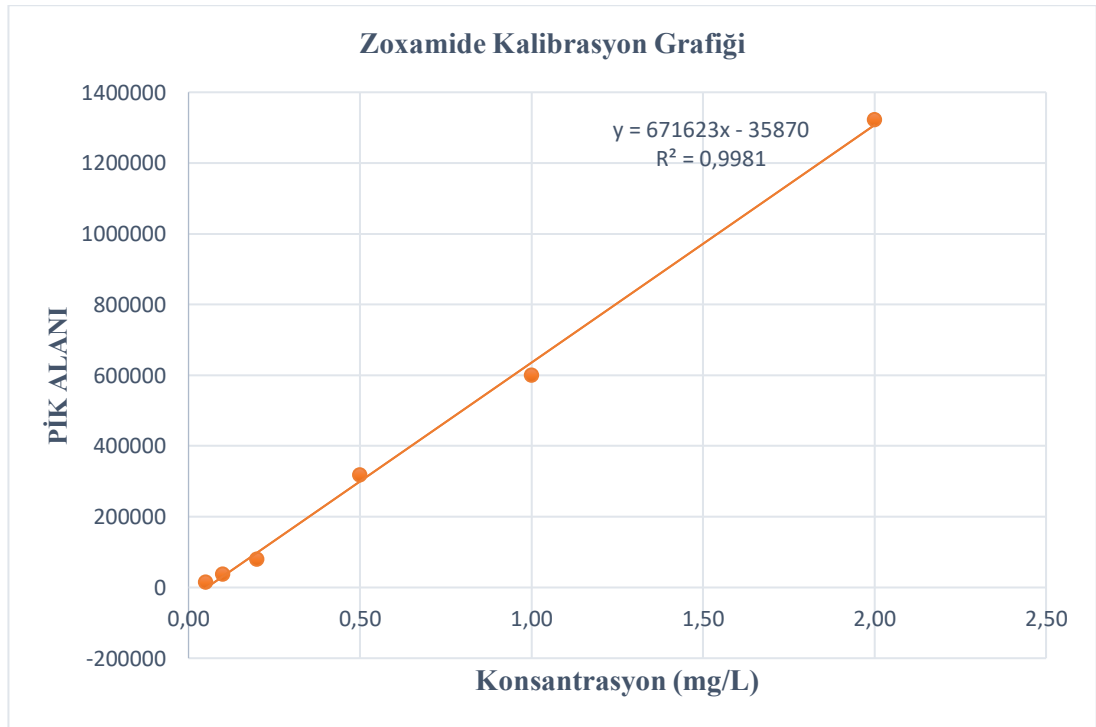
Nanopartikül tabanlı tespit yöntemleri, yüksek hassasiyet ve doğruluk sağlamakta olup, pestisit kalıntılarının çevresel ve biyolojik sistemlerde izlenmesi açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Elde edilen bulgular, nanopartiküllerin pestisit tespitinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini ve bu yöntemlerin çevresel izleme çalışmalarına önemli katkılar sağlayabileceğini göstermektedir.

GC-MS analizi, pestisit moleküllerinin ayrılması, tanımlanması ve nicel analizlerinin yapılmasını sağlayan güçlü bir analitik tekniktir. Elde edilen bulgular, GC-MS analizinin pestisit tespitinde yüksek doğruluk ve kesinlik sağladığını göstermektedir. Bu yöntem, çevresel izleme çalışmalarında güvenilir ve doğru sonuçlar elde edilmesini sağlar.

Bulgular ve Tartışma bölümü, çalışma kapsamında elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve bu sonuçların literatür ile karşılaştırılması sürecini içermektedir. Nanopartikül tabanlı tespit yöntemleri ve GC-MS analizi, pestisit tespitinde yüksek hassasiyet ve doğruluk sağlayarak çevresel izleme çalışmalarına önemli katkılar sunmaktadır. Elde edilen bulgular, nanopartiküllerin ve analitik yöntemlerin pestisit tespitinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.1. Kalibrasyon Grafiği Oluşturma

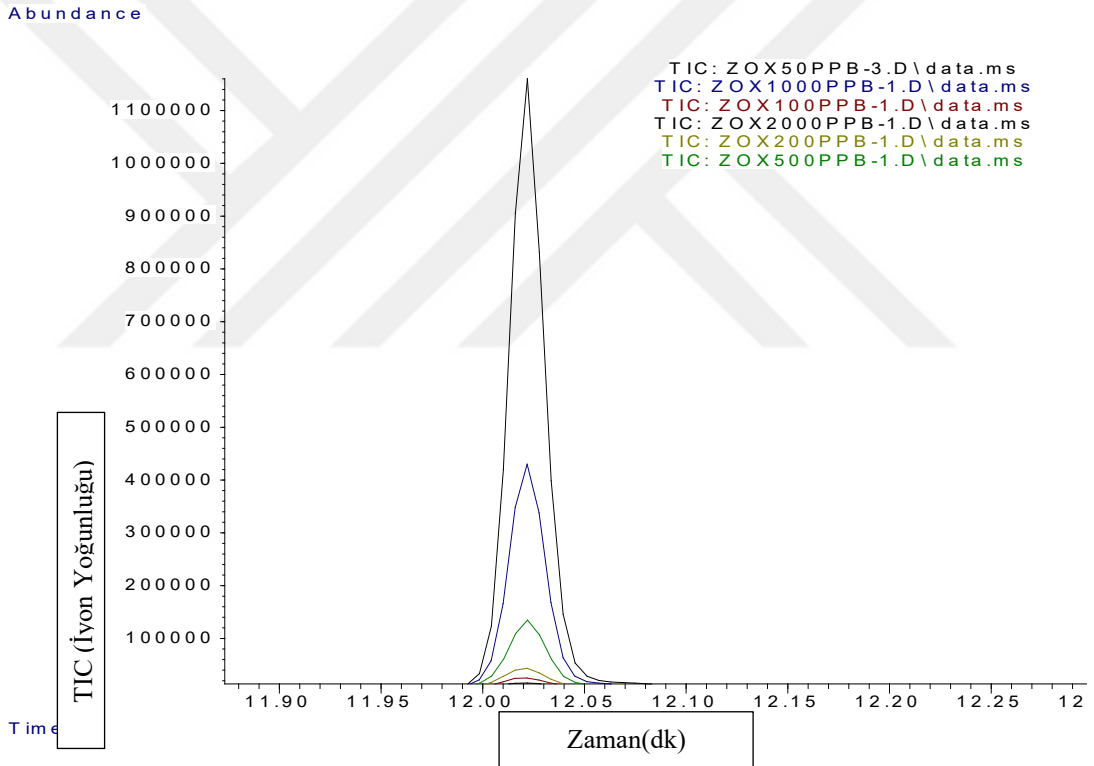
0,05-0,1-0,2-0,5-1,0-2,0 mg/L konsantrasyonda hazırlanan zoxamide standartları 3 er defa GC-MS cihazında okutularak elde edilen sonuçların ortalamaları alınarak kalibrasyon grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.1). Kalibrasyon grafiği denklemi ifadesinde y pik alanını x ise eğimi (*m*) ifade etmektedir.



Şekil 4.1 Zoxamide standartlarına ait 6 noktalı GC-MS kalibrasyon grafiği

Tablo 4.1 Zoxamide standartının 6 noktalı kalibrasyon değerleri

Zoxamide konsantrasyonu	Pik Alanları Ortalamaları
0,05 mg/L	13923
0,1 mg/L	37194
0,2 mg/L	39656
0,5 mg/L	317945
1,0 mg/L	399758
2,0 mg/L	1322052



Şekil 4.2 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,5 – 1,0 – 2,0 mg/L konsantrasyonlu zoxamide'in GC piklerinin üst üste çakıştırılması ile gösterim.

4.2 LOD-LOQ Çalışmaları

LOD ve LOQ değerleri $LOD=3xS/m$ ve $LOQ=10xS/m$ denklemlerine göre hesaplanmaktadır. Burada S standart sapmayı, m ise kalibrasyon grafiği eğimini göstermektedir. Kalibrasyon grafiğinde $m = \text{Pik Alanı} + 35870 / 671623$ denkleminde bulunur.

Zoxamide standartından 0,2 mg/L hazırlanan numune GC-MS cihazından 10 defa okutulması ile elde edilen sonuçlardan standart sapma (*S*) değeri bulunarak $LOD=3 \times S/m$ ve $LOQ=10 \times S/m$ denklemlerinde yerine konularak elde edilen sonuçlar Tablo 4.2 de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. 0,2 mg/L konsantrasyondaki numune için LOD-LOQ çalışmaları.

Ortalama konsantrasyon	0,2124 mg/L
Standart sapması	0,0122
LOD	0,0362
LOQ	0,1210

Zoxamide standartından 0,2 mg/L hazırlanarak üzerine 3 mg nanopartikül ve 250 µL pH 13 tampon eklenerek yapılan ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen numunenin 10 defa okutulması ile elde edilen sonuçlardan standart sapma (*S*) değeri bulunarak $LOD=3 \times S/m$ ve $LOQ=10 \times S/m$ denklemlerinde yerine konularak elde edilen sonuçlar Tablo 4.3 de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. 0,2 mg/L konsantrasyondaki numune için deney prosedürü (3mg np ve 250 µL pH 13 tampon eklenip ultrasonik karıştırma ve santrifüjden sonra yapılan ayırma işlemi) sonrası LOD-LOQ çalışmaları.

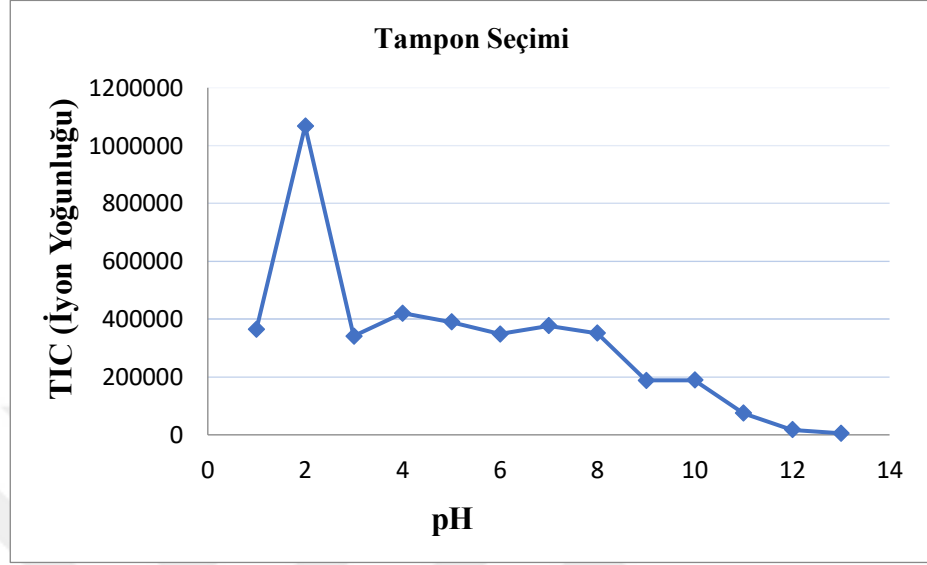
Ortalama konsantrasyon	0,0686 mg/L
Standart sapması	0,0026
LOD	0,0077
LOQ	0,0257

Bu çalışmalarda nanopartikül ilave edildikten sonra analizde 4,71 kat iyileşme olmuştur.

4.3. Tampon Seçimi ve Tampon Miktarı Çalışmaları

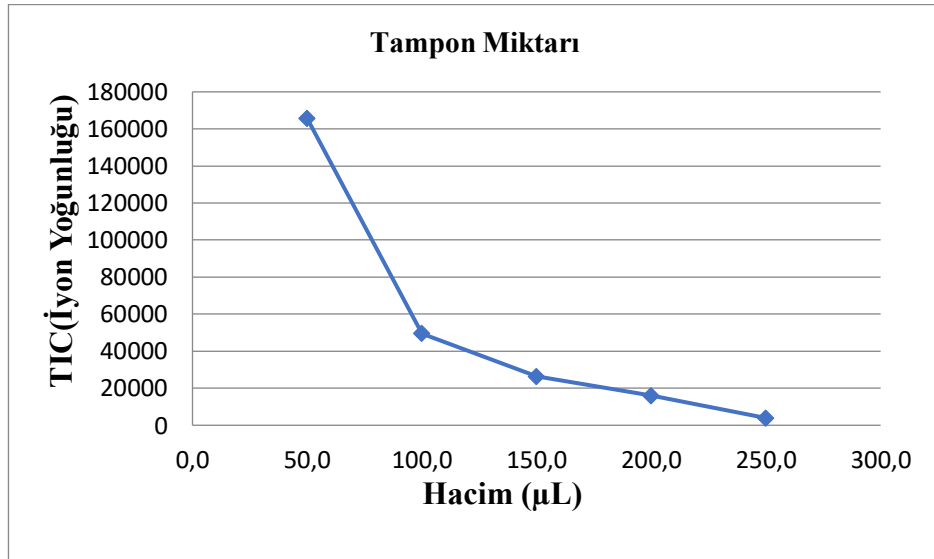
Nanopartikülün zoxamide ile en etkin bağlamayı yaptığı pH değeri için 3mL zoxamide (5 mg/L) standardı üzerine 3 mg nanopartikül ve 200 µL 1-13 arasında değişen tampon çözeltiler ilave edilerek veriler elde edildi. Çalışma sonucunda pH

13 tamponunda nanopartikül bağlamasının en iyi sonucu verdiği tespit edildi (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Farklı pH değerlerindeki tamponlar ile zoxamide miktarının değişimi.

Tampon seçim aşamasından sonra tampon miktarı için 3mL zoxamide(5 mg/L) standartı üzerine 4 mg nanopartikül ve pH 13 tamponundan 50-100-150-200-250 μ L tamponlar ilave edilerek 5 ayrı çalışma yapılmıştır. Elde edilen verilere göre 250 μ L tampon ilavesi ile en verimli sonuç elde edilmiştir (Şekil 4.4)



Şekil 4.4 pH 13 tamponunun farklı miktarları ile zoxamide miktarının değişimi.

4.4. Uygun Nanopartikülün Belirlenmesi

Bu çalışmada pestisit tespitinde kullanılmak üzere en uygun nanopartikülün belirlenmesi, analitik yöntemlerin hassasiyetini ve doğruluğunu artırmak için büyük önem taşımaktadır.

Nanopartikül seçiminde dikkate alınan başlıca kriterler şunlardır:

- Yüksek yüzey alanı ve reaktivite
- Pestisit molekülleri ile güçlü etkileşimler
- Kararlılık ve biyouyumluluk
- Yüksek manyetik özellikler ve yüzey modifikasyonları

Çalışmada ASA-Fe₃O₄, CuFN ve CoFe₂O₄ nanopartikülleri karşılaştırılmıştır. ASA-Fe₃O₄ nanopartikülleri, pestisit tespitinde üstünlük sağlayan yüksek yüzey alanı, reaktivite, manyetik özellikler ve yüzey modifikasyonları ile dikkat çekmektedir. Yapılan karşılaştırmalı analiz sonuçları, bu nanopartiküllerin pestisit tespitinde etkin bir şekilde kullanılabilceğini ve diğer nanopartiküllere kıyasla daha yüksek performans sergilediğini göstermektedir. Bu nedenle çalışmalar ASA-Fe₃O₄ nanopartikülleri, pestisit tespitinde kullanılacak uygun nanopartikül olarak belirlenmiştir.

ASA-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin pestisit tespitinde üstünlük sağladığını gösteren karşılaştırmalı analiz sonuçları, aşağıdaki şekilde özetlenmiştir;

• **Yüzey reaktivitesi:** ASA-Fe₃O₄ nanopartikülleri, yüzey reaktivitesi açısından diğer nanopartiküllere kıyasla daha yüksek performans sergilemiştir (Liu vd., 2014: 78-84).

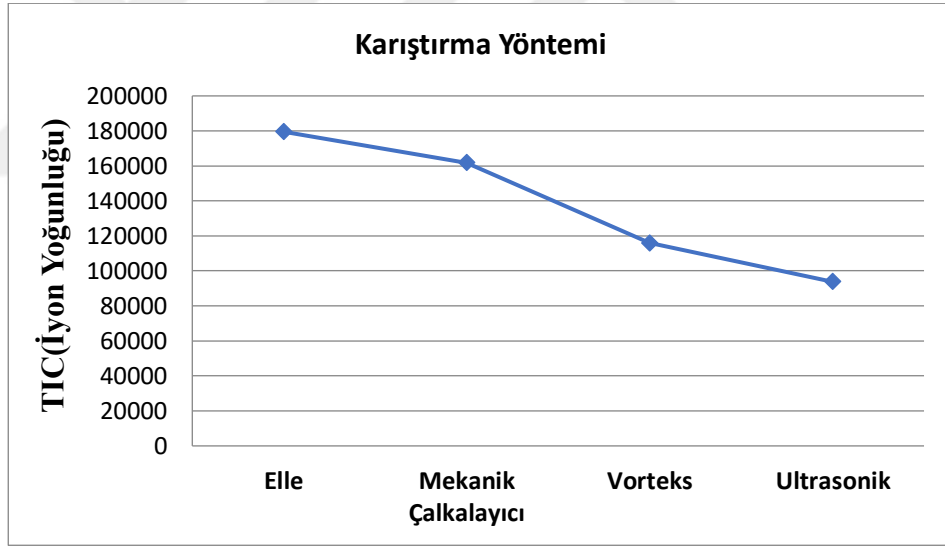
• **Manyetik ayırma:** Manyetik özellikleri sayesinde ASA-Fe₃O₄ nanopartikülleri, çevresel örneklerden kolayca ayrılabilmiş ve yeniden kullanılabilmiştir (Zhao vd., 2016: 118-125).

• **Tespit hassasiyeti:** ASA-Fe₃O₄ nanopartikülleri, pestisit moleküllerinin düşük tayin limitlerinde hassas tespit yapılmasını sağlamıştır. Bu sonuçlar, yüzey modifikasyonlarının tespit hassasiyetini artırdığını göstermektedir (Yang vd., 2013: 56-64).

4.5. Karıştırma Yönteminin Belirlenmesi

Bu bölümde, karıştırma yöntemlerinin pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin performansı üzerindeki etkileri karşılaştırılacaktır. Karıştırma yöntemlerinin etkinliği, pestisit moleküllerinin homojen karışımı, tespit hassasiyeti ve doğruluğu açısından değerlendirilecektir.

Farklı karıştırma yöntemleri ile yapılan çalışmalarda, tüm değişkenler (pestisit miktarı, nano partikül miktarı, karıştırma süresi...vs) sabit tutulmuş sadece karıştırma yöntemi değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre vorteks ve ultrasonik karıştırmanda nanopartikülün pestisiti bağlamasının daha etkin olduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Ultrasonik karıştırma ile pestisit molekülleri ile nanopartiküllerin etkileşimi çok daha fazla sağlanmış, nanopartikül ile bağlanan pestisit molekülleri çökmüş ekstraksiyon ile çözeltide kalan pestisit numuneleri analiz edilmiştir.



Şekil 4.5 Karıştırma yöntemleri sonucu gözlenen farklılıklar.

4.5.1. Etkin karıştırma yöntemlerinin farklılıkları

Ultrasonik ve vorteks karıştırma yöntemlerinin pestisit tespitindeki etkinliği karşılaştırılmıştır. Ultrasonik ve vorteks karıştırma yöntemlerinin kıyaslaması aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

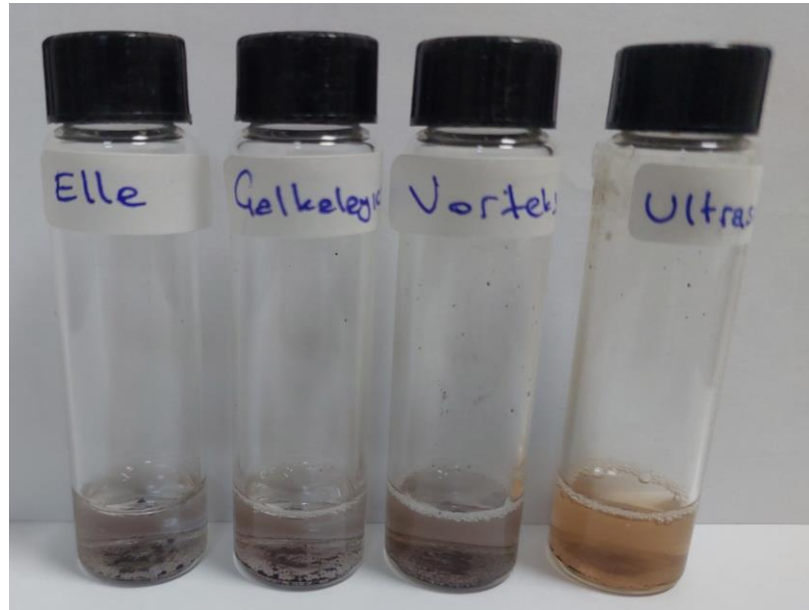
Tespit hassasiyeti: Ultrasonik karıştırma, yüksek frekanslı ses dalgaları kullanarak nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlar ve pestisit moleküllerinin

düşük tayin limitlerinde hassas tespitini mümkün kılar. Vorteks karıştırma ise, küçük hacimli örneklerde hızlı ve etkin bir karıştırma sağlayarak yüksek tespit hassasiyeti sunar.

Karıştırma süresi: Ultrasonik karıştırma, hızlı ve etkin bir karıştırma yöntemi olup, pestisit ve nanopartiküllerin homojen karışmasını sağlar. Vorteks karıştırma ise, hızlı karıştırma süreleri ile yüksek verim ve doğruluk sağlar.

Homojen karışım: Ultrasonik karıştırma, çözünmeyen partiküllerin dağılmasını ve nanopartiküllerin homojen karışımını sağlar. Vorteks karıştırma, küçük hacimli örneklerde homojen bir karışım elde edilmesini sağlar.

Sonuç olarak Ultrasonik ve vorteks karıştırma yöntemleri, pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin performansını artırmak için etkili ve güvenilir yöntemlerdir. Ultrasonik karıştırma, yüksek hassasiyet, hızlı karıştırma ve etkili dağılım sağlar. Vorteks karıştırma ise, hızlı karıştırma, kolay uygulama ve yüksek verim sunar. Karşılaştırmalı analiz sonuçları, her iki yöntemin de pestisit tespitinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

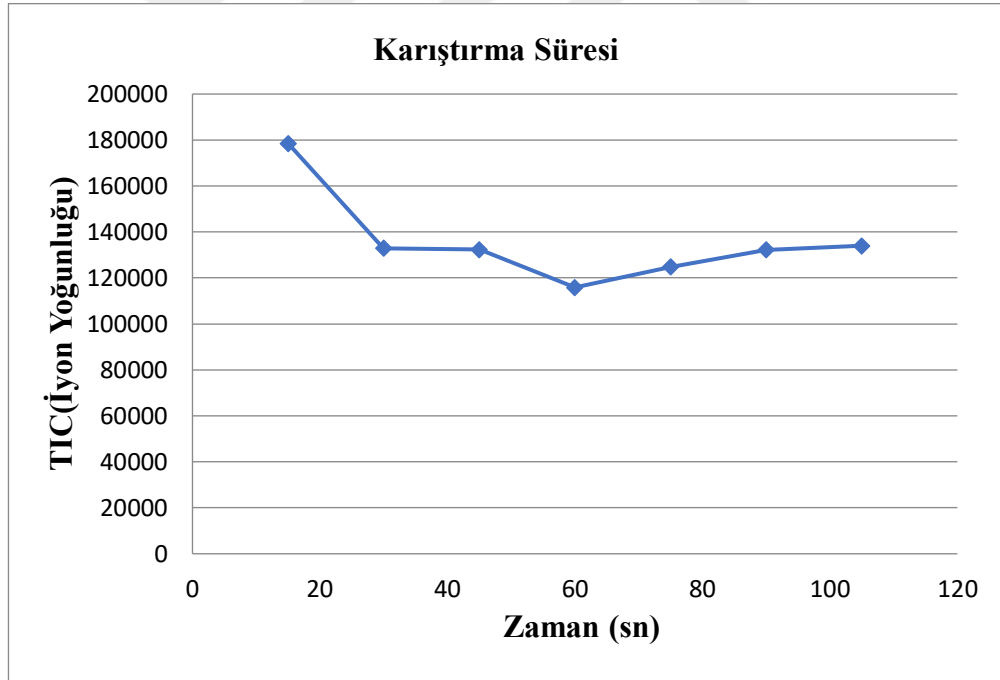


Şekil 4.6 Karıştırma yöntemleri sonucu çözeltilerde gözlenen farklılıklar

4.6. Karıştırma Süreleri ve Etkinlik Analizi

Bu bölümde, karıştırma sürelerinin pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin performansı üzerindeki etkileri analiz edilecektir. Karıştırma sürelerinin optimize edilmesi, pestisit moleküllerinin homojen karışımı ve tespit hassasiyeti açısından değerlendirilecektir.

Tüm parametreler sabit tutularak karıştırma süreleri değiştirilmiş, GC-MS cihazında sonuçlar okutularak etkin süre belirlenmiştir. Zoxamide standartından (5 mg/L) 3 mg nanopartikül ve 200 µL pH 13 tamponu içeren 3 mL' lik 7 ayrı numune hazırlanarak 15-30-45-60-75-90-105 sn sürelerde ultrasonik karıştırma işlemi uygulanarak deney gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminden sonra numuneler santrifüj işleminden sonra ayrılarak üst fazları GC-MS de okutulmuştur. Yapılan deney sonucunda 60 sn karıştırmanın en ideal karıştırma süresi olduğu verisine ulaşılmıştır (Şekil 3.17)



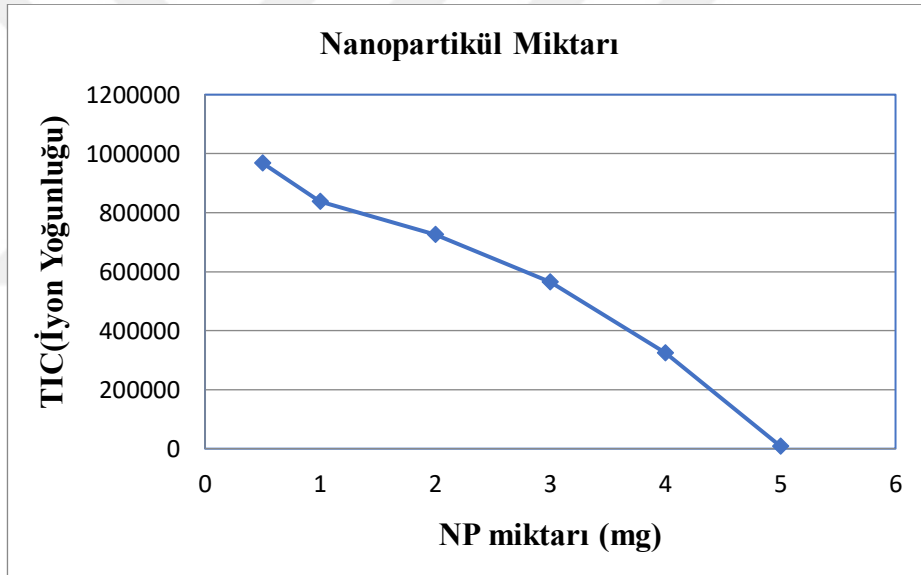
Şekil 4.7 Farklı karıştırma sürelerinde zoxamide miktarındaki değişim.

4.7. Nanopartikül Miktarı Optimizasyonu

Nanopartikül miktarının optimize edilmesi, pestisit moleküllerinin nanopartiküllerle etkileşimlerini maksimize ederek tespit hassasiyetini artırır. Yetersiz miktarda nanopartikül kullanımı tespit hassasiyetinin düşmesine ve doğruluğun azalmasına

neden olabilirken, aşırı miktarda nanopartikül kullanımı da analiz sonuçlarının doğruluğunu olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, optimum nanopartikül miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Nanopartikül miktarının optimize edilmesi için deneysel tasarım ve optimizasyon süreci izlenmiştir. Bu süreçte, nanopartikülün farklı miktarları test edilmiştir.

Nanopartikül miktarı dışındaki tüm parametreler sabit tutularak (250 µL pH 13 tamponu eklenmiş 3mL hacminde 4mg/L zoxamide örneği) 0,5-1-2-4-5 mg tartılan nanopartiküller eklenerek 60 sn ultrasonik karıştırma yapılarak deney prosedürü gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, en ideal nanopartikül miktarı 3 mL çözeltide 5 mg olarak belirlenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Farklı nano partikül miktarları ile zoxamide miktarındaki değişim.

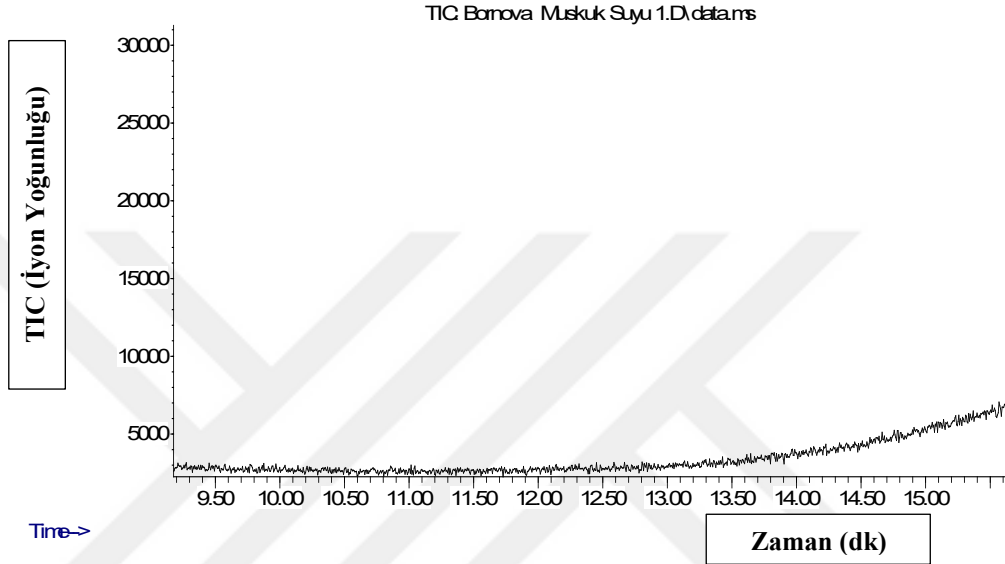
4.8. Gerçek Numune Üzerinde Çalışmalar

4.8.1. Gerçek numuneler üzerinde zenginleştirme (spike) çalışmaları

İzmir Bornova ve Gaziemir ilçelerinden alınan şebeke suyu numuneleri analiz edilmiş, daha sonra numune üzerine 0,1-0,2-0,5 mg/L konsantrasyonlarda zoxamide standartı içerecek şekilde ilave yapılarak GC-MS cihazında okutma yapılmıştır. Son basamakta ise 3 mL hacminde 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide, %5 oranında asetonitril içeren ve 250 µL pH 13 tampon içeren şebeke suyu örnekleri üzerine 5 mg ASA-

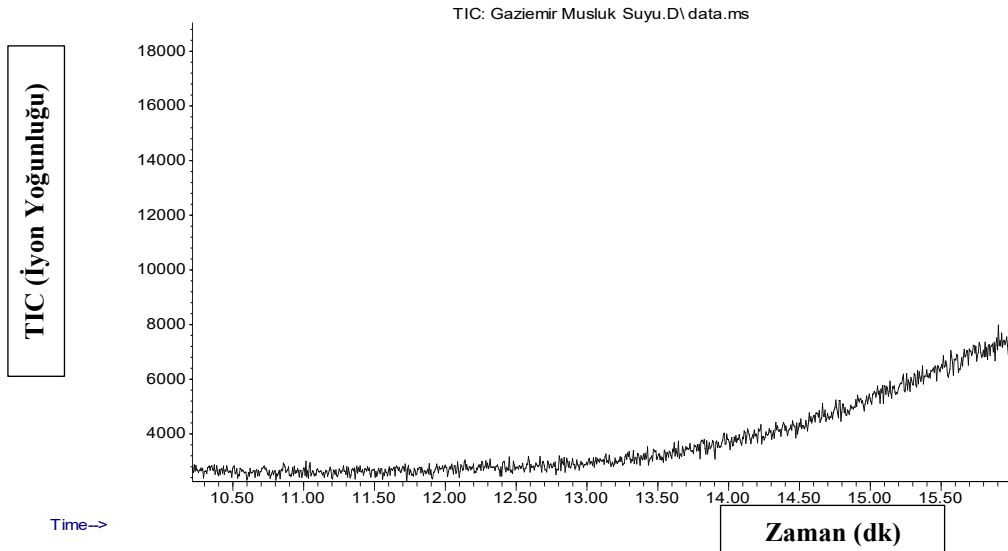
Fe₃O₄ nano partikülü ilave edilerek ekstraksiyon gerçekleştirilerek GC-MS cihazında okutulmuştur. Elde edilen veriler şu şekildedir;

Şekil 4.9 ile gösterilen kromotogramda Bornova ilçesi şebeke suyundan alınan örneğe %5 oranında asetonitril içerecek şekilde asetonitril ilavesi yapılarak GC-MS cihazında analizi yapılmıştır. Yapılan analiz neticesinde herhangi bir pik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.9 Bornova şebeke suyu

Şekil 4.10' da yer alan kromotogramda ise Gazimür İlçesi şebeke suyundan alınan örnek (%5' i asetonitril içerir) GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Bu numunede de herhangi bir pik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.10 Gazimür şebeke suyu

Bornova ve Gaziemir şebeke suları (%5 asetonitril içeren) sırasıyla 0,1 mg/L, 0,2mg/L ve 0,5 mg/L konsantrasyonlarda olacak şekilde zoxamide standartları ile zenginleştirildiğinde elde edilen sonuçlar Tablo 4.2 ve Tablo 4.3 de verilmiştir.

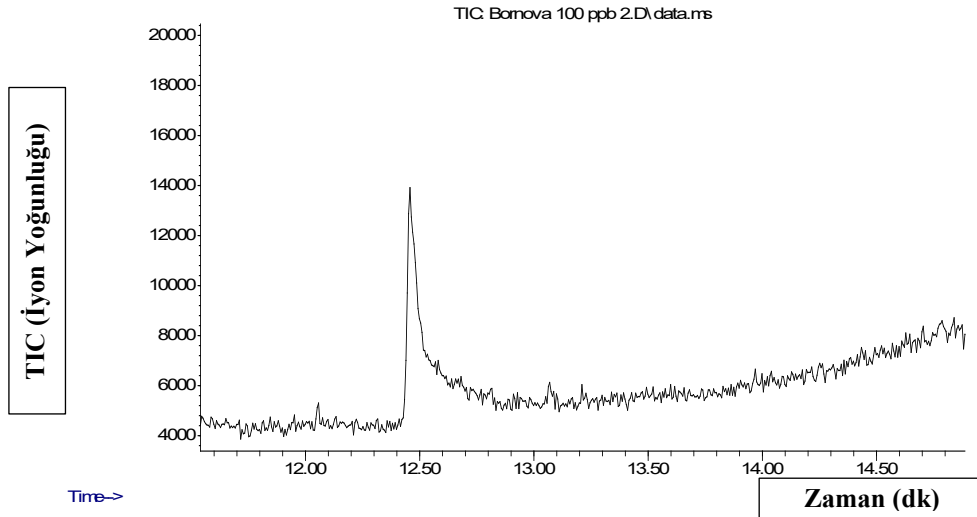
Tablo 4.4 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide içeren Bornova şebeke suyunun kalibrasyon grafiğine göre hesaplanan konsantrasyon değerleri.

	Elde edilen Piklerin Alanları Ortalamaları	y=671623x-35870
0,1 mg/L Zoxamide içerir	26485	0,0928
0,2 mg/L Zoxamide içerir	105580	0,2106
0,5 mg/L Zoxamide içerir	311928,7	0,5178

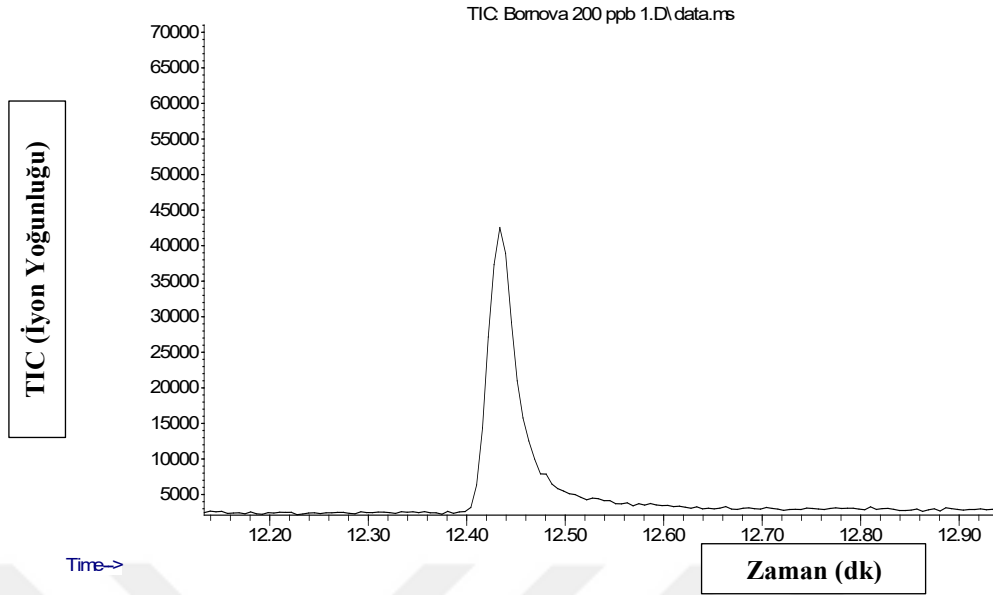
Tablo 4.5 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide içeren Gaziemir şebeke kalibrasyon grafiğine göre hesaplanan konsantrasyon değerleri.

	Elde edilen Piklerin Alanları Ortalamaları	y=671623x-35870
0,1 mg/L Zoxamide içerir	19149,3	0,0819
0,2 mg/L Zoxamide içerir	110562,7	0,2180
0,5 mg/L Zoxamide içerir	298347	0,4976

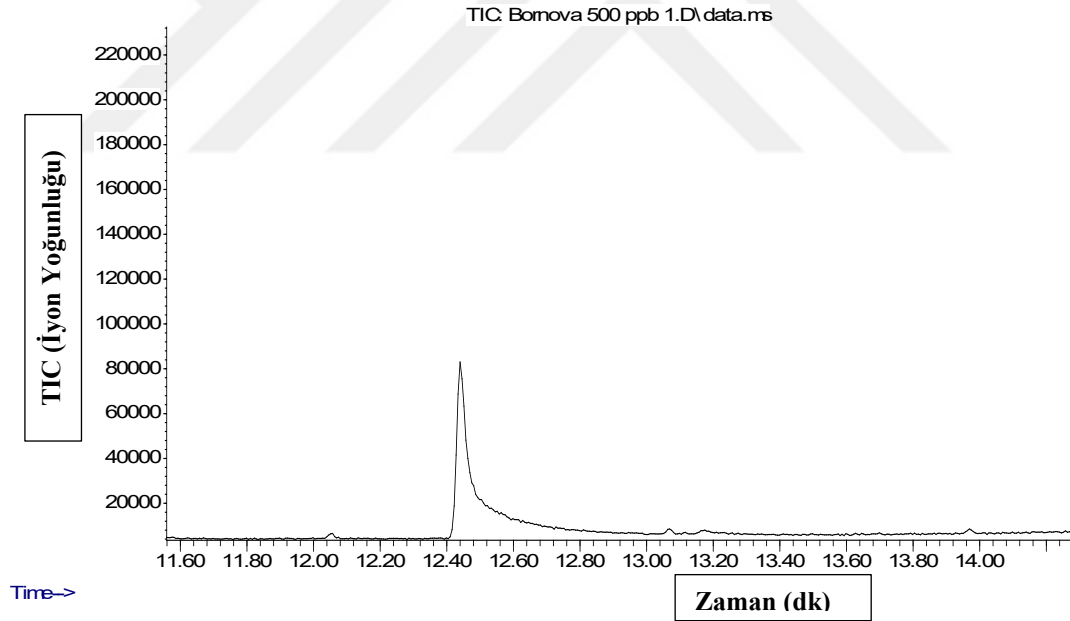
Bornova şebeke suyu zoxamide eklenerek konsantrasyon 0,1 mg/L olarak ayarlandığında elde edilen kromotogram, Şekil 4.11; 0,2 mg/L konsantrasyona ayarlandığında Şekil 4.12; 0,5 mg/L konsantrasyona ayarlandığında ise şekil 4.13 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Bornova şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,1 mg/L

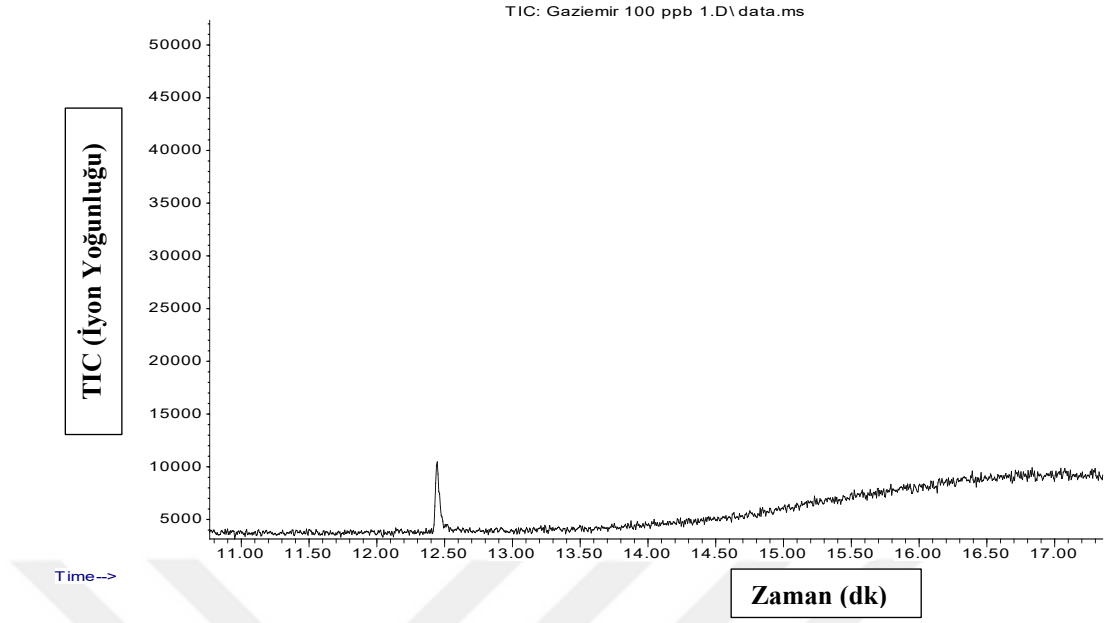


Şekil 4.12 Bornova şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,2 mg/L

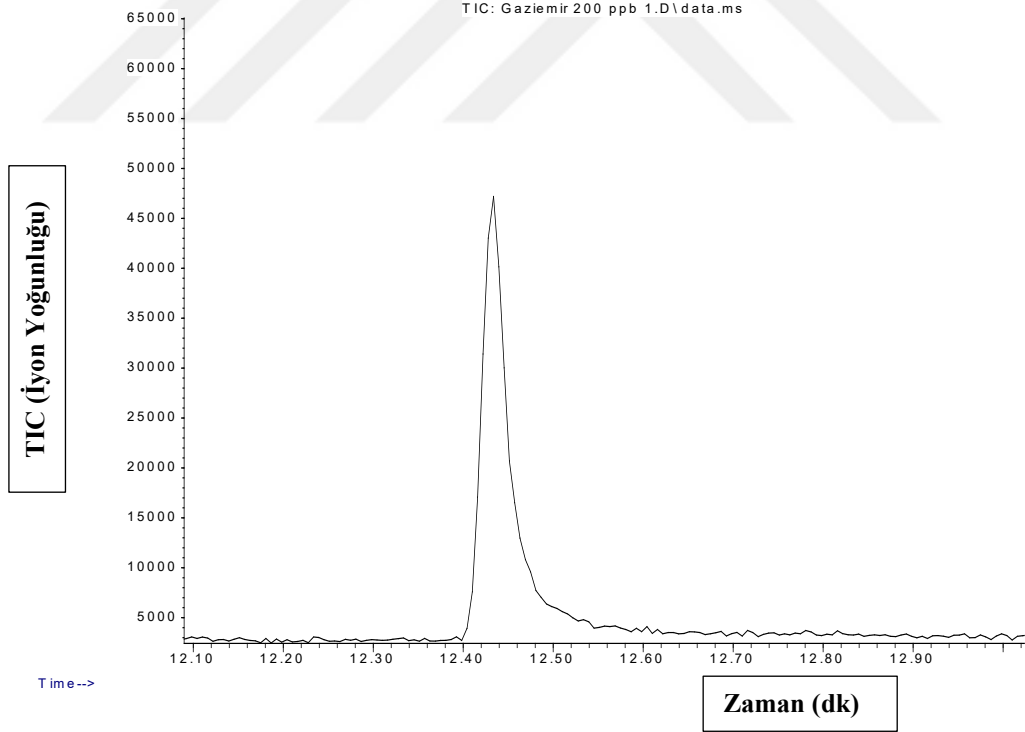


Şekil 4.13 Bornova şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,5 mg/L

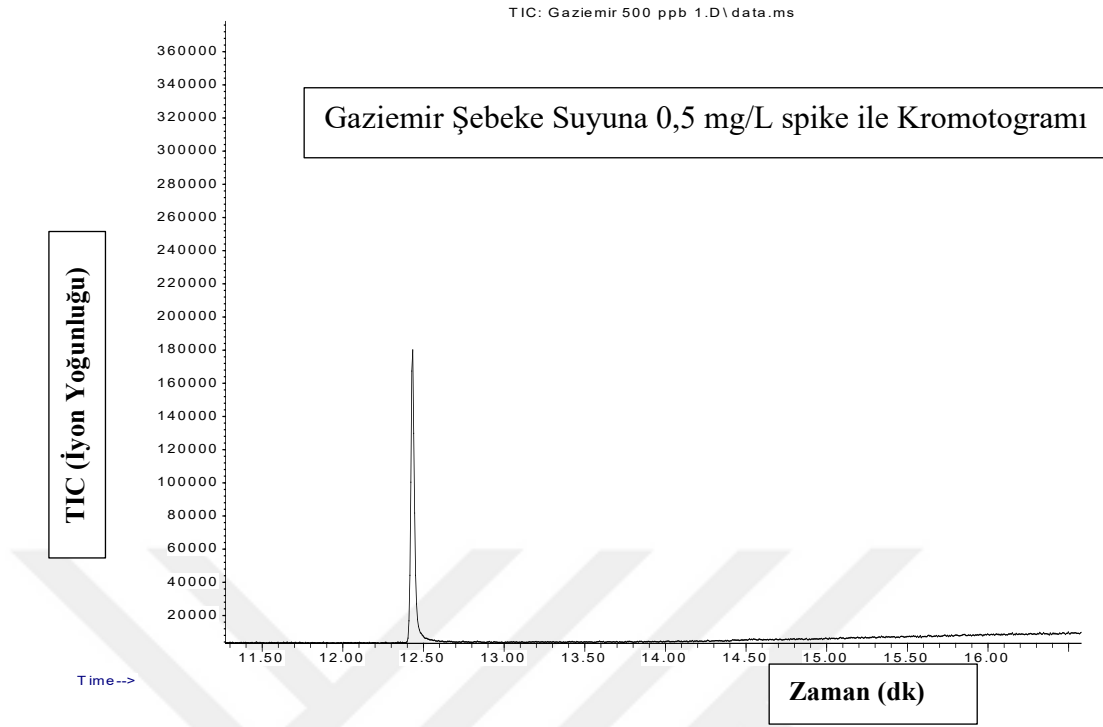
Gaziemir şebeke suyu zoxamide eklenerek konsantrasyon 0,1 mg/L olarak ayarlandığında elde edilen kromotogram, Şekil 4.18; 0,2 mg/L konsantrasyona ayarlandığında Şekil 4.19; 0,5 mg/L konsantrasyona ayarlandığında ise Şekil 4.20 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Gaziemir şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,1 mg/L



Şekil 4.15 Gaziemir şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,2 mg/L



Şekil 4.16 Gaziemir şebeke suyu zoxamide konsantrasyonu 0,5 mg/L

4.8.2. Gerçek numuneler üzerinde zenginleştirme (spike) işlemi sonrası nanopartikül ile yapılan çalışmalar

Bornova İlçesi ve Gaziemir İlçesi şebeke suları kullanılarak 0,1-0,2-0,5 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış 3 mL hacimli numunelerin her birine 250 µL pH 13 tamponu ve 5 mg ASA-Fe₃O₄ nanopartikülü ilave edilerek ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilerek çözelti GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Yapılan çalışmaların GC-MS cihazı kromatogramları (Şekil 4.16) ile gösterilmiştir.

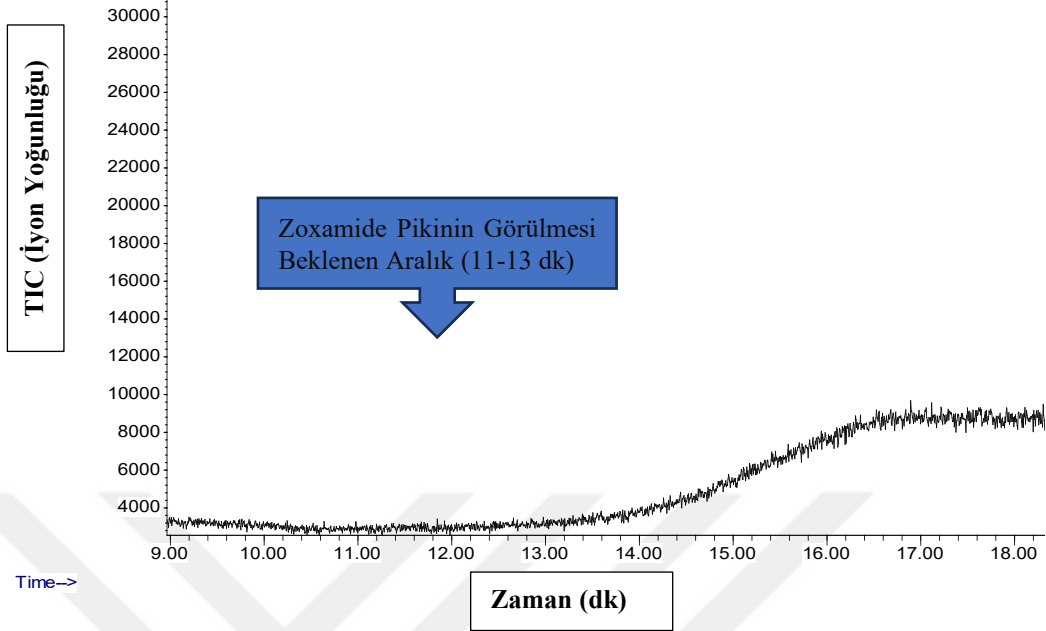
4.8.2.1. Bornova şebeke suyu numunesinde zenginleştirme (spike) işlemi sonrası nanopartikül ile yapılan çalışmalar

Bornova İlçesi içme suyundan alınan örneklere 0,1-0,2-0,5 mg/L olacak şekilde zoxamide ile zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra bu numunelerin herbirine 250 µL pH 13 tamponu ve 5 mg nanopartikül ilave edilerek karıştırma işlemi yapılmış daha sonra santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Çökelti üzerinden alınan örnek GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 ile gösterilen kromatogramlarla verilmiştir.

Abundance

0,1 mg/L Bornova Şebeke Suyunun Np ile Deney Sonrası Kromotogramı

TIC: Bomova Nano ile 100 ppb.D\data.ms

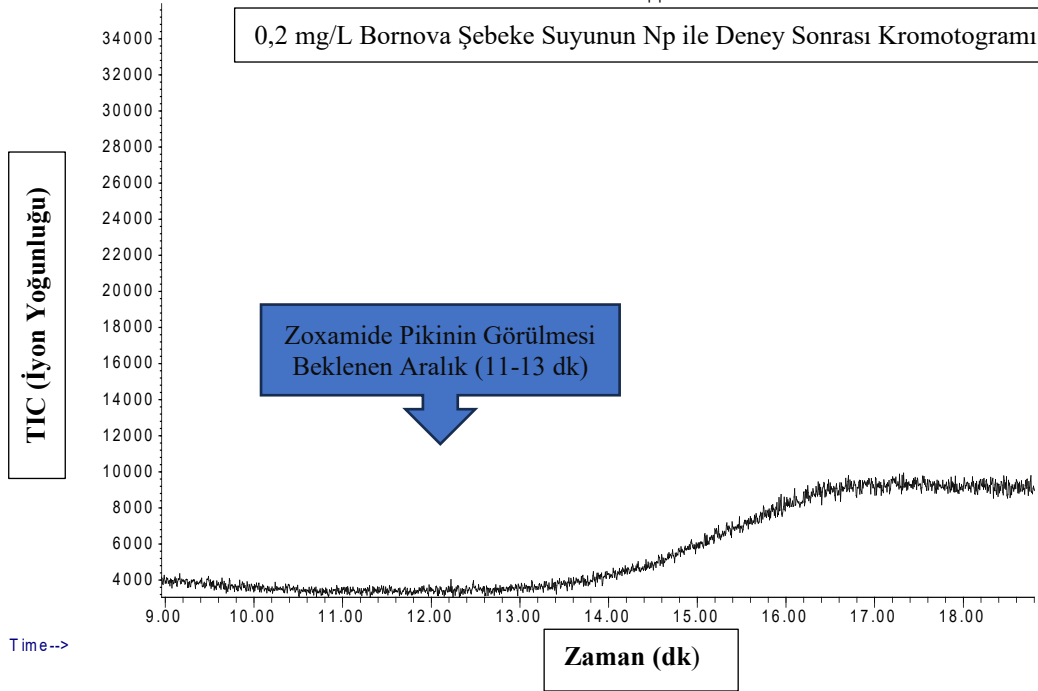


Şekil 4.17 0,1 mg/L zoxamide içeren Bornova şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA-Fe₃O₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.

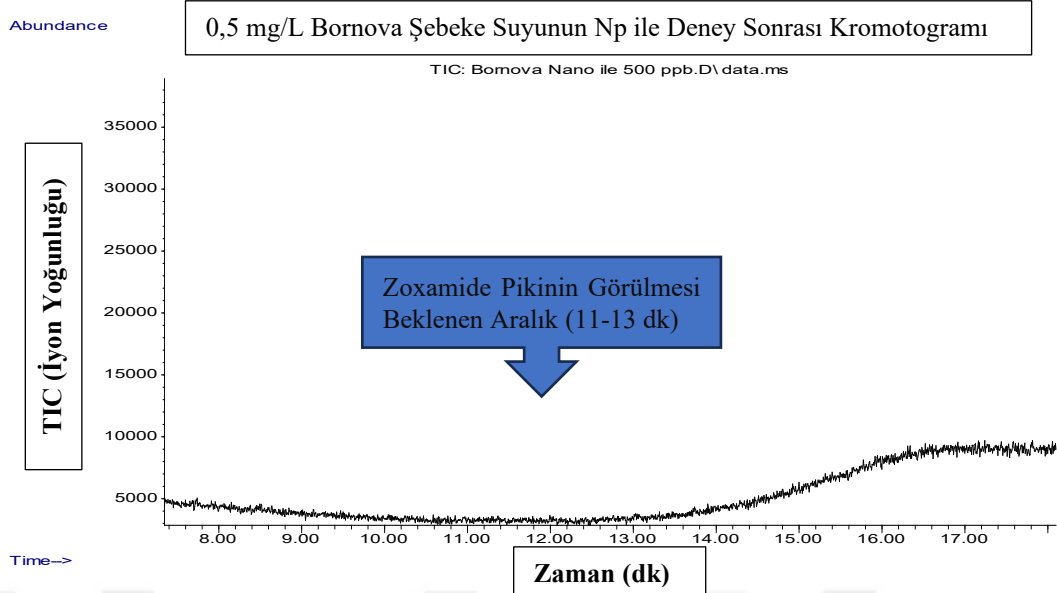
Abundance

0,2 mg/L Bornova Şebeke Suyunun Np ile Deney Sonrası Kromotogramı

TIC: Bomova Nano ile 200 ppb.D\data.ms



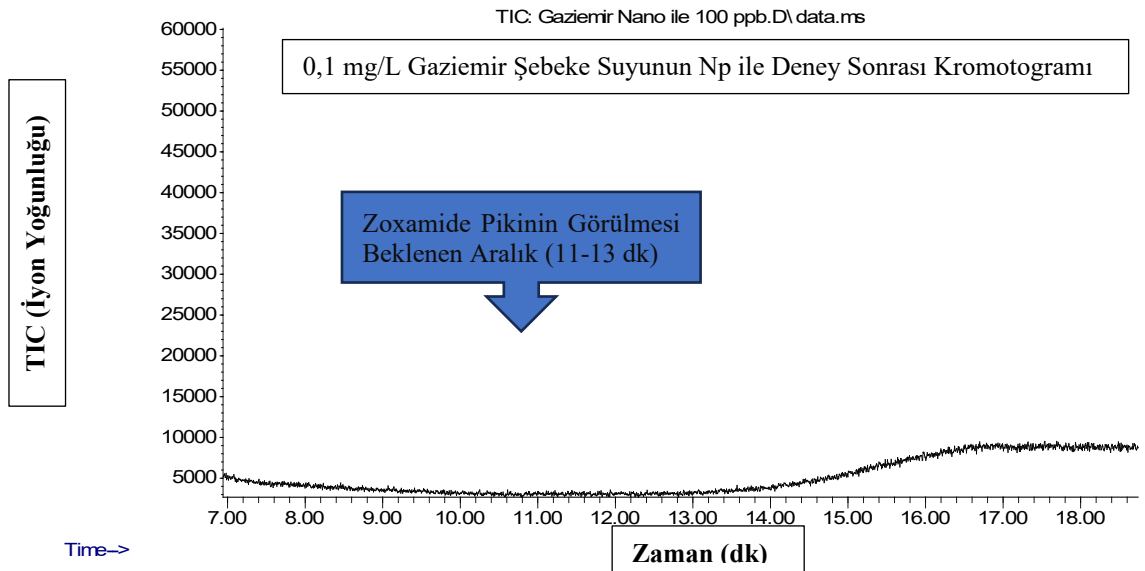
Şekil 4.18 0,2 mg/L zoxamide içeren Bornova şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA-Fe₃O₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.



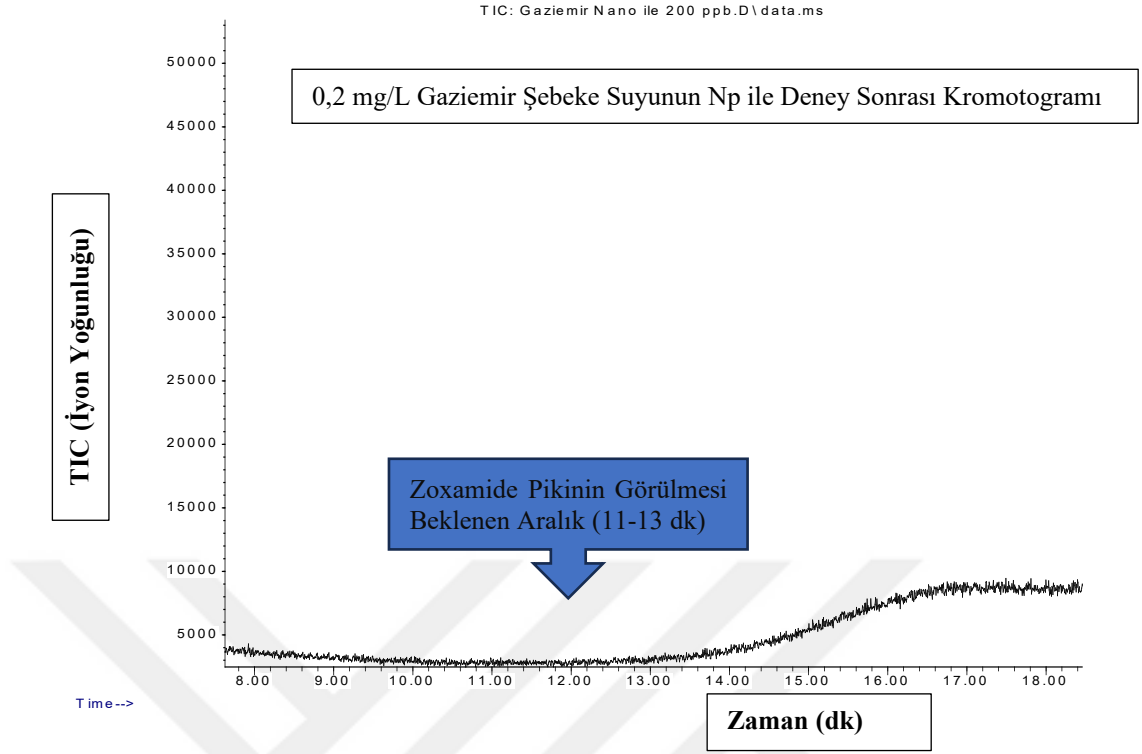
Şekil 4.19 0,5 mg/L zoxamide içeren Bornova şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA-Fe₃O₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.

4.8.2.2. Gaziemir şebeke suyu numunesinde zenginleştirme (spike) işlemi sonrası nanopartikül ile yapılan çalışmalar

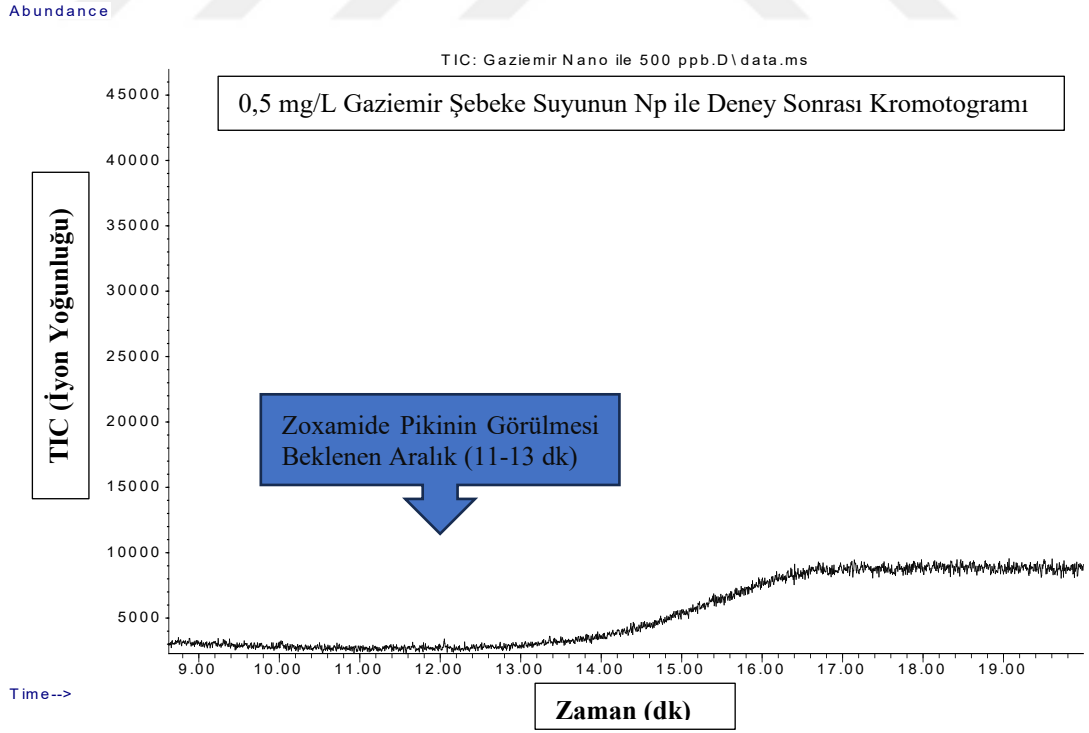
Gaziemir İlçesi içme suyundan alınan örnekler 0,1-0,2-0,5 mg/L olacak şekilde zoxamide ile zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra bu numunelerin herbirine 250 µL pH 13 tamponu ve 5 mg nanopartikül ilave edilerek karıştırma işlemi yapılmış daha sonra santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Çökelti üzerinden alınan örnek GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 ile gösterilen kromotogramlarla verilmiştir.



Şekil 4.20 0,1 mg/L zoxamide içeren Gaziemir şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA-Fe₃O₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı



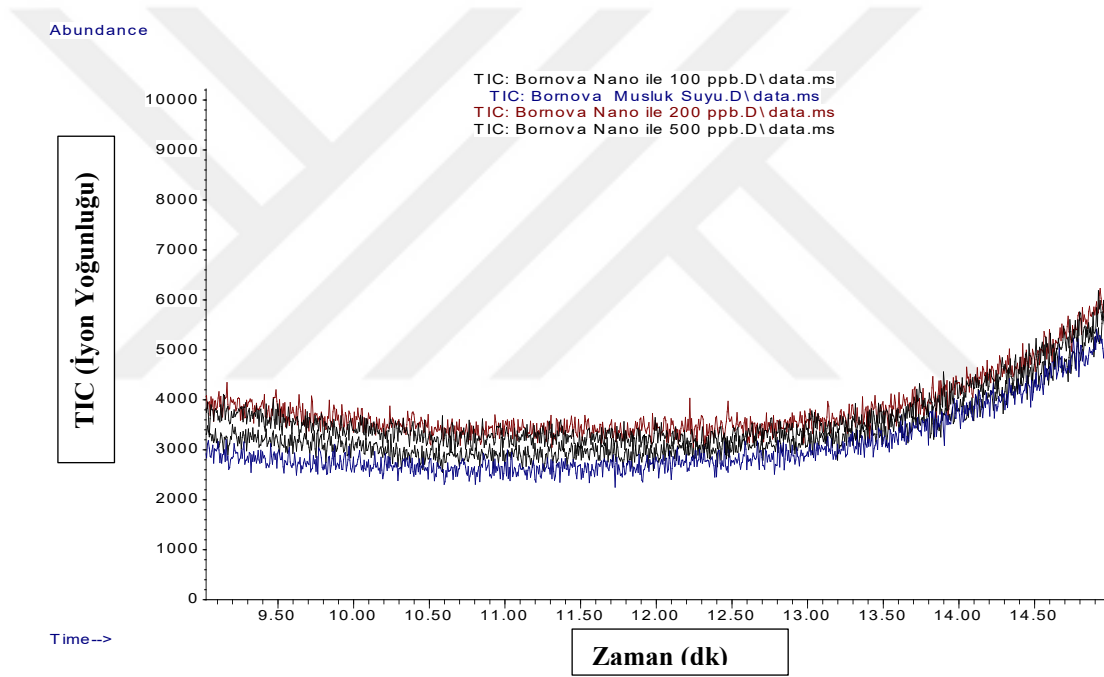
Şekil 4.21 0,2 mg/L zoxamide içeren Gaziemir şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA-Fe₃O₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.



Şekil 4.22 0,5 mg/L zoxamide içeren Gaziemir şebeke suyunun deney prosedürü (5mg ASA-Fe₃O₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı

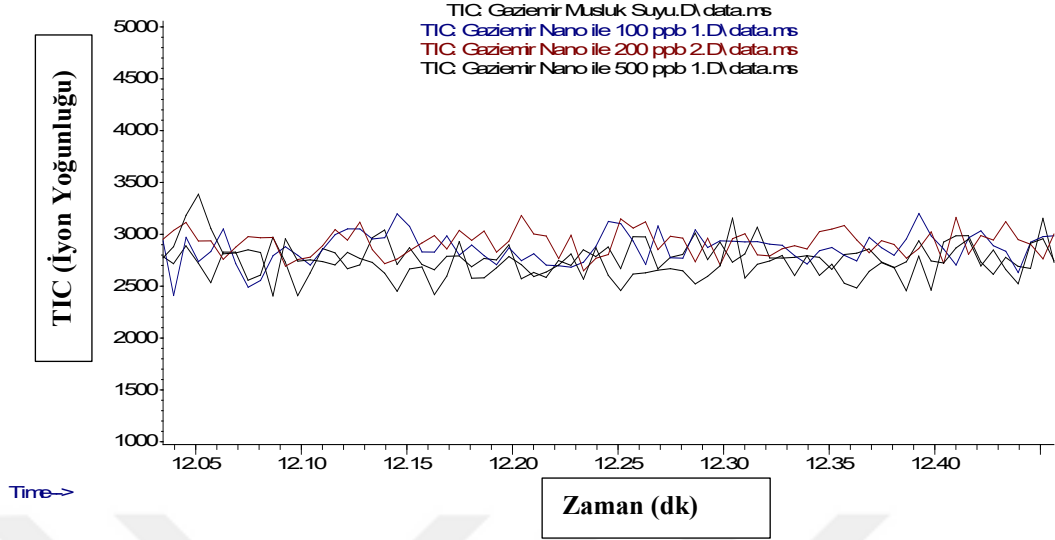
4.8.2.3. Bornova ve Gaziemir şebeke sularında zenginleştirme işlemi yapılan numuneler üzerinde deney prosedürü sonuçlarının karşılaştırılması

Bornova ve Gaziemir İlçelerinde zenginleştirme (spike) işlemi yapılarak hazırlanan 0,1 mg/L, 0,2 mg/L ve 0,5 mg/L konsantrasyondaki zoxamide örneklerine tampon ile nanopartikül ilave edilerek sırasıyla karıştırma ve santrifüj işlemleri uygulanmış, zoxamide tutan nanopartiküller ayrılarak çözelti GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuç kromatogramları ile Bornova ve Gaziemir içme sularına herhangi bir spike işlemi yapılmadan elde edilen kromatogramları karşılaştırılmıştır. Zoxamide pestisitinin ortamdan uzaklaştırıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.23 ve Şekil 4.24).



Şekil 4.23 Bornova şebeke suyu ve Bornova şebeke suyunun spike işlemi sonrası 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide içeren örneklerinde deney prosedürü (5mg ASA-Fe₃O₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromatogramı

Abundance



Şekil 4.24 Gaziemir şebeke suyu ve Gaziemir şebeke suyunun spike işlemi sonrası 0,1-0,2-0,5 mg/L zoxamide içeren örneklerinde deney prosedürü (5mg ASA-Fe₃O₄ ve 250 µL pH 13 tampon eklendikten sonra dkfe ile elde edilen çözelti) sonrası GC-MS kromotogramı.

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 de görüldüğü gibi spike işlemi yapılarak zoxamide ile zenginleştirilen örneklerde nanopartikül ile yapılan DKFE sonrası zoxamide tamamen örneklerden alınmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Araştırma kapsamında, pestisit tespitinde kullanılan nanopartiküllerin etkinliği değerlendirilmiş ve çeşitli deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, nanopartikül-pestisit etkileşimlerini, karıştırma yöntemlerinin etkinliğini, ortam pH'ı ve tampon miktarı ile nanopartikül miktarının optimize edilmesini içermektedir. Çalışma sonucunda aşağıdaki temel sonuçlar elde edilmiştir:

- **ASA kaplı Fe_3O_4 nanopartiküllerinin üstünlüğü:** ASA- Fe_3O_4 nanopartikülleri, yüksek yüzey alanı, reaktivite ve manyetik özellikleri ile pestisit tespitinde üstünlük sağlamıştır. Bu nanopartiküller, diğer nanopartiküllere kıyasla daha yüksek performans sergilemiştir.

- **Ultrasonik yöntemlerinin etkinliği:** Ultrasonik karıştırma yöntemi, pestisit tespitinde kullanılan analitik yöntemlerin performansını artırmak için etkili ve güvenilir yöntemlerdir. Ultrasonik karıştırma, yüksek hassasiyet ve hızlı karıştırma sağlar. Ultrasonik karıştırma ile 60 sn süre ile yapılan karıştırma en etkin karıştırma yöntemi ve süresi olmuştur.

- **Ortam pH'ı ve miktarı:** Yapılan çalışmalarda zoxamide ve ASA- Fe_3O_4 etkileşiminin bazik ortamda daha iyi gerçekleştiği tespit edilmiştir. Zoxamide pH 13 tamponu ilavesi ile tamamen ortamdan alınmıştır.

- **Nanopartikül miktarının optimizasyonu:** Nanopartikül miktarının optimize edilmesi, pestisit moleküllerinin nanopartiküllerle etkileşimlerini maksimize ederek tespit hassasiyetini artırmıştır. 5 mg analitik yöntemlerin doğruluğunu ve kesinliğini artırmıştır.

5.1. Nanopartikül ve Kaplama Tekniklerinin Geliştirilmesine Yönelik Öneriler

Araştırma sonuçlarına dayanarak, nanopartikül ve kaplama tekniklerinin geliştirilmesine yönelik aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

Nanopartikül yüzey modifikasyonları: Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonları, pestisit tespitinde hassasiyet ve doğruluğu artırmak için optimize edilmelidir. Biyomoleküller veya polimerler ile yüzey modifikasyonları, nanopartiküllerin reaktivitesini ve tespit hassasiyetini artırabilir.

Farklı nanopartikül türlerinin araştırılması: Nanopartiküllerin sentezi ve kararlılığı, çevresel ve biyolojik sistemlerde güvenli ve etkili kullanım için önemlidir. Farklı nanopartikül türleri ve yüzey kaplama teknikleri, pestisit tespitinde daha yüksek performans sağlayacak şekilde araştırılmalı ve geliştirilmelidir. Nanopartiküllerin uzun süreli kararlılığını sağlamak ve biyoyumumluluğunu artırmak için yeni sentez yöntemleri geliştirilebilir.

Karıştırma yöntemlerinin optimizasyonu: Karıştırma yöntemlerinin etkinliği, nanopartikül-pestisit etkileşimlerini ve tespit hassasiyetini etkileyen önemli bir faktördür. Farklı karıştırma yöntemleri, nanopartikül-pestisit etkileşimlerini optimize edecek şekilde test edilmeli ve geliştirilmelidir.

Bu araştırma, nanopartikül tabanlı analitik yöntemlerin pestisit tespitinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonları ve optimize edilmesi, çevresel ve biyolojik sistemlerde pestisit tespitine yönelik sonuçlar elde edilmesine olanak tanır. Ayrıca, bu yöntemlerin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması, pestisit kalıntılarının izlenmesi ve yönetilmesi açısından önemli avantajlar sunar.

5.2. Çalışmanın Potansiyel Uygulamaları

Araştırma bulguları, pestisit tespiti ve çevresel izleme alanlarında çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptir:

Çevresel izleme ve kontrol: Nanopartikül tabanlı tespit yöntemleri, çevresel örneklerdeki pestisit kalıntılarının hassas tespitini sağlayarak çevresel izleme ve kontrol çalışmalarına önemli katkılar sunabilir.

Gıda güvenliği: Pestisit kalıntılarının gıda ürünlerinde tespiti, gıda güvenliği açısından büyük önem taşır. Nanopartikül tabanlı tespit yöntemleri, gıda ürünlerindeki pestisit kalıntılarının hassas ve doğru bir şekilde tespit edilmesini sağlayabilir.

Bu çalışmanın sonuçları, pestisit kalıntılarının çevresel ve biyolojik sistemlerde izlenmesi ve yönetilmesi açısından önemli uygulamalara sahiptir:

Tarımsal alanlarda kullanılan pestisitlerin kalıntılarının tespiti ve izlenmesi: Bu çalışma, tarımsal alanlarda kullanılan pestisitlerin kalıntılarının hassas ve doğru bir şekilde tespit edilmesini sağlayarak, tarım üretiminin daha güvenli ve sürdürülebilir olmasına katkı sağlar. Bu da, tarım ürünlerinin kalitesini artırır ve tüketici sağlığını korur.

Gıda güvenliği ve halk sağlığına yönelik pestisit kalıntılarının belirlenmesi: Gıda güvenliği ve halk sağlığı açısından pestisit kalıntılarının belirlenmesi büyük önem taşır. Bu araştırma, gıda ürünlerinde bulunan pestisit kalıntılarının düşük tayin limitlerinde hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlayarak, tüketici sağlığının korunmasına katkı sağlar.

Çevresel izleme çalışmaları ve biyolojik çeşitliliğin korunması: Çevresel izleme çalışmaları, ekosistemlerin sağlığını değerlendirmek ve biyolojik çeşitliliği korumak açısından kritik öneme sahiptir. Bu araştırma, çevresel örneklerde bulunan pestisit kalıntılarının hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlayarak, ekosistemlerin korunmasına ve biyolojik çeşitliliğin sürdürülmesine katkı sağlar.

Bu çalışmada, nanopartikül tabanlı analitik yöntemlerin pestisit tespitinde kullanılabilirliği araştırılmış, çeşitli nanopartiküller, tampon etkisi ve karıştırma yöntemleri test edilmiştir. ASA-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin pestisit tespitinde kullanılabilir olduğu belirlenmiştir. Karıştırma yöntemlerinin pestisit tespitindeki etkinlikleri karşılaştırılmış, ultrasonik ile yapılan karıştırma işleminin pestisit tespitinde güvenilir sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Tampon çözeltiler ve miktarları

ile çalışmalar yapılmış, model pestisit olarak seçtiğimiz zoxamide' in nanopartikül ile bazık ortamda en etkin bağlanmayı sağladığı görülmüştür.

Yaptığımız çalışmanın sonuçlarını değerlendirecek olursak, çalışmanın hem analizde iyileştirmeye sebep olduğu hem de evre kimyası açısından pestisitlerin tamamen ortadan kaldırılması için yeni bir analitiksel yöntem olarak kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Agrios, G. N. (2019). *Plant Pathology*. Academic Press.
- Aktar, W., Sengupta, D., ve Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, 2(1), 1-12.
- Alam, S., Srivastava N., Saini M. K., Kumar J. (2021). Magnetic solid-phase extraction using magnetite-based core-shell nanoparticles with silica network (SiO₂) coupled with GC-MS/MS analysis for determination of multiclass pesticides in water. *Journal of AOAC International*, 104(3), 633-644.
- Alivisatos, P. (2004). "Nanotechnology and the Future of Medicine". *Nature*, 512.
- Altieri, M. A. (1999). The ecological role of biodiversity in agroecosystems. *Agriculture, Ecosystems ve Environment*, 74(1-3), 19-31.
- Alvarez, P. J. J., Chan, C. K., Elimelech, M., Halas, N. J., ve Villagrán, D. (2010). Emerging Nanotechnology for Sustainable Water Treatment. *Science*, 330(6007), 761-765
- Ambrus, Á. (2019). Pesticide residues: Analytical methods. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 83, 1-45.
- Binnig, G., ve Rohrer, H. (1982). "Scanning Tunneling Microscopy". *Physical Review Letters*, 139.
- Borm, P. J. A., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K., ... ve Schins, R. P. F. (2006). Nanoparticles and the human body: Toxicological aspects. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 213(1), 70-76.
- Brito, P. F., Matos, J. R., ve Santos, A. (2014). Magnetic Stirring: Techniques and Applications. *Journal of Analytical Chemistry*, 69(1), 76-83.
- Buckle, A. P., ve Smith, R. H. (2020). *Rodent Pests and Their Control*. CABI.
- Buzea, C., Pacheco, I. I., ve Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(4), MR17-MR71.
- Carson, R. (1962). *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin.
- Carvalho, F. P. (2017). Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 6(2), 48-60.
- Carvalho, F. P. (2017). Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 6(2), 48-60.
- Casida, J. E., ve Durkin, K. A. (2017). *Neuroactive Insecticides: Targets, Selectivity, Resistance, and Secondary Effects*. Elsevier.
- Casida, J. E., ve Quistad, G. B. (1995). *Pyrethrum Flowers: Production, Chemistry, Toxicology, and Uses*. Oxford University Press.

- ChemicalBook. (2025). Zoxamide. *ChemicalBook*. 1
- Chen, J., Li, X., ve Dong, H. (2012). Surface Chemistry and Nanoparticle Sensing Mechanisms. *Analytical Chemistry*, 84(2), 601-608.
- Cheng, Y., Yin, L., ve Li, J. (2015). Reactivity of nanoparticles and their biological implications. *Nanotechnology Review*, 4(6), 470–480.
- Colborn, T., Dumanoski, D., ve Myers, J. P. (1996). *Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence, and Survival? A Scientific Detective Story*. New York: Dutton Publishing.
- Corma, A. (2004). "Chemistry at the Nanoscale: Nanocatalysts". *Science*, 112.
- Craddock, J. C., Vineis, P., ve Pirastu, R. (2001). Monitoring human exposure to pesticides. *Toxicology Letters*, 120(1-3), 345-353.
- D.S. Chormey, Erarpat S., Zaman B.T., Özdoğan N, Yağmuroğlu O., Bakırdere S. (2023.) Nanoflower synthesis, characterization and analytical applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*,
- Dikmen, A., Erulaş, S., ve Acar, E. (2020). Sprey Esaslı Damlacık Oluşturma Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi. *Journal of Analytical Chemistry*, 75(2), 145-152.
- Du, Y., Xu, J., ve Yu, J. (2016). Fluorescent Sensors for Pesticide Detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 74, 103-110.
- Duke, S. O., ve Powles, S. B. (2019). Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management. Wiley.
- Eaton, P., vd. (2009). "Nanoparticles and Their Role in Drug Delivery Systems". *International Journal of Nanomedicine*, 14.
- Ecobichon, D. J. (2001). Pesticide use in foods and the environment: mechanisms of pesticide toxicity. Kluwer Academic Publishers.
- Ehler, L. E. (2006). Integrated pest management (IPM): definition, historical development and implementation. *Agricultural Ecosystems ve Environment*, 19(1), 45-57.
- El Badawy, A. M., Silva, R. G., Morris, B., Scheckel, K. G., Suidan, M. T., ve Tolaymat, T. M. (2010). Impact of environmental conditions (pH, ionic strength and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions. *Environmental Science ve Technology*, 44(4), 1260–1266.
- Erarpat, S., Yıldız, B., ve Köseoğlu, H. (2019). Akıllı Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyon: Yöntem Geliştirme ve Optimizasyon. *Journal of Chromatography*, 84(4), 78-85.
- FAO. (2007). Zoxamide. Food and Agriculture Organization.

- Field, A. (2013). *Discovering Statistics Using IBM SPSS Statistics*. SAGE Publications.
- Fillion, J., Hindle, R., Lacroix, M., ve Conlan, X. (2000). Multiresidue method for the determination of pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of AOAC International*, 83(1), 45-54.
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., ve Fava, F. (2015). Emerging pollutants in soils: a review of recent literature. *Environmental International*, 86, 147-168.
- Gill, R. J., Ramos-Rodriguez, O., ve Raine, N. E. (2012). Pesticides' impact on pollinators: Exposed colonies recruit more foragers, but foragers are less efficient, leading to colony-level losses. ResearchGate Publication.
- Goswami, T., Ghosh, S., ve Dey, P. (2008). Nanoparticles in pesticide delivery systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(2), 510–515.
- Han, D., Yan, J., Zhao, C., ve Zhang, Y. (2023). Review on the use of magnetic nanoparticles in the detection of environmental pollutants. *Water*, 15(17), 3077.
- Han, Y., Zhao, L., Chen, R., Wang, M., ve Liu, J. (2025). Advances in detection technologies for pesticide residues and heavy metals in rice: A comprehensive review of spectroscopy, chromatography, and biosensors. *Foods*, 14(6), 1070.
- Hassani, S., Ganjali, M. R., ve Norouzi, P. (2020). Nanoparticles for detection of environmental contaminants: Pest control. *Environmental Pollution*, 263, 95–102
- Hewitt, H. G. (2021). *Fungicides in Crop Protection*. CABI.
- Homola, J. (2006). *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer.
- Huang, X., Li, L., ve Zhao, Y. (2008). Polymeric nanoparticles in agriculture and environmental applications. *Environmental Science and Technology*, 42(1), 341–347.
- Hubetska, T. S., Wu, X., Chen, L., ve Xu, X. (2020). Application of hydrophobic magnetic nanoparticles as cleanup adsorbents for pesticide residue analysis in fruit, vegetable, and various soil samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(47), 13550–13561 <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00601>
- ISO. (2010). ISO 17025: General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories. *International Organization for Standardization*.
- Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press.
- Jiang, Y., Liu, D., ve Zhang, R. (2014). Controlled release of pesticides via nanoparticles: A review. *Environmental Pollution*, 186, 743–750.
- Johnson, R. A., Wichern, D. W., ve Peña, D. (2017). *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Pearson.

- Kah, M., Beulke, S., Tiede, K., ve Hofmann, T. (2018). Nanopesticides: State of knowledge, environmental fate, and exposure modeling. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(3), 182–217.
- Kalia, A., Bhardwaj, A., ve Kumar, A. (2014). Polymers in nanotechnology for agriculture. *Journal of Polymer Science*, 52(1), 186–194.
- Karlıdağ, N. E., Toprak, M., Demirel, R., Zaman, B. T., ve Bakırdere, S. (2022). Development of copper nanoflowers based dispersive solid-phase extraction method for cadmium determination in shalgam juice samples using slotted quartz tube atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 396, 133669.
- Khan, M., Ali, A., ve Ahmed, S. (2012). Nanomaterials in agricultural applications. *Science of the Total Environment*, 439, 455–460.
- Klein, T., Müller, A., ve Becker, M. (2011). Nanotechnology in food processing and packaging. *Food Control*, 22(1), 137–145.
- Krieger, R. (2010). Hayes' handbook of pesticide toxicology. Academic press.
- Kumar, A., ve Banerjee, S. (2013). "Nanomaterials and Nanocomposites: Synthesis and Applications". *Springer*, 39.
- Kwon, Y. M., Kim, J. H., ve Park, S. Y. (2013). Polymeric nanoparticles for drug delivery and agricultural applications. *Journal of Nanobiotechnology*, 11, 242.
- Li, M., Xu, Q., ve Zhao, W. (2016). Magnetic nanoparticles for pesticide detection in agricultural environments. *Science of the Total Environment*, 559, 241–248.
- Li, X., Shen, J., ve Zhou, Q. (2018). Advances in Analytical Techniques for Trace Pesticide Detection in Environmental Samples. *Journal of Environmental Science and Technology*, 52(4), 1634–1648.
- Li, Y., Zhang, Z., ve Zhou, M. (2015). Adsorption of Pesticides on Nanoparticles. *Journal of Environmental Sciences*, 30(1), 67-73.
- Liu, J., Huang, W., ve Hu, X. (2012). Chemical and Physical Properties of Nanoparticles. *Nanotechnology*, 22(1), 112-119.
- Liu, J., Wang, Y., ve Li, W. (2014). Hydrophobic and Hydrophilic Interactions in Nanoparticle Chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, 78-84.
- Liu, Y., Wang, X., ve Zhang, H. (2011). Biological applications of nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 6(9), 553–560.
- Liu, Y., Yu, T., ve Zhang, D. (2007). Nanotechnology in biomedical applications. *Nano Today*, 2(4), 26–31 [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70113-7](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70113-7)
- Liu, Y., Zhao, Y., ve Sun, B. (2009). Lipid-coated nanoparticles for targeted delivery of pest control agents. *Nanotechnology*, 20(5), 576–582
- Lyr, H. (1995). Modern selective fungicides: properties, applications, mechanisms of action. Gustav Fischer Verlag Jena.

- Marco, M. P., ve Barceló, D. (1996). Environmental applications of analytical immunosensors. *Trends in Analytical Chemistry*, 15(6), 234-242.
- Mason, T. J. (2002). *Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry*. Royal Society of Chemistry.
- Matsumura, F. (2019). *Toxicology of Insecticides*. CRC Press.
- Matthews, G. (2006). *Pesticides: Health, Safety and the Environment*. Oxford: Wiley-Blackwell.
- Mayer, K. M., ve Hafner, J. H. (2013). Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chemical Reviews*, 111(6), 45-53.
- Mayer, K. M., ve Hafner, J. H. (2013). Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chemical Reviews*, 115(7), 156-162.
- Meehan, A. P. (2016). *Rodenticides and Their Application in Pest Management*. Springer.
- Mohan, S., Patel, R., ve Verma, A. (2015). Nanotechnology in cancer therapy. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 11(1), 92–105.
- Morris, D. (2007). "Nanotechnology in Electronics". *Nature Materials*, 120.
- Mostafalou, S., ve Abdollahi, M. (2013). Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 268(2), 157-177.
- Mostafalou, S., ve Abdollahi, M. (2017). Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 307, 96-121.
- Neto, D. M. A., Rocha, J. S., Fechine, P. B. A., Vivas, L., Singh, D. P., ve Freire, R. M. (2020). Magnetic nanoparticles in analytical chemistry. In *Materials Research Proceedings* (Vol. 66, pp. 173–216).
- Niessen, W. M. A. (2007). *Liquid chromatography-mass spectrometry*. CRC press.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., ve Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 823–839.
- Özcan, S., Tor, A., ve Aydin, M. E. (2012). Application of magnetic nanoparticles to residue analysis of organochlorine pesticides in water samples by GC/MS. *Journal of AOAC International*, 95(5), 1343–1349.
- Perry, C. J., Søvik, E., Myerscough, M. R., ve Barron, A. B. (2015). Chronic pesticide exposure severely affects individual and colony-level traits in bees. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 282(1810), 20151738.
- Pimentel, D. (2021). *Pesticides and Their Impact on Environment and Society*. Elsevier.

- Popp, J., Pető, K., ve Nagy, J. (2018). Pesticide productivity and food security. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 38(1), 22.
- Pretty, J., ve Bharucha, Z. P. (2015). Integrated Pest Management for Sustainable Intensification of Agriculture in Asia and Africa. *Insects*, 6(1), 152–182.
- Puskar, P., Singh, M., ve Kapoor, R. (2013). Toxicological impact of nanoparticle coatings in agricultural applications. *Environmental Research Letters*, 8(2), 186–191
- Roco, M. C. (2003). "The Role of Nanotechnology in the Future of Manufacturing". *Science and Engineering in Nanotechnology*, 87.
- Ross, M. A., ve Lembi, C. A. (2018). *Applied Weed Science: Including the Ecology and Management of Invasive Plants*. Pearson.
- Salata, O. V. (2004). "Applications of Nanoparticles in Medicine and Environmental Protection". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 613.
- Salazar Sandoval, S., Bruna, T., Maldonado-Bravo, F., Jara, P., Caro, N., Rojas-Romo, C., González-Casanova, J., Gómez, D. R., Yutronic, N., Urzúa, M., ve Rodríguez-San Pedro, A. (2023). Nanomaterials for potential detection and remediation: A review of their analytical and environmental applications. *Coatings*, 13(12), 2085.
- Sánchez-Bayo, F., ve Goulson, D. (2015). Bee declines driven by combined stress from parasites, pesticides, and lack of flowers. *Science*, 347(6229), 1255957
- Schmid, K. (2019). "Environmental Impact of Nanotechnology". *Environmental Science ve Technology*, 27.
- Schmidt, H., ve Schmid, B. (2011). Nanoparticles in Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*, 83(1), 29-37.
- Senseman, S. A. (2007). *Herbicide handbook*. Weed Science Society of America.
- Serbest H., Bakırdere S., Keyf S. (2022). Determination of gold at trace levels in gold plating wastewater samples by vortex-assisted amidosulfonic acid-coated magnetic nanoparticle-based solid-phase microextraction method prior to slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometric measurements. *Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences* 2022
- Sherma, J. (2000). *Analytical methods for pesticides and plant growth regulators*. Academic press.
- Singh, R., Lillard, J. W., ve Lillard, J. R. (2015). Magnetic nanoparticles for targeted drug delivery. *Nature Materials*, 14(1), 74–76.
- Smith, K. P., Yang, L., ve Nunes, L. (2017). Vortex Mixing for Sample Preparation. *Journal of Chromatography*, 1425, 98-104.
- Sokolov, K., Aaron, J., ve Gambhir, S. S. (2005). Nanoparticles in biomedical applications. *Nature Materials*, 4(7), 532–536.

- Sze, S. M. (2017). *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Wiley, 134.
- Tan, J., Wang, T., Li, Y., Xu, S., Chen, S., ve Hao, H. (2021). Review on functionalized magnetic nanoparticles for the pretreatment of organophosphorus pesticides. *Green Processing and Synthesis*, 10(1), 485–498.
- Thompson, M., Ellison, S. L. R., ve Wood, R. (2012). The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure and Applied Chemistry*, 84(2), 205-212.
- Tian, J., Zhao, M., ve Zhang, H. (2013). Nanoparticles for controlled release of agrochemicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(1), 98–103.
- Tomlin, C. (2020). *The Pesticide Manual: A World Compendium*. British Crop Protection Council.
- Torney, J., Taton, T. A., ve Rotello, V. M. (2007). Nanoparticles for environmental and energy applications. *Environmental Science ve Technology*, 41(4), 136–142.
- US EPA. (2001). Pesticide Fact Sheet for Zoxamide. Environmental Protection and Toxic Substances Agency.
- Valcárcel, M., ve Simonet, B. M. (2015). *Nanomaterials in analytical chemistry*. CRC press.
- Van der Werf, H. M. (1996). Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems ve Environment*, 60(2), 81-96.
- Vázquez, M., Martín, C., ve Rojas, J. (2010). Nanoparticles as pesticide carriers. *Environmental Science and Technology*, 44(1), 225–230.
- Walker, C. H., Hopkin, S. P., Sibly, R. M., ve Peakall, D. B. (2012). *Principles of ecotoxicology*. CRC press.
- Wang, J. (2005). Nanoparticle-Based Electrochemical Sensors. *Electroanalysis*, 17(5), 382-389.
- Wang, J. (2005). Nanoparticle-Based Electrochemical Sensors. *Electroanalysis*, 17(5), 389-396.
- Wang, J., ve Lu, Y. (2014). Analytical Methods for Pesticides and Their Metabolites in Environmental Samples. *Chemical Reviews*, 114(5), 2687–2718.
- Wang, J., Liu, G., ve Lin, Y. (2009). Nanoparticles in environmental and agricultural applications. *Journal of Environmental Science and Technology*, 43(8), 98–105.
- Wang, X., Li, Y., ve Chen, J. (2010). Biological coatings for nanoparticles in agrochemical delivery systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(1), 89–95.
- Wang, X., Liu, Z., ve Li, H. (2015). Mechanical Stirring in Nanoparticle Synthesis. *Advanced Materials*, 27(3), 205-212.

- Ware, G. W., ve Whitacre, D. M. (2004). The pesticide book. MeisterPro Information Resources.
- Ware, G. W., ve Whitacre, D. M. (2017). The Pesticide Book. MeisterPro.
- Whitesides, G. M., ve Grzybowski, B. (2002). "Self-Assembly at All Scales". *Science*, 2401.
- WHO. (2019). Pesticides and Their Health Effects: Guidelines for Risk Assessment. WHO Press.
- Xu, X., Wang, X., ve Chen, C. (2019). Functionalized Magnetic Nanoparticles for Efficient Removal and Sensitive Detection of Pesticides in Environmental and Food Samples. *Chemical Engineering Journal*, 373, 821–835.
- Yang, W., Zhang, L., ve Chen, X. (2013). ASA Coated Fe₃O₄ Nanoparticles for Pesticide Detection. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 328, 56-64.
- Zhang, H., Yang, X., ve Li, Q. (2015). Amino silane coated Fe₃O₄ nanoparticles for environmental pollutant detection. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 573
- Zhang, H., Zhao, X., ve Wu, Y. (2013). Electrostatic Interactions in Nanoparticle Chemistry. *Chemical Reviews*, 113(4), 211-217.
- Zhang, H., Zhao, X., ve Wu, Y. (2015). Advances in Nanoparticle-Based Detection Methods for Environmental Monitoring. *Environmental Science ve Technology*, 49(2), 114-120.
- Zhang, Y., Chen, Q., ve Wang, T. (2011). Nanotechnology in agriculture and food science. *Journal of Environmental Management*, 92(5), 142–148.
- Zhang, Y., Wu, Q., ve Xu, H. (2011). Applications of nanoparticles in agriculture. *Environmental Research Letters*, 6(2), 205–211.
- Zhou, W., Xu, L., ve Cheng, Q. (2010). Functionalization of Nanoparticles for Specific Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(3), 198-205.
- Zhou, W., Xu, L., ve Cheng, Q. (2010). Functionalization of Nanoparticles for Specific Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(4), 190-198.
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zoxamide> Erişim Tarihi: 04.11.2024
- <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/gc-ms-principle-instrument-and-analyses-and-gc-msms-362513> Erişim Tarihi: 05.05.2025

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad

ERYILMAZ MURAT

Web sayfası

(Research Gate, Academia, vs.)

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans		
Lisans	Karadeniz Teknik Üniv.	2002
Lise	Salihli Türkbirliği Lisesi	1996

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev
2003-2005	Çinkanlar Kimya	Kimyager
2005-2006	Doğuş Tekstil	Vardiya Amiri
2007-2019	İzmir Kriminal Polis	Kimyasal İnceleme Şube Müdürlüğü
2024-	Laboratuvarı	
2019-2024	Diyarbakır Kriminal Polis Laboratuvarı	Kimyasal İnceleme Şube Müdürlüğü

Yabancı Dil

Yayınlar

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Özel İlgiler

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Murat ERYILMAZ
Öğrenci No	22803007
Ana Bilim Dalı	Kimya
Program Türü	Proje ☐ Yüksek Lisans ☒ Doktora ☐
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Prof. Dr. Fırat AYDIN
(Varsa) II. Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	
Tez Başlığı	Nanopartikül Yardımıyla Pestisit Örneklerinde Düşük Tayin Limitlerine Yönelik Uygulamalar
RAPOR BİLGİLERİ	
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası
Sayfa Sayısı	106
Raporlama Tarihi	25/06/2025
Benzerlik Oranı (%)	6

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 106 sayfalık kısmına ilişkin, 25/06/2025 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

☒Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç

☒Kaynaklar hariç

☐Alıntılar hariç/dâhil

☐Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Tez benzerlik oranı üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim.

Öğrencinin Adı, Soyadı: Murat ERYILMAZ

Tarih:25.06.2025

İmza:

Danışman Adı, Soyadı: Prof. Dr. Fırat AYDIN

İmza:

Tarih:25.06.2025

Ana Bilim Dalı Başkanı Adı, Soyadı: Prof. Dr. Berrin

İmza:

ZİYADANOĞULLARI

Tarih:25.06.2025