

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GLİFOSATIN SULU ORTAMDA TAYİNİ İÇİN POLİMERİK
OPTİK MEMBRAN SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

SABİHA ELİF EKERİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MELİKE FIRLAK DEMİRKAN

MART 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GLİFOSATIN SULU ORTAMDA TAYİNİ İÇİN
POLİMERİK OPTİK MEMBRAN SENSÖR
GELİŞTİRİLMESİ

SABİHA ELİF EKERİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MELİKE FIRLAK DEMİRKAN

MART 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT OF A POLYMERIC OPTICAL
MEMBRANE SENSOR FOR THE DETERMINATION
OF GLYPHOSATE IN AQUEOUS MEDIUM**

SABIHA ELİF EKERİM

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. MELİKE FIRLAK DEMİRKAN

MARCH 2024

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 05/02/2024 tarih ve 2024/10 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/03/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sabiha Elif EKERİM'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Melike FIRLAK DEMİRKAN

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Soner ÇUBUK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



ÖZET

Glifosat, tarımda yaygın olarak kullanılan bir herbisittir ve birçok yabancı ot öldürücü ürünün aktif maddesidir. Bitki büyümesi için gerekli olan bir enzimi inhibe ederek çalışan glifosat, ilk kez 1970'li yıllarda tarım şirketi Monsanto tarafından Roundup markası altında tanıtılmıştır. Ancak ilerleyen yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda glifosata uzun süre maruz kalınması durumunda insanlarda ciddi sağlık problemlerine neden olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle glifosatın hızlı, kolay, pratik ve hassas analizi için düşük tespit sınırlı ve geniş doğrusal çalışma aralığına sahip bir analiz yönteminin geliştirilmesi önemli bir hale gelmiştir.

Bu çalışmada, sulu ortamda bulunan glifosatın seçimli analizi, vinil fenil boronik asit (VPBA) fonksiyonel monomerini içeren bir membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. VPBA kullanılarak glifosat analizine ilişkin literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çalışma, VPBA esaslı membranın pH 8'de fosfat tampon sisteminde $\lambda_{uyar} = 254$ nm dalga boyunda uyarılması ve ardından $\lambda_{emis} = 505$ nm'deki emisyon dalga boyunda floresans şiddetinin ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Glifosat analizini etkileyen faktörleri belirlemek için pH, etkileşim süresi ve yabancı iyon ve molekül etkisi gibi değişkenler incelenerek glifosat analizinin en yüksek hassasiyet ve doğrulukla yapılabileceği koşullar belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemle sulu çözeltilerde 1-18 ppb aralığında glifosat analizi yapılabilmektedir. Yöntemin tespit sınırı 0,84 ppb, tayin sınırı ise 2,52 ppb olarak belirlenmiştir. Sensörün gerçek örneklerle uygulamaları için sebze, meyveler ve musluk suyu kullanılmıştır. Geri kazanım yüzdesi 98,4 ila 111,5 aralığında bulunmuştur. Ayrıca, kısa sürede tepki verebilen, tekrar tekrar kullanılabilen ve yabancı iyon ve moleküllerin varlığında ölçüm sonuçları etkilenmeyen bu sensör diğer yöntemlere karşı birçok avantaja sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Glifosat, Floresans Sensör, Membran.

ABSTRACT

Glyphosate is a widely used herbicide in agriculture and is the active ingredient in many weed disease products. Glyphosate, which works by inhibiting an enzyme necessary for plant growth, was first introduced under the brand name Roundup by the agricultural company Monsanto in the 1970s. However, as a result of research conducted in the following years, it was determined that glyphosate causes serious health problems if exposed to it for a long time. For this reason, it has become important to develop an analysis method with a low detection limit and wide linear working range for fast, easy, practical and sensitive analysis of glyphosate.

In this study, selective analysis of glyphosate in aqueous media is achieved through the use of a membrane containing the functional monomer vinyl phenyl boronic acid (VPBA). There is not any study has been reported in the literature regarding the analysis of glyphosate using VPBA.

The study was carried out by exciting the VBPA-based membrane in a phosphate buffer system at pH 8 at a wavelength of $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ and then measuring the fluorescence intensity at the emission wavelength at $\lambda_{\text{emis}} = 505 \text{ nm}$.

To determine the factors affecting glyphosate analysis, parameters such as pH, interaction time and foreign ion and molecule effects were examined and the conditions under which glyphosate analysis could be performed with the highest sensitivity and accuracy were determined.

With the developed method glyphosate can be analyzed in the aqueous solution in the range of 1-18 ppb. The detection limit of the method was determined as 0.84 ppb, and the limit of quantification was found to be 2.52 ppb. For applications of the sensor for real samples, vegetable, fruit and tap water are used and the recoverable percentage varies from 98.4 to 111.5. In addition, this sensor, which can respond in a short time, can be used repeatedly, and whose measurement results are not affected by the presence of foreign ions and molecules, has many advantages over other methods.

Keywords: Glyphosate, Fluorescent Sensor, Membrane.

TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Yüksek lisans eğitimim süresince yanımda olup ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Doç. Dr. Melike FIRLAK DEMİRKAN'a, tez çalışmam süresince imkan ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ'a, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, Öğr. Gör. Dr. Neşe TAŞCI'ye, tez çalışmamın temelini oluşturan sensör membranların hazırlanmasında kullandığım teflon kalıpların tasarımı ve yapımı için Metin DEMİRKAN'a, yüksek lisans tezimi 2023-A-101-13 numaralı proje ile destekleyen Gebze Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na, hayatımın her aşamasında verdiğim kararlara saygı duyan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, anneme, babama, kardeşime teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve Literatür Özeti	1
2. KURAMSAL BİLGİ	3
2.1. Lümünesans Spektroskopisi	3
2.1.1. Floresansı Etkileyen Faktörler	7
2.1.2. Floresans Spektrofotometresi Cihazı	10
2.1.3. Sensörler	11
2.1.4. Optik Sensörler	12
2.1.5. Kimyasal Sensörler	12
2.2. Glifosat	13
2.2.1. Glifosat Bileşiğinin Fiziksel ve Kimyasal özellikleri	14
2.2.2. Glifosatın Genel Sağlık Üzerine Olan Etkileri ve Vücuda Alınması	15
2.2.3. Glifosat ile İlgili Yasal Sınır Değerleri	17
2.2.4. Glifosatın Tayin Yöntemleri	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler	22
3.3. DeneySEL Yöntem	23
3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması	23
3.3.2. Membran Sensörün Hazırlanması	24
3.4. Polimerik Optik Membran Sensörün Karakterizasyonu	27
3.4.1. Polimerik Optik Membran Sensörün Spektral Karakterizasyonu	27
3.4.2. Polimerik Optik Membran Sensörün Yapısal Karakterizasyonu	28
3.4.2.1. Polimerik Optik Membran Sensörün FT-IR Spektrumu	28
3.4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi	28
3.4.2.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	28
3.5. Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	28
3.5.1. Floresans Şiddeti Üzerine pH Etkisinin Araştırılması	28
3.5.2. Floresans Şiddeti Üzerine Süre Etkisi	29
3.5.3. Kalibrasyon Aralığı	29
3.6. Sensörün Rejenerasyonu ve Tekrar Kullanılabilirliği	29
3.7. Sensörün Raf Ömrü	30
3.8. Metot Validasyonu Parametrelerinin İncelenmesi	30
3.8.1. Tekrarlanabilirlik	30
3.8.2. Doğrusallık	30
3.8.3. Tespit ve Tayin Sınırı	31
3.8.4. Seçicilik	31

3.8.4.1. Floresans Şiddeti Üzerine Yabancı İyon Etkisinin Araştırılması	31
3.8.4.2. Floresans Şiddeti Üzerine Yabancı Molekül Etkisinin Araştırılması	31
3.8.5. Sensörün Analitik Uygulamaları	32
4. SONUÇLAR	33
4.1. Polimerik Membran Karakterizasyonu	33
4.1.1. Polimerik Membranın Spektral Karakterizasyonu	33
4.1.2. Polimerik Membranın Yapısal Karakterizasyonu	34
4.1.2.1. Polimerik Membranın FT-IR Spektrumu	34
4.1.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi	35
4.1.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	36
4.2. Sensörün Glifosat Analizi İçin Kullanılabilirliğinin Araştırılması	36
4.2.1. Floresans Şiddeti Üzerine pH Etkisinin Araştırılması	36
4.2.2. Floresans Şiddeti Üzerine Süre Etkisinin Araştırılması	38
4.2.3. Kalibrasyon Aralığı	38
4.3. Metot Validasyonu Parametrelerinin İncelenmesi	40
4.3.1. Tekrarlanabilirlik	40
4.3.2. Doğrusallık	40
4.3.3. Tespit ve Tayin Sınırı	40
4.3.4. Seçicilik	40
4.3.4.1. Floresans Şiddeti Üzerine Yabancı İyon Etkisinin Araştırılması	41
4.3.4.2. Floresans Şiddeti Üzerine Yabancı Molekül Etkisinin Araştırılması	41
4.3.5. Sensörün Analitik Uygulamaları	42
5. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME	45
KAYNAKÇA	47
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Absorbans
°C	: Santigrat
C	: Konsantrasyon
F	: Floresans şiddeti
I	: Konsantrasyon
pH	: Çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini ifade eden ölçü birimi
λ	: Lamda
Fmoc	: Florenilmetiloksikarbonil
FTIR	: Fourier Transform Kızılötesi
GC	: Gaz Kromatografisi
GC- MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometrisi
GLY	: Glifosat
GTF	: Avrupa Glifosat Görev Gücü
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IR	: Kızılötesi
LC ₅₀	: Öldürücü Konsantrasyon
LD ₅₀	: Kütle Spektrometrisi
LC	: Sıvı Kromatografisi-
LC-MS	: Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometrisi
LOD	: Limit Tespit Sınırı
MS	: Kütle Spektrometrisi
$\mu\text{g/L}$	: Mikrogram/Litre
mg/kg	: Miligram / Kilogram
NIR	: Yakın Kızılötesi
PMT	: Foto Çoğaltıcı Tüp
ppb	: Milyarda Bir Kısım
ppm	: Milyonda Bir Kısım
OP	: Organafosfat
OPA-MCE	: o-ftaldialdehit/B-merkaptotanol
PEGDA	: Poli (etilen glikol) diakrilat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TMPTA	: Trimetilolpropan triakrilat
UHPLC–ESI-	: Ultra Yüksek Performanslı Elektro Sprey İyonizasyon Sıvı
MS/MS	Kromatografisi Kütle Spektrometrisi/ Kütle Spektrometrisi
UV	: Ultraviyole
VPBA	: 4 – Vinil fenil boronik asit
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
λ_{min}	: Minimum Dalga Boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Singlet ve triplet haller.	5
Şekil 2.2: Jablonski diyagramı.	6
Şekil 2.3: Stokes kayması.	7
Şekil 2.4: Floresansın konsantrasyonla değişimi.	10
Şekil 2.5: Floresans spektrofotometresi cihazının basit gösterimi.	11
Şekil 2.6: Kimyasal bir sensörün çalışma mekanizması.	13
Şekil 2.7: Glifosat bileşiği.	14
Şekil 3.1: Polimerik floresans sensör formülasyonlarının hazırlanması.	26
Şekil 4. 1: 3 ppb glifosat yokluğunda (a) ve varlığında (b) optik sensörün uyarma şiddetlerini gösteren spektrumlar ($\lambda_{uyar} = 254$ nm).	33
Şekil 4.2: 3 ppb glifosat yokluğunda (a) ve varlığında (b) optik sensörün emisyon şiddetlerini gösteren spektrumlar ($\lambda_{em} = 505$ nm).	34
Şekil 4.3: Polimerik membranın FT-IR spektrumu.	35
Şekil 4.4: Polimerik membrana ait SEM görüntüsü.	35
Şekil 4.5: Polimerik membrana ait termogram.	36
Şekil 4.6: Glifosat sensörünün farklı pH değerlerindeki floresans emisyon spektrumları (3 ppb glifosat varlığında; $\lambda_{uyar} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm).	37
Şekil 4.7: Glifosat sensörünün pH ın etkisine bağlı floresans şiddetleri (3 ppb varlığında; $\lambda_{uyar} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm).	37
Şekil 4. 8: 10 dakika boyunca glifosat sensörünün zamana bağlı floresans şiddetindeki değişimi (3 ppb glifosat varlığında; pH=8; $\lambda_{uyar} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm).	38
Şekil 4.9: Glifosat sensörünün farklı glifosat konsantrasyonlarındaki floresans emisyon spektrumları (pH=8; $\lambda_{uyar} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm).	39
Şekil 4.10: pH:8' de elde edilen kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uyar} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm).	39

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Lüminesans türleri.	4
Tablo 2.2: Glifosatın fiziksel ve kimyasal özellikleri	15
Tablo 3.1: Hazırlanan polimerik membran sensörlerin hazırlanma reçetesi ve adlandırılması.	25
Tablo 3.2: Hazırlanan polimerik membran sensör formülasyonlarının değerlendirilmesi.	27
Tablo 4.1: Yabancı iyon etkisi.	41
Tablo 4.2: Yabancı molekül etkisi.	42
Tablo 4.3: Gerçek örneklerde glifosat tayini.	43

1. GİRİŞ

İlk çağlarda insanlar, temel ihtiyaçlarını karşılamak ve doğal zorluklarla başa çıkmak için çeşitli araçlar ve yöntemler geliştirmişlerdir. İnsanoğlu, varlığının başlangıcından bu yana sürekli gelişim ve değişim içinde olmuştur. Bu gelişim ve değişimin amacı yaşamı kolaylaştırmak, sağlığı artırmak ve daha uzun bir yaşam sürmek amacıyla gerçekleştirilen çeşitli çabaların bir yansımasıdır. Fakat bu gelişmelerin getirdiği avantajlarla birlikte, bazı sorunlar ve zorluklar da ortaya çıkmıştır. Tarım devrimi, yerleşik hayata geçiş ve metallerin kullanımı gibi önemli dönemeçler, insanların yaşam tarzlarını kökten değiştirmiş ve medeniyetin temellerini atmıştır. Tarımsal ürünlerin verimliliği ve kalitesini artırmak, günümüzde tarım sektöründe önemli bir hedef haline gelmiştir. Bilimsel ve akademik çalışmalar, tarımın sürdürülebilirliği, verimliliği ve kalitesini artırmak amacıyla çeşitli modern tarım tekniklerinin ve girdilerinin kullanılmasının gerekliliğini vurgulamaktadır. Tarım alanlarında kullanılan böcek ilaçları olarak bilinen pestisitler, insektisitler ve herbisitler hedeflenen zararlıları öldürmeyi amaçlamaktadır. Ancak bu kimyasallar, toprak, su ve hava kalitesini olumsuz etkilemektedir.

Glifosat yaygın olarak kullanılan bir herbisittir. 2015 yılında Dünya Sağlık Örgütü'ne bağlı (WHO) Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC), glifosat için "muhtemelen insanlar için kanserojen" olarak sınıflandırma yapmıştır. Bu nedenle glifosatın mümkün olan en kısa sürede, yüksek hassasiyet ve duyarlılıkla tayin edilmesi son derece elzem bir konudur.

Glifosatın etkisi, bitki hücrelerinde aminosav sentezini engelleyerek ve bitkilerin fotosentez kapasitesini etkileyerek gerçekleşir. Bu özellikleri, glifosatın geniş bir bitki yelpazesine karşı etkili olmasını sağlar. Uygulandığında, hedeflenen bitkiler üzerinde öldürücü bir etki gösterir.

1.1. Tezin Amacı ve Literatür Özeti

Glifosat, N-(fosfonometil) glisin olarak bilinen bir organik asittir ve tarım, tren yolları, ormanlık alanlar ve bahçe bakımı gibi çeşitli alanlarda istenmeyen bitkilerin kontrolü amacıyla yaygın olarak kullanılan bir herbisittir. Bu organofosfat grubundaki geniş

spektrumlu herbisit, birçok farklı bitki türüne karşı etkili olabilen seçici olmayan bir özellik gösterir.

Organofosfat bileşiklerinin tayini, mevcut analitik yöntemlerin bazı zorluklarla karşılaştığı bir konudur. Bu zorluklar arasında küçük ve hassas sensörlerin eksikliği, kromatografik yöntemlerin maliyeti, taşınabilir olmamaları, ön-hazırlık aşamalarının zahmetli olması, sahada analize imkan vermemeleri, deneyimli analist gerektirmeleri ve analiz sürelerinin uzunluğu gibi faktörler bulunmaktadır.

Bu nedenle, hızlı, ucuz ve hassas bir sensör geliştirmek, organofosfat tespiti konusundaki analiz süreçlerini iyileştirmek için önemli bir adımdır. İleri düzey sensör teknolojileri, nanoteknoloji ve biyosensörler gibi yenilikçi yaklaşımlarla glifosat hızlı bir şekilde tespit edebilir.

Bu çalışmada, sulu ortamlardaki glifosatın tespiti için fonksiyonel ve yardımcı monomerler, çapraz bağlayıcı monomerler ve fotobaşlatıcı madde yardımıyla, UV ışığı altında sertleşen glifosata seçimli optik polimerik bir membran sensör geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Geliştirilen bu optik membran sensör ile mevcut ve literatürde rapor edilen yöntemler karşılaştırıldığında; geliştirilen yöntem glifosatın daha kısa sürede, daha güvenilir ve daha yüksek duyarlılık ve hassasiyetle tespit edilebilmesine olanak sağlayacak bir alternatif yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

2. KURAMSAL BİLGİ

2.1. Lümünesans Spektroskopisi

Moleküler uyarılmış durumlara yönelik temel çalışmalara ek olarak lümİnesans numunelerin seçici ve hassas analizi için de moleküler lümİnesans spektroskopisi, kullanılabilir. Floresans ve fosforesans gibi lümİnesans prosesleri emisyon prosesleridir ve sonuç olarak lümİnesans teknikleri, yüksek derecede lümİnesans bileşikler için moleküler UV görünür absorpsiyon tekniklerinden birkaç kat daha iyi dinamik aralıklara ve tespit limitlerine sahiptir [1].

Uyarılmış bir molekül veya atom kararsız haldedir; fazla enerjisini atmak ve temel hale dönme eğilimindedir. Uyarılmış molekül veya atom temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin bir kısmını veya tümünü salımlayabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayı genel olarak lümİnesans olarak adlandırılır [2].

Lümİnesans prosesi, elektronik olarak uyarılmış bir türden ultraviyole, görünür veya kızılötesi fotonların emisyonudur. Latince kökenli lümİnesans sözcüğü (lūmen = ışık) ilk kez 1888'de fizikçi ve bilim tarihçisi Eilhardt Wiedemann tarafından akkorlaşmanın aksine "yalnızca sıcaklığın yükselmesiyle koşullanmayan tüm ışık olaylarını" tanımlamak için "luminescenz" olarak tanıtılmıştır. Lümİnesans soğuk ışıktır. Lümİnesans ın çeşitli türleri, uyarılma moduna göre sınıflandırılır [3].

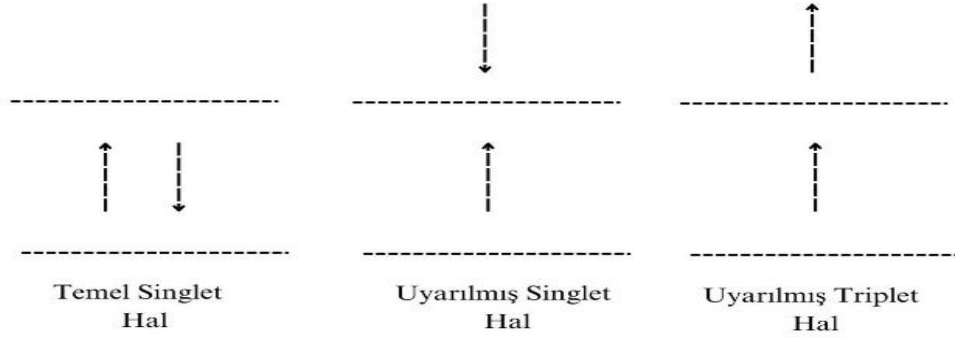
Tablo 2.1: Lüminesans türleri [4].

Lüminesans türleri	
Türü	Uyarılma türü
Fotolüminesans	Işığın absorpsiyonu
Radyolüminesans	İyonize ışıma
Katodlüminesans	Katod ışını
Elektrolüminesans	Elektrik alan
Termolüminesans	Başlangıçta depo edilmiş enerjinin ısıtılması
Kemilüminesans	Kimyasal prosesler
Biyolüminesans	Biyokimyasal prosesler
Tribolüminesnas	Sürtünme ve elektrostatik kuvvetler
Sonolüminesans	Ultrason

Temel durumundaki (en düşük enerji seviyesi) bir molekül, bir foton ve bir elektronun düşük enerjili bir yörüngeden daha yüksek enerjili bir yörüngeye (daha yüksek enerji düzeyi) uyarılabilir. Daha sonra molekül, ışınlımla veya ışınlımsız bozunma yoluyla emilen enerjiyi kaybederek temel durumuna geri dönebilir [5]. Floresans, molekülün uyarılması sonucu temel durumdan uyarılmış singlet duruma geçen elektronun, verilen enerjiyi ışık tanecikleri halinde yayması şeklinde geri döndürerek temel duruma dönmesi olayıdır. Uyarılmış tripletin sistemler arası geçiş yapması ve daha uzun dalga boylu bir radyasyon yayarak temel durum singlet durumuna dönmesiyle ortaya çıkan olaya fosforesans adı verilir [6].

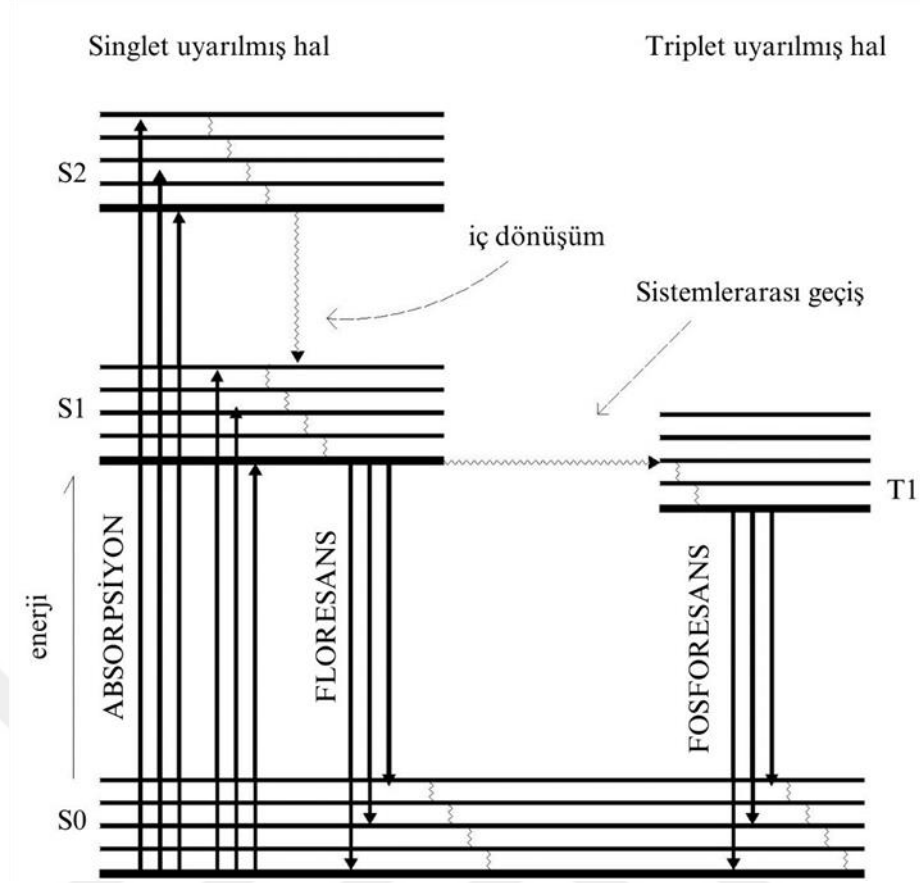
Pauli Dışlama İlkesi, bir atom veya molekülde iki elektronun aynı dört elektronik kuantum sayısına sahip olamayacağını belirtir. Bir orbital en fazla iki elektron içerebileceğinden, iki elektronun zıt spinleri olmalıdır. Bu, bir elektron spin yukarı (+1/2) elektron olarak atanmışsa, diğer elektronun spin-aşağı (-1/2) elektron olması gerektiği anlamına gelir [2]-[7].

Bir molekül veya atomda elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşmesi ile molekül veya atomun temel hali veya temel enerji düzeyi oluşur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur. Önce singlet uyarılma haline geçer daha sonra spin değiştirerek enerjisini ortama bırakarak triplet uyarılmış hale ulaşır [2].



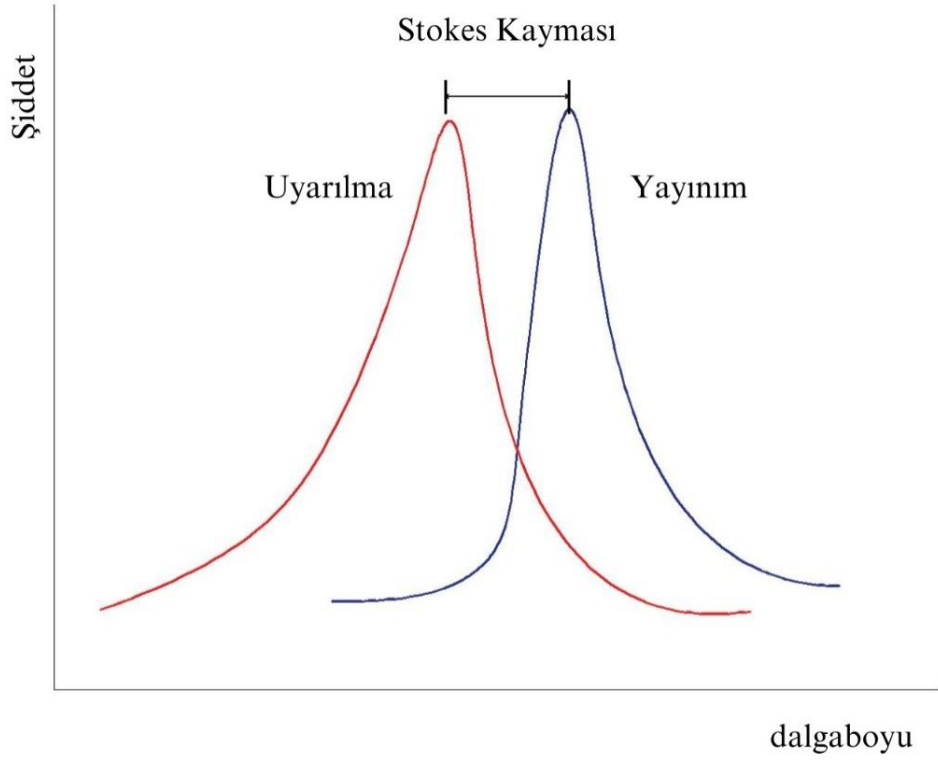
Şekil 2.1: Singlet ve triplet haller.

Jablonski diyagramındaki **Şekil 2.1.** yatay çizgiler, sırasıyla S_0 , S_1 ve S_2 singlet enerji düzeylerini simgelerken, T_1 ise triplet enerji düzeyini temsil etmektedir. Bir elektronun ışıqla uyarılması sonucunda çoğunlukla S_1 ya da S_2 enerji seviyelerine geçişi gerçekleşir. S_2 enerji düzeyine geçen elektronlar, hızlı bir iç dönüşüm süreci ile S_1 düzeyine aktarılırlar. Bu iç dönüşüm, genellikle 10-12 saniye veya daha kısa bir sürede tamamlanan bir olgudur. Floresans ömrü, yaklaşık 8-10 saniye olduğundan, iç dönüşümler genellikle elektron emisyon süresinden önce tamamlanmaktadır. S_1 düzeyindeki moleküller, bir spin değişimi aracılığıyla triplet enerji düzeyi olan T_1 'e geçiş yapabilirler. Bu, S_1 enerji düzeyinden, T_1 enerji düzeyine geçiş, sistemler arası bir dönüşüm olarak nitelendirilir. T_1 düzeyinden kaynaklanan emisyon olayı fosforesans olarak adlandırılır ve floresansa kıyasla daha uzun bir ömre sahiptir [3]-[6].



Şekil 2.2: Jablonski diyagramı.

Jablonski diyagramı incelendiğinde floresans özelliği gösteren maddenin emisyon ve uyarılma maksimumları arasındaki enerji farkı gözlemlenir. Floresans maddenin absorbe ettiği yüksek enerjili ışık ile yaydığı daha düşük enerjili ışık arasındaki fark "Stokes kayması" olarak adlandırılır. Bu terim, floresans özelliklerin incelenmesi ve karakterize edilmesi için önemli bir kavramdır ve ışığın kırılabilirliği ile ilgili bilimsel çalışmalarda kullanılan temel bir terimdir [2]-[4].



Şekil 2.3: Stokes kayması.

2.1.1. Floresansı Etkileyen Faktörler

1. Çözücü Etkisi

Floresans spektrumunu çözücü birkaç farklı yoldan etkileyebilir. Bunlar;

1) Polarizasyon Değişimleri: Floresans enerjisi ölçümleri için kullanılan maksimumun çözücünün polaritesinin veya polarize edilebilirliğinin bir fonksiyonu olarak daha yüksek veya daha düşük enerjiye kaymasına floresansa polarizasyon etkisi denir. Polarizasyon kaymaları (enerjideki değişiklikler) çözücü ile çözücünün dielektrik özellikleriyle ilişkilendirilebilir. Genellikle birçok organik molekül elektronik olarak uyarıldığında daha polarize hale gelir [8].

2) Çözücü molekülleri ve florofor grup arasında hidrojen bağı oluşursa, oluşan bu hidrojen bağı floresansı etkileyebilir [8].

3) Bazı solventler floresansı sönmüleyebilir. Örneğin Hemiindigo'nun (HI) dioksan ve metanol içindeki floresans incelenmiştir. Floresansı dioksanda parlaktır, ancak metanolde parlak değildir [9].

2. Sıcaklık Etkisi

Ortamın sıcaklığı aynı zamanda floresansın verimliliğini ve enerjisini de etkileyebilir. Sıcaklık arttıkça floresans azalır ve bu sıcaklığa bağımlılığın derecesi floroforla birlikte değişir. Sıcaklık arttıkça moleküler hareketleri artar ve çözücünün viskozitesini azaltarak çarpışmalar meydana gelir. Bu süreçler moleküllerin enerjisinin azalmasına neden olmaktadır. Floresansta değişiklik normalde yaklaşık 1°C başına %1 gözlemlenmektedir. Sıcaklık aynı zamanda floresansın sönmemesi gibi başka etkiler de yaratır [8].

Bir bileşiğin floresansını ortamın viskozitesi etkiler. Viskoz çözeltilerde moleküler çarpışmaların sayısındaki azalma, enerji aktarımını azaltır. Gliserol veya jelatin gibi viskoz maddeler floresansı arttırırlar [8].

4. pH Etkisi

Bir maddenin asidik-bazik özelliklerine göre absorpsiyon ve floresans spektrumları değişiklik gösterir. Uyarılmış ve uyarılmamış hallerine göre floresans spektrumlarının şiddeti ve dalga boyları farklıdır [3].

pH'ın azalmasıyla birlikte, uzun dalga boyu tarafındaki absorbans azalması, kısa dalga boyu tarafındaki artışla birlikte fakat daha yavaş bir oranda olur [10].

5. Çözünmüş Oksijen Etkisi

Bir çözeltilde, çözünmüş oksijenin bulunması genellikle floresans şiddetinin düşmesine neden olur. Bu etki, floresans özellik gösteren türlerin fotokimyasal oksidasyonu ile ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, daha yaygın olarak, moleküler oksijenin paramanyetik özellikleri nedeniyle sönmeye meydana gelir ve bu da sistemler arası geçişlerin artarak uyarılmış moleküllerin triplet durumuna geçmesine yol açar [2].

6. Yapısal Rijitliğin Etkisi

Rijit yapıya sahip olan moleküllerde, floresans özelliğinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda rijitliğe etki edebilecek parametrelerden biri kimyasal grupların diğer kimyasal gruplarla köprü yapıp yapmadığıdır. Köprülerin oluşması rijitliğin artmasına yol açar.

Rijitliğe etki eden parametrelerden bir tanesi de metal iyonuyla kompleks oluşturup oluşturup olmamasıdır. Yapılan çalışmalarda metal iyonuyla kompleks oluşturan

maddelerin floresans şiddeti, kompleks oluşturmaya kıyasla daha fazla olduğu gözlemlenmiştir [2].

7. Kuantum Verimi

Floresans veya fosforesans için kuantum verimi lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış moleküllerin sayısına oranıdır. Floresans bir molekülde bu oran 1'e yaklaşırken floresans yapmayan kimyasallar için 0'a yaklaşır.

Eşitlik 2.1'deki formül ile bir bileşikteki floresans kuantum veriminin (ϕ) en düşük uyarılmış singlet halin sönümündeki olaylar için bağlı hız sabitleri k_x bulunabilir.

k_f floresansı, k_s sistemler arası geçişi, k_{dd} dış dönüşümü, k_{id} iç dönüşümü, k_{oa} ön ayrışmayı, k_a ise ayrışmayı temsil etmektedir [2].

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{oa} + k_a} \quad (2.1)$$

Yukarıdaki formülle beraber kalitatif olarak floresans şiddetine etki eden çevresel faktörlerin yanı sıra yapısal faktörlerin de çoğunun değerlendirilmesi yapılabilmektedir.

Formülden de anlaşılabileceği üzere floresans hız sabiti(k_f) floresansı artırırken diğer k sabitleri floresansı azaltır. Bu diğer k sabitlerinden k_{oa} ve k_a kimyasal yapıyla bağlantılı olarak değişse de diğer sabitler çoğunluklu olarak çevresel faktörlerden etkilenir [2].

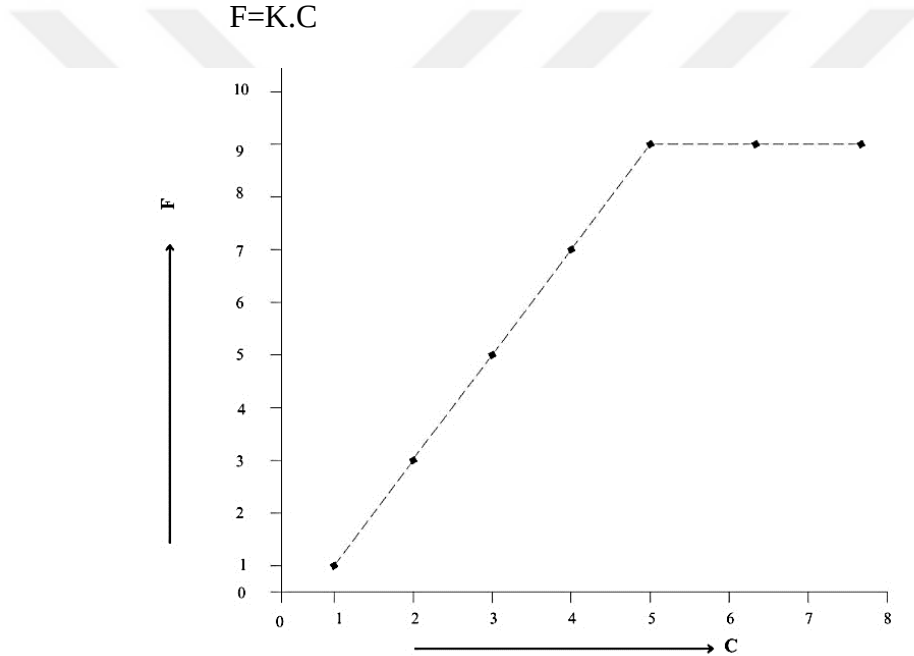
8. Gelen Işının Dalga Boyu ve Şiddetinin Etkisi

Floresans veya fosforesans ışımasını elde etmek amacıyla çoğunlukla 250 nm'den daha büyük dalga boylarına sahip ışınlar kullanılmalıdır. Bu dalga boylarındaki ışınlar, moleküler sistemlerde $\alpha^* \rightarrow \alpha$ geçişini etkiler ve floresans emisyonunu oluşturur. Fakat, 250 nm'nin altındaki dalga boylarına sahip ışınlar, floresansın nadiren gözlenmesine yol açar. Bu küçük dalga boyları, yüksek enerjiye sahiptir ve moleküler sistemlerin ön ayrışma ve ayrışma reaksiyonlarına neden olurlar [3]-[11].

9. Konsantrasyon Etkisi

Madde tarafından yayılan floresans ışının şiddeti genellikle seyreltik numunenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Işıma yapan moleküllerin konsantrasyonuna bağlı olarak floresans şiddetindeki değişimin genellikle doğrusal bir ilişki sergilediği gözlemlenir [12].

Floresans yoğunluğu F , maddenin düşük konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. Ancak absorbansın 0,05'ten fazla olduğu konsantrasyonlarda, kendi kendine sönme ve kendi kendine emilim nedeniyle floresans yoğunluğu ile konsantrasyon arasındaki doğrusallık azalır [13].

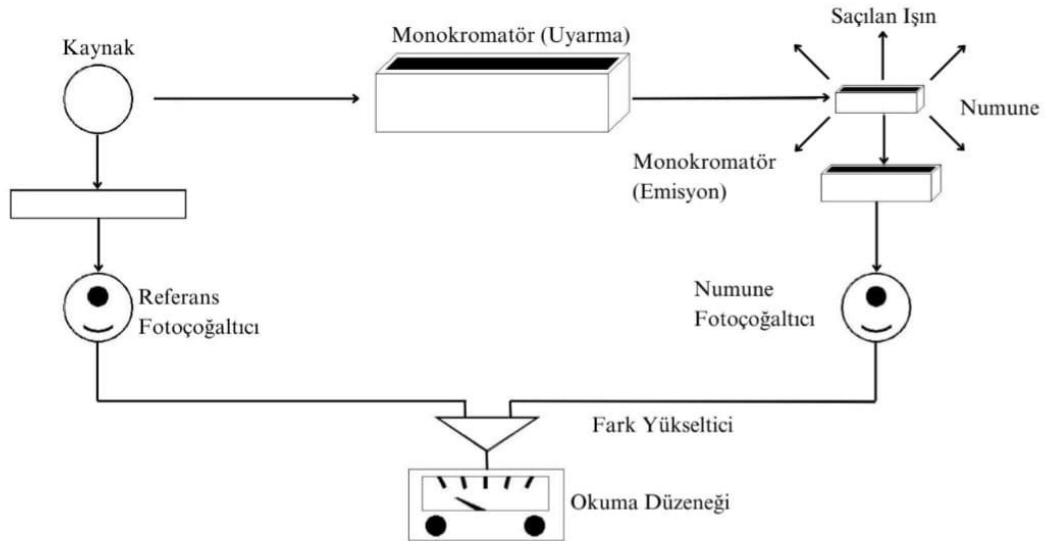


Şekil 2.3: Floresansın konsantrasyonla değişimi.

2.1.2. Floresans Spektrofotometresi Cihazı

Floresans spektrometre cihazı, floresans ışının dalga boyu şiddetini ölçmek için kullanılmaktadır. Numune küveti, ışın kaynağı, monokromatör veya uyarılma ve emisyon dalga boylarını ayarlayacak bir çift filtre ve ışık şiddetini elektrik sinyaline çevirecek detektör kısımlarından oluşmaktadır [14].

Ultraviyole (UV) ve görünür bölgelerde ışık yaymakta olan bir kaynaktan çıkan ışın demetleri, önce bir uyarma monokromatörü tarafından uyarma işlemine tabi tutulur ve ardından örneğe yönlendirilir. Örnekteki lüminesansı uyaran ışınlar, 90 derecelik bir açıyla toplanan ışın demetleri şeklinde dedektöre ulaşır, bu sayede örneği uyaran ışın demetlerinin dedektöre ulaşması engellenir. Spektrumun elde edilmesi için, örnek ve dedektör arasına başka bir monokromatör yerleştirilmesi gerekmektedir. Bu tür cihazlarda ışık kaynağı olarak civa ark lambası tercih edilir, çünkü bu lamba hat şeklinde ışık yaymaktadır. Bu nedenle, filtreli aletlerde yayılan ışığı daha iyi kontrol etmek mümkündür. UV ve görünür bölgede yapılan ölçümlerde ise tungsten lambası tercih edilir [14].



Şekil 2.4: Floresans spektrofotometresi cihazının basit gösterimi.

2.1.3. Sensörler

Sensör, bir sinyal veya uyaran alan ve buna bir elektrik sinyali üreterek, renk değişimine ve optik değişime yanıt veren bir cihaz olarak tanımlanır. Sensörler, uygulamalara, giriş sinyaline, dönüştürme mekanizmasına (yani iletim prensibi), tasarımlarında kullanılan malzemelere veya maliyet, doğruluk, dinamik aralık vb. gibi sensör özelliklerine göre farklı tiplerde sınıflandırılabilir [12].

2.1.4. Optik Sensörler

Elektromanyetik radyasyonu kullanan kimyasal sensörler, genellikle optik sensörler veya optrodolar olarak adlandırılır. Optik sensörler, kimyasal analitlerin varlığını veya konsantrasyonunu belirlemek amacıyla elektromanyetik radyasyonun optik özelliklerini kullanırlar [15].

Optik sensörler, çeşitlilik, elektromanyetik girişimlere karşı yüksek hassasiyet ve kullanım kolaylığı gibi belirgin özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir [16].

Bu tür sensörler muhtelif optik ilkelere (absorbans, yansıma, lüminesans, floresans) dayandırılabilir ve spektrumun UV, görünür, IR, yakın kızıl ötesi (NIR) gibi değişik bölgelerini kapsayabilirler [15].

Optik dönüştürücüler, biyosensör teknolojilerinde yaygın olarak kullanılan çeşitli spektroskopi türlerinde, özellikle absorpsiyon, floresans ve Raman spektroskopisi gibi, önemli bir rol oynamaktadır [17].

Optik sensör tabanlı giyilebilir cihazlar, kan basıncı, oksijen doygunluğu, sıcaklık ve kalp atışı gibi farklı parametrelerin ölçülmesine olanak sağlamaktadır [18].

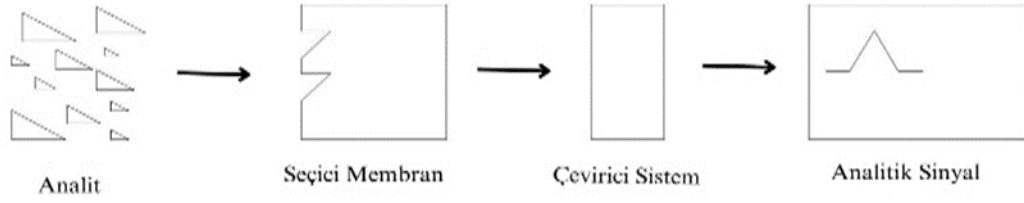
2.1.5. Kimyasal Sensörler

Numunedeki analitin konsantrasyonundan elde edilen kimyasal bilgiyi, sinyale dönüştüren sensör sistemleri kimyasal sensörler olarak adlandırılırlar. Elde edilen kimyasal bilgi, analitin sensör yüzeyine girmesiyle oluşan bir reaksiyonla veya ortamın fiziksel özelliklerinin değişmesiyle elde edilebilir.

Kimyasal sensörler, sensör parçasının özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Kimyasal reaksiyonun olmadığı ortamda sadece fiziksel değişimleri kullanarak ölçüm yapan kimyasal sensörler de vardır.

Bu tür kimyasal sensörlerde absorbans değişimi, kırılma indeksi, iletkenlik, sıcaklık ve kütle değişimi ölçülür.

Analit ortamı ile sensör katmanı arasında reaksiyon sonucunda meydana gelen değişikliklerden yararlanılarak ölçümler yapılabilir. Bu sensörlere kimyasal temellere dayanan kimyasal sensörler denilebilir [19].



Şekil 2.5: Kimyasal bir sensörün çalışma mekanizması.

Elektrokimyasal sensörler, yapılarında bulunan algılama yüzeyi üzerinde analit etkileşim yapar ve bu etkileşimden kaynaklanan elektrotları kullanarak gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları algılayıp ve ölçer, böylece elde edilen bu duyarlı bilgiyi potansiyometri, kondüktometri ve amperometri tekniklerine dayanan elektrik sinyallerine dönüştürürler. Bu sayede kalitatif ve kantitatif analize olanak sağlarlar [20].

Optik sensörler, tipik olarak elektromanyetik spektrumların belirli bir aralığında (ultraviyole, görünür ve kızılötesi) ışığı algılama yeteneğine sahiptir [21].

2.2. Glifosat

Tarımsal ürünleri, onlara zarar veren herhangi bir organizmayı öldürerek, engelleyerek ya da büyümesini durdurarak etkisiz hale getiren kimyasal bileşiklere pestisit adı verilir. Etkiledikleri canlı gruplarına göre pestisitler şöyle adlandırılırlar; yabancı otları öldürenler herbisitler, böcekleri öldürenler insektisitler, mantarları öldürenler fungusitler, kemirgenleri öldürenler rodentisitler, akarları öldürenler akarisitler, nematodları öldürenler nematisitler, yumuşakçaları öldürenler mollusisitler, kuşları öldürenler avisitler, yaprak bitlerini öldürenler afisitler, bakterileri öldürenler bakterisitler, algleri öldüren algisitler [22].

N-(fosfometil) glisin olan glifosat (GLY), yabancı ot kontrolüne yönelik geniş spektrumlu, seçici olmayan, sistemik bir herbisittir [23].

Glifosat ilk olarak 1950 yılında İsviçreli bir kimyager tarafından metal bağlayıcı bir madde olarak sentezlenmiş ve patentlenmiştir [24].

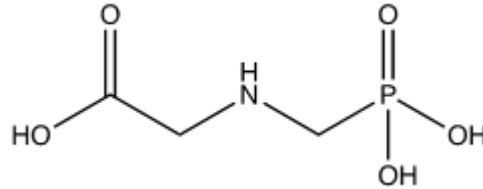
Tarım alanlarında yabancı otları kontrol etmek için yaygın olarak kullanılan bir organofosforlu (OP) pestisit olan glifosat [N-(fosfonometil) glisin], insan sağlığı ve çevre üzerinde önemli toksikolojik etkilere sahiptir [25].

Modern tarım uygulamalarında giderek artan küresel gıda talebini karşılamak için yaygın olarak herbisit kullanılmaktadır. Glifosat veya N-fosfonometil glisin aktif olarak kullanılan bir maddedir [26].

Çeşitli mahsuller için kullanılan ticari herbisitlerin içeriği, geniş bir yelpazedeki yabancı ot türlerini seçici olmayan bir şekilde hedeflemek için kullanılır [26].

2.2.1. Glifosat Bileşiğinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Saf haldeki glifosat, kristal yapıda ve beyaz renkli toz halinde bulunur. Glifosat suda yüksek çözünürlüğe (12 g/L H₂O) sahiptir. Termal dayanımı düşük olan glifosat, ısıtıldığında 215°C'den sonra bozunma göstermektedir. %1'lik sulu çözeltisinin pH'ı 2,5'dir. Genellikle hekzan, kloroform, metanol, tolüen gibi organik çözügenlerde çözünmez. 20°C'deki yoğunluğu 1.705 g/cm³ 'tür. 25°C'de buhar basıncı 9.8x10⁻⁸ mmHg (1.31x10⁻² mPa)'dır. Uçucu özellik göstermez. Kapalı formülü C₃H₈NO₅P olan glifosatın, molekül ağırlığı 169,07 g/mol'dür [27].



Şekil 2.6: Glifosat bileşiği.

Tablo 2.2: Glifosatın fiziksel ve kimyasal özellikleri [28].

Moleküler formülü	C ₃ H ₈ NO ₅ P
IUPAC adı	N-(fosfonometil)glisin
CAS numarası	1071-83-6
Moleküler ağırlığı	169.07 g/mol
Fiziksel durum ve renk	Kristal toz, beyaz
Kaynama noktası	200-230 °C
Buhar basıncı	1,31X10 ⁻² mPa(25 °C)
Yoğunluğu	1,705 g/cm ³ (20 °C)
Su Çözünürlüğü	1.2g/100 ml (25 °C)
İyonlaşma Sabiti pka	2.0, 2.6, 5.8 ve 10,8
pH	5-9 (25 °C)
Yarılanma Ömrü	7-142 gün (suda)

2.2.2. Glifosatın Genel Sağlık Üzerine Olan Etkileri ve Vücuda Alınması

Geçmiş yıllarda glifosatın insanlar için potansiyel bir sağlık riski olduğunu kamuoyuna ispatlamak adına insan idrar örneklerinde glifosatın tespiti yapılması büyük ilgi görmüştür [29].

Tarım alanları, çiftlikler ve glifosat üretim ve işleme tesisleri çevresinde yaşayan çok sayıda nüfusun glifosatın etkilerine maruz kalması beklenmektedir. Glifosata dolaylı maruz kalma, glifosat kalıntıları içeren yiyecek ve su tüketimi yoluyla maruz kalmayı içermektedir [30].

Bazı çiftçiler ve onların aile bireylerini kapsayan bir araştırmada 30 çiftçi eşinin %4'ünde ve çocuklarının ise %12'sinde glifosata rastlandığı rapor edilmiştir [24].

Glifosatın toprakta bozunması detaylı bir şekilde incelenmiştir [31]. Bu incelemelerin sonucunda uygun olmayan miktarlarda glifosatın bilinçsiz kullanımı sonucunda su ve toprakta birikmelerin meydana geldiği gözlemlenmiştir [32].

Bu nedenle, glifosat konsantrasyonu çoğunlukla erozyon ile taşınan topraklarda, yüzey suları ve yer altı sularında tespit edilebilmektedir [33].

Glifosat oldukça kuvvetli bir şekilde toprak tarafından absorplanmakta ve mikrobiyal bozunmaya uğramaktadır. Aminometilfosfonik asit (AMPA) glifosatın yaygın olarak görülen bozunma ürünüdür. Yeraltı suları, sediment ve yüzey sularında gözlemlenmektedir [32]-[34].

Glifosat ve AMPA'nın her ikisi de polar bileşiklerdir ve benzer fizikokimyasal özelliklere sahip oldukları için suda çözünürler ve uçucu değildirler. [35] Ekinlerde, içme suyunda ve insanların tüketimine yönelik hayvan gıdalarında glifosat kalıntıları bulunmuştur. Kronik olarak glifosata maruz kalmanın ana kaynaklarından biri gıda ürünleri olduğu gözlemlenmiştir [29].

Avrupa Glifosat Görev Gücü (GTF) glifosatın toksikolojik etkileri hakkında kapsamlı bir bilimsel alıntı liste yayınlamıştır. Buğday tarlalarındaki mantar istilasıyla glifosat kalıntıları ilişkilendirilmiştir. Buna ek olarak 30'dan fazla bitki hastalığıyla da ilişkilendirilmiştir [36].

Potansiyel insan sağlığı riski, USEPA (2020) tarafından tanımlanan metodlarla hesaplanır. Pestisit kontamine olmuş toprağa maruz kalmanın yolları örneğin soluma, oral olarak alma ve dermal temas insanoğlu için sağlık riski demektir [37].

Glifosatın yapısında kanserojenik kontaminantların mevcut olduğu ve olası kansere neden olduğunu açıklayan “2A carcinogen” sınıfında Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı tarafından değerlendirilen bir kimyasal olduğu rapor edilmiştir [36].

Günümüzde glifosatın çevrede yayılması artmakta ve insanlar kalıcı olarak etkisine maruz kalmaktadır. Literatür raporlarına göre, glifosat formülasyonları insan göbek bağı, embriyonik ve plasental hücrelerin ölümüne neden olmaktadır [38].

Japonya'da glifosat tuzları içeren herbisitler tarafından zehirlenen hastalarda, zehirlenmelerin semptomları ve sonuçlarındaki farklılıkları belirlemek için çok merkezli bir araştırma yapılmıştır ve glifosat zehirlenmelerinin ölümcül durumlara veya kalp durmasına yol açabileceği gözlemlenmiştir [39].

California eyaletinde, Monsanto şirketi tarafından üretilen ve yabani otların etkisiz hale getirilmesinde kullanılan ilaçlarda bulunan glifosat yüzünden Dewayne Johnson

kan kanserine yakalandığı gerekçesiyle şirkete dava açmış, mahkeme tarafından haklı bulunmuştur. Jüri tarafından, Johnson'ın kansere yakalanmasına Ranger ve Roundup marka kimyasal ilaçların etkisi olduğu ve ilaçların üzerinde potansiyel sağlık tehlikesine belirten bir uyarı etiketi konulmadığı hükmüne varılmıştır. Bu nedenle, marka sahibi Monsanto, davacı Johnson'a 289 milyon dolar tazminat ödemiştir [40].

2.2.3. Glifosat ile İlgili Yasal Sınır Değerleri

Glifosat, dünya genelinde oldukça yaygın olarak kullanılan herbisitlerden biridir ve insanlar için toksisitesi doğal kullanımlarda minimum düzeydedir. Fakat çeşitli maruz kalma yolları ve ürün içeriğindeki diğer bileşenlerin varlığı nedeniyle ciddi sistemik toksisiteye neden oldukları rapor edilmiştir [41].

Glifosatın hayvanlar üzerinde belirlenen oral LD₅₀ değeri, çeşitli kaynaklar tarafından farklı değerlerle rapor edilmiştir. Williams ve diğerleri, glifosatın oral LD₅₀ değerini 5000 mg/kg olarak belirtmişken, üretici firmaya göre bu değer 5600 mg/kg olarak bildirilmiştir. Ayrıca, glifosatın LC₅₀ değeri 3.18 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu bağlamda, içerdiği sürfektan madde, glifosata kıyasla daha toksik özellikte olup, LD₅₀ değeri 1200 mg/kg olarak tespit edilmiştir [42].

Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde belirtilen hükümler doğrultusunda hazırlanan incelemede, glifosatın gıdalardaki maksimum kalıntı miktarları detaylandırılmaktadır. Söz konusu yönetmelik kapsamında, çeşitli tarım ürünlerinde belirlenen glifosat maksimum kalıntı miktarları şu şekildedir: Soya fasülyesi, arpa, sorgum, yulaf için 20 mg/kg; acı bakla, buğday, mercimek, bezelye, kolza tohumu, keten tohumu ve çavdar için 10 mg/kg; tatlı mısır için 3 mg/kg; çay, kuru fasulye için 2 mg/kg; mısır, sofralık ve yağlık zeytin için 1 mg/kg; patates, mandalina, portakal, şaraplık üzüm için 0,5 mg/kg; sarımsak, soğan, taze soğan, taze fasulye, taze bezelye, domates, patlıcan, biber, kabak, hıyar, kavun, karpuz, enginar, kereviz, pırasa ve pirinç için ise 0,1 mg/kg olarak belirlenmiştir. Ayrıca, yönetmelikte belirtilen gıda ürünleri dışında başka bir gıda ürününde pestisit kullanımı yasaklanmıştır [43].

İnsanların glifosata maruz kalmaları sonucunda obezite, sindirim sistemi problemleri, otizm, depresyon, Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı, karaciğer hastalıkları ve kanser gözlemlenmiştir [44].

2.2.4. Glifosatın Tayin Yöntemleri

Glifosatın tayininde yaygın olarak kabul edilen standartlaştırılmış yöntemler arasında yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), ve kütle spektrometrisi (MS) bulunur [45].

Glifosatın tayininde, herhangi bir kromatografik analizinden önce, türevlendirme proseslerinin yapılması gerekir [46].

Türevlendirme prosesinin amacı, analiti tayine daha uygun bir kimyasal özellik elde edecek bir yapısal forma dönüştürmektir. Kütle spektrometri tekniği için türevlendirme işlemi moleküler iyonun parçalanmasını doğrudan etkileyebilir, pik şiddetinde artışa neden olabilir veya iyonizasyon verimini geliştirebilir. Alkilleme, sililleme ve asetilleme yaygın kullanılan türevlendirme teknikleridir [28].

Son zamanlarda klasik yöntemlere kıyasla kolayca aktarım sağlamaları gibi avantajlarından dolayı GC ve HPLC gibi cihazlar daha çok tercih edilmeye başlanmıştır [28].

Çoğu ülkede, LC-MS, glifosatın ve ana metabolitinin, AMPA tespit edilmesinde kullanılan yasal bir yöntemdir. Tayvan'da, meyve ve sebzelerdeki glifosatın yasal sınırları, Tayvan Gıda ve İlaç İdaresi'nin gerektirdiği şekilde 10 ila 0,1 ppm (soya fasulyesi, 10 ppm; biber, 0,1 ppm) arasında değişmektedir [47].

Po Vadisi'ndeki (Kuzey-Doğu İtalya) glifosatın yaygın olarak kullanıldığı bir tarım alanı olan bir tarladan toplanan 23 su örneğinde glifosat ve AMPA tayini için Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisini Kütle Spektrometrisi (UHPLC-ESI-MS/MS) kullanılmıştır. Glifosat için 0,2 µg/L ve AMPA için 0,05 µg/L ila 100 µg/L konsantrasyon aralığında iyi bir doğrusal denklem ve doğru bir geri kazanım elde edilmiştir [48].

Toprak numunelerinde glifosat ve ana metaboliti AMPA kalıntılarının belirlenmesi için HPLC kullanılmıştır. Analiz, pH 9,4 ve 60°C'de 5 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Tespit limitleri 0,064 mg /kg glifosat ve 0,098 mg/ kg AMPA için elde edilmiştir [49].

Başka bir çalışmada glifosat tayini için sıvı kromatografisi (LC) sistemi kullanılmıştır. Ön türevlendirme prosesini gerçekleştirmek için florenilmetiloksikarbonil (FMOC) adlı türevlendirme ajanı kullanılmış; sulu çözeltilerde, genellikle pH=9'da, düşük

koşullarda (oda sıcaklığından 40 °C'ye kadar, 20 dakikadan 24 saate kadar) çalışılarak yüksek verimle glifosatın floresans türevleri oluşturulmuş. Ayrıca bu çalışmada, FMOc'a ek olarak, farklı floresans türevlerinin oluşumunu sağlayan o-ftaldialdehit/B-merkaptotanol (OPA-MCE) türevlendirme ajanı kullanılmış ve bu türevlendirme ajanının pratik uygulamalarda kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir [28].

GC, karmaşık türevlendirme prosesi nedeniyle glifosat tespiti için yaygın olarak kullanılmaz, fakat buharlaşma özellikleri esterifikasyon ve asetilasyon yoluyla iyileştirilmiştir [36].

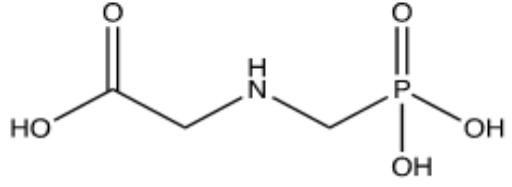
Glifosat ve hidroliz ürünü AMPA'nın analitik ölçümü için mevcut yöntemler fazla uzun, pahalı ve ayrıntılıdır, örneğin birinci yöntem HPLC'dir ve diğerleri gaz kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) ve elektroforezdir. İkinci yöntem ise, polaritenin düşürülmesini ve dolayısıyla daha sonra açıklanacağı gibi glifosat ve AMPA'nın türevlendirilmesiyle yapılabilen uçuculuğunun artırılmasını gerektirir [50].

Başka bir çalışmada ise çeşitli çay bazlı içeceklerin glifosat ile kontaminasyonunu araştırmak için kapiler elektroforez kullanılmıştır. Elektroforetik çalışma sırasında Cu (II) ile bir glifosat kompleksi oluşturulmuş ve pH'ın bir fonksiyonu olarak tutma süresinin ölçüm verileri elde edilmiştir [50].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Glifosat



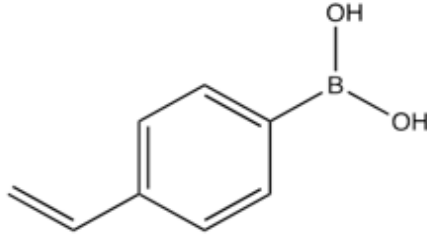
Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Formülü: $C_3H_8NO_5P$

Molekül Ağırlığı: 169,07 g/mol

Erime Noktası: 230 °C

4- Vinilfenilboronik asit (VPBA)



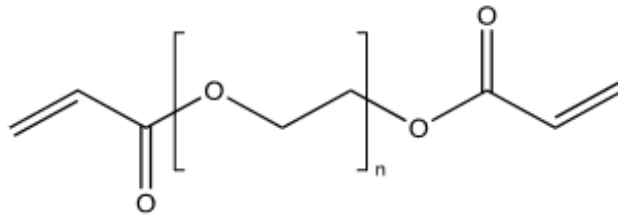
Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Formülü: $H_2C=CHC_6H_4B(OH)_2$

Molekül Ağırlığı: 147,97 g/mol

Kaynama Noktası: 190-193 °C

Poli (etilen glikol) diakrilat (PEG-DA)



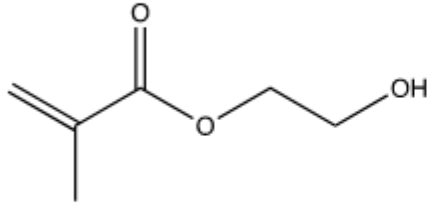
Molekül Ağırlığı: 575 g/mol

Molekül Formülü: $C_3H_3O_2(C_2H_4O)_nOC_3H_3$

Yoğunluk: 1,12 g/mL

Erime Noktası: 60- 65 °C

2-Hidroksietilmetakrilat (HEMA)



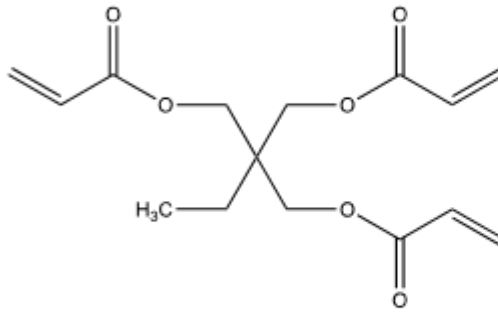
Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Formülü: CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂OH

Molekül Ağırlığı :130,1g/mol

Yoğunluğu: 1,073 g/mL

Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)



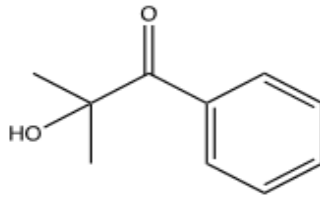
Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Formülü: (H₂C=CHCO₂CH₂)₃CC₂H₅

Molekül Ağırlığı: 296,32

Yoğunluğu: 1,1 g/mL

2-Hidroksi-2-metilpropiyofenon



Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Formülü: CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂OH

Molekül Ağırlığı: 160,20 g/mol

Yoğunluğu: 1,077 g/mL

Erime Noktası: 102-103 °C

Saflığı: % 97,0

Bu tez çalışması kapsamında yapılmış olan deneylerde ortam pH'nın ayarlanması amacıyla asetik asit (CH_3COOH), sodyum asetat trihidrat ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), potasyum klorür (KCl), hidroklorik asit (HCl), sodyum dihidrojen fosfat monohidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) kullanılmıştır. Glifosat analizine girişim yapabilecek yabancı iyonların etkilerini incelemek için ise; Fe^{+2} , Zn^{+2} , S^{-2} , Pb^{+2} , Br^- , F^- , Ca^{+2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cu^{+2} , Cl^- 'in 1000 ppm'lik standart çözeltileri kullanılmıştır. Aynı zamanda, glifosat analizine girişim yapabilecek yabancı moleküllerin etkilerini incelemek için malatyon, klorpirifos, dimeton, deltametrin, aselamipiridin, fosetil_Al kullanılmıştır. Yabancı iyon ve molekül etkilerinin incelemek amacıyla kullanılan kimyasal maddelerin tamamı MERCK firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

Spektrofluorimetre:

Hazırlanmış olan polimerik membrana ait floresans şiddeti ölçümleri (emisyon ölçümleri) Varian Cary Eclipse marka ksenon lamba entegre edilmiş spektrofluorimetre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Vakum etüvü:

Hazırlanan polimerik membranlar vakum etüvü kullanılarak kurutulmuşlardır.

Ultra saf su cihazı:

Tüm deneylerde Purelab ultra saf su cihazından temin edilen 18,2 M Ω rezistivitede saf su kullanılmıştır.

Terazi:

Kimyasal maddelerin tartılmasında Ohaus (Pioneer TM, hassasiyet = 0,0001 gr) marka analitik terazi kullanılmıştır.

Mikropipet:

Yapılan çalışmalarda çözeltilerin hazırlanması ve hassas bir şekilde aktarılması amacıyla 10-100 μL ve 100-1000 μL hacimlerde ayarlanabilir Eppendorf marka mikropipetler kullanılmıştır.

pH-metre:

Deneylerde kullanılan tampon çözeltilerin hazırlanması ve pH'a bağlı çalışmaların yapılması işlemlerinde Mettler Toledo marka pH metre kullanılmıştır.

Magnetik Karıştırıcı:

Bu tez çalışmasında kullanılan çözeltilerin hazırlanması esnasında Wiggins (WH200) marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi:

Perkin Elmer marka Spektrum 100 FT-IR (500-4000 cm^{-1}) model spektrometre cihazı kullanılarak tez çalışması için hazırlanmış olan polimerik esaslı membranların fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):

Hazırlanmış olan polimerik membranların morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla Gebze Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan SEM-EDS (Philips XL 30 S-FEG, the Netherlands) taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA):

Hazırlanan polimer esaslı membranın termal özellikleri Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümünde mevcut olan TGA/SDTA851e model TGA cihazı (Mettler Toledo, Switzerland) ve DSC822e model DSC cihazı (Mettler Toledo, Switzerland) kullanılarak incelenmiştir.

3.3. Deneysel Yöntem

3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan belirli pH'lardaki çözeltilerin hazırlanması tampon çözelti sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İstenilen pH değerlerini elde etmek için aşağıda belirtilen çözeltiler Britton Robinson tampon sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Uygun konsantrasyonlardaki çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak istenilen pH'larda çözeltiler hazırlanmıştır.

pH 1,0 ve 2,0 için; KCl/ HCl,

pH 3,0 - 6,0 için; $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$,

pH 7,0 – 9,0 için; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ tampon çözelti sistemleri kullanılmıştır.

0,5 mg glifosat 100 ml’lik bir balon joje içine tartılmış bir miktar saf su ilave edilmiştir, tamamen çözünme gerçekleştikten sonra son hacme kadar saf su ilave edilerek 5 ppm’lik glifosat ana stok çözeltisi (G-1) hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu 5 ppm’lik glifosat ana stok (G-1) çözeltisinden 20 μL alınarak saf su ile 10 ml’ye tamamlanmış ve 10 ppb’lik glifosat ara stok çözeltisi (G-2) hazırlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan tüm çalışmalarda kullanılan çözeltiler G-1 ve G-2 stok çözeltilerinden mikropipet yardımıyla uygun hacimlerde alınarak hazırlanan farklı pH değerlerindeki (pH 1-9) tampon çözeltilerle 10 ml’ye kadar tamamlanmıştır. Bu sayede her bir pH değeri için 10 farklı konsantrasyonda (1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18, 20, 22 ppb) olmak üzere toplam 90 adet standart çözelti hazırlanmıştır.

Hazırlanan polimerik membran sensör ile glifosat tayini üzerine yabancı iyonların etkisini incelemek amacıyla Fe^{+2} , Zn^{+2} , S^{-2} , Pb^{+2} , Br^- , F^- , Ca^{+2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cu^{+2} , Cl^- içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

Hazırlanan polimerik membran sensör ile glifosat tayini üzerine yabancı moleküllerin etkisini incelemek amacıyla ise malatyon, klorpirifos, dimeton, deltometrin, aselamipiridin, fosetil_Al içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

3.3.2. Membran Sensörün Hazırlanması

Glifosat tayini için geliştirilen polimerik membran sensörün hazırlanmasında fotopolimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Sensör formülasyonunun hazırlanmasında fonksiyonel monomer olarak VPBA, temel polimer olarak PEGDA, çapraz bağlayıcı olarak TMPTA, yardımcı monomer olarak HEMA ve fotobaşlatıcı olarak Daracur 1173 kullanılmıştır. Glifosat tayininde en uygun koşulları sağlayacak polimerik membran formülasyonunun belirlenmesinde, kullanılan monomerlerin oranları değiştirilerek farklı formülasyonlarda membranlar hazırlanmıştır.

Sensör adayları membran formülasyonları aşağıda anlatıldığı gibi hazırlanmıştır:

Tablo 3.1’te belirtilen oranlarda fonksiyonel monomer, temel polimer, çapraz bağlayıcı, yardımcı monomer ve fotobaşlatıcı tartılarak gün ışığından etkilenip polimerizasyonun başlamasını önlemek için dışı folyo ile kaplı bir beherde maddeler

birbirleriyle karışıp homojen hale gelene kadar bir cam baget yardımıyla karıştırılmıştır. Homojen hale gelen karışım daha sonra 50 mm x 12 mm x 1 mm boyutlarında kuyular içeren teflon kalıba aktarılmıştır. Kuyulara doldurulan karışımın üzerine kalıpla aynı boyutta polyester film ve cam yerleştirilerek UV lamba (300 W $\lambda_{maks.}=365$ nm) altında fotopolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Fotopolimerizasyon işlemi bittikten sonra membranlardaki reaksiyona girmeden kalan monomerlerin uzaklaştırılması için membranlar deiyonize suda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra membranlar son bir kez deiyonize su ile yıkanıp üzerlerinde kalan fazla su bir peçete yardımıyla alındıktan sonra sabit tartıma gelene kadar 30°C'de vakum etüvünde kurutulmuşlardır.

Glifosat tayininde kullanılmasına karar verilen membran sensörün hazırlanma prosedürü **Şekil 3.1**'de şematize edilmiştir ve hazırlanan membran sensör adaylarına ait formülasyonlar **Tablo 3.1**'te verilmiştir.

Tablo 3.1: Hazırlanan polimerik membran sensörlerin hazırlanma reçetesi ve adlandırılması.

Adlandırma	VPBA (%)	HEA (%)	HEMA (%)	PEGDA (%)	PEGMEA (%)	TMPTA (%)	FI (%)	Polimerizasyon süresi (dk)
F1	10	15	-	60	15	-	3	5
F2	10	15		40	15	20	3	5
F3	10	-	-	50	10	30	3	5
F4	10	-	20	50	-	20	3	5
F5	5	-	25	50	-	20	3	3

Tablo 3.2: Hazırlanan polimerik membran sensör formülasyonlarının değerlendirilmesi.

Membran	Uygunluk durumu	Açıklamalar
F1	-	% 68 suda şişme gösterdiği için formülasyon membran sensör olarak kullanılmaya uygun bulunmamıştır.
F2	-	Glifosata seçimlilik göstermiştir ancak % 24 suda şişme gösterdiği için sonuçlar tekrarlanabilirlik göstermemiştir. Bu nedenle uygun bulunmamıştır.
F3	-	Formülasyon içerisinde VPBA çözünmediği için uygun bulunmamıştır.
F4	-	Kırılgan ve sert bir membran elde edildiği için sensör olarak kullanılamayacağına karar verildi.
F5	+	Berrak ve esnek bir yapıya, pürüzsüz yüzeye sahip membran aynı zamanda glifosata seçimlilik ve tekrarlanabilir sonuçlar verdiği için sensör olarak kullanılabileceğine karar verilmiştir.

3.4. Polimerik Optik Membran Sensörün Karakterizasyonu

3.4.1. Polimerik Optik Membran Sensörün Spektral Karakterizasyonu

Tez çalışmasında kullanılmak üzere hazırlanan polimerik membran sensör adaylarının floresans ölçümlerde Xenon lamba içeren Varian Cary Eclipse marka spektrofotometre kullanılmıştır. Floresans ölçümlerinde kullanılacak en uygun koşulları belirlenmek amacıyla farklı slit aralıkları (2,5 nm, 5 nm, 10 nm) ve farklı foto çoğaltıcı tüp (PMT) voltajlarında (400V, 700V) çalışılarak ölçümler alınmıştır. Çalışılmasına karar verilen polimerik optik membran sensörün (F5) ortamda glifosat varlığında ve yokluğunda uyarma ve emisyon dalga boyları belirlenmiş ve **Şekil 4.1** verilmiştir.

3.4.2. Polimerik Optik Membran Sensörün Yapısal Karakterizasyonu

3.4.2.1. Polimerik Optik Membran Sensörün FT-IR Spektrumu

Hazırlanan polimerik esaslı optik membran sensöre ait FT-IR Spektrumu Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile 4000 – 500 cm⁻¹ aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir. Polimerik esaslı optik membran sensöre ait spektrum **Şekil 4.3**'de gösterildiği gibidir.

3.4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi

Hazırlanan polimerik esaslı optik membran sensörün yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Polimerik membran önce liyafilizatörde bir gece boyunca kurutulmuştur, daha sonra sıvı azot içinde bekletilerek yapısındaki bağlar sabitlenerek immobilize edilmiştir. Sonrasında alüminyum tabaka üzerine karbon bant yardımıyla sabitlenmiş ve üzeri altın kaplanmıştır. Daha sonra farklı büyütme faktörleri kullanılarak polimerik esaslı optik membran sensöre ait olan SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojisi incelenmiştir. Polimerik esaslı optik membran sensöre ait çeşitli büyütme faktörü değerlerinde elde edilmiş SEM görüntüleri **Şekil 4.4**'de verilmiştir.

3.4.2.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan polimer esaslı membranın termal özellikleri Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümünde mevcut olan TGA/SDTA851e model TGA cihazı (Mettler Toledo, Switzerland) ve DSC822e model DSC cihazı (Mettler Toledo, Switzerland) kullanılarak incelenmiştir. Membran sensöre ait termogram **Şekil 4.5**'de görülmektedir.

3.5. Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

3.5.1. Floresans Şiddeti Üzerine pH Etkisinin Araştırılması

Polimerik optik membran sensörün glifosat tayini için çalışacağı optimum pH aralığını belirlemek için Britton Robinson metoduna göre çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan

bu çözeltilerle 3,0 ppb konsantrasyona sahip glifosat içeren çözeltilerin floresans şiddetindeki değişimlerinden yararlanarak **Şekil 4.7**'de gösterilen pH'a bağlı floresans şiddeti eğrisi oluşturulmuştur.

3.5.2. Floresans Şiddeti Üzerine Süre Etkisi

Hazırlanan polimerik optik membran sensörün ortamda 3 ppb glifosat varken floresans şiddetindeki değişim 10 saniye zaman aralıklarıyla ölçülerek 10 dakika boyunca izlenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak süreye karşı floresans şiddeti grafiği elde edilmiştir. Ölçüm sonuçlarından elde edilen süre-floresans şiddeti grafiği **Şekil 4.8**'de gösterildiği gibidir.

3.5.3. Kalibrasyon Aralığı

Ölçümler için kullanılacak en uygun pH değeri belirlendikten sonra, belirlenen bu pH değerinde tampon çözelti kullanılarak daha önceden hazırlanan G-1 ve G-2 stok glifosat çözeltilerinden gerekli hacimlerde alınmış ve tampon çözelti ile 10 mL'ye tamamlayarak elde edilen 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18, 20, 22 ppb konsantrasyon değerlerine sahip 10 farklı standart glifosat çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerin floresans şiddetleri ölçülmüş ve konsantrasyona karşı floresans şiddeti değişimi değerleri kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği **Şekil 4.10**'da gösterildiği gibidir.

3.6. Sensörün Rejenerasyonu ve Tekrar Kullanılabilirliği

Polimerik optik membran sensörün rejenere edilmesi amacıyla çeşitli çözücü ve çözücü sistemleri kullanılmıştır. Bu denemeler sonucunda sadece saf su kullanarak sensörün rejenere edilebildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Aynı membran sensörün saf su kullanarak rejenere edilebildiği ve rejenere edilen aynı membranın yaklaşık 200 defa tekrar kullanılabileceği tespit edilmiştir ($\pm 5\%$ floresans şiddetindeki değişim).

3.7. Sensörün Raf Ömrü

Polimerik membran sensörün dayanıklılığını belirlemek için karanlıkta desikatör içinde bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla membran sensör desikatörden çıkarılmış ve karar verilen çalışma koşullarında membran sensör ile floresans şiddeti ölçümleri alınmıştır. Ölçülen bu sonuçlar, raf ömrü denemesinin başlangıcında aynı çalışma koşullarında yapılan ilk floresans şiddeti ile karşılaştırılmıştır. İlk ve son floresans şiddeti ölçümleri arasındaki fark $\pm\%5$ 'i geçmediği süre 18 ay olarak belirlenmiştir.

3.8. Metot Validasyonu Parametrelerinin İncelenmesi

3.8.1. Tekrarlanabilirlik

Yöntemin kesinliğini belirlemek için tekrarlanabilirlik çalışması yapılmıştır. Sensörün çalışma koşulları belirlendikten sonra, 10 ppb glifosat içeren sentetik çözeltilerle yöntemin kesinliği incelenmiştir. 5 gün boyunca 5 paralel örnekle glifosat ölçümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerlere Q testi uygulanmış ve %95 güven düzeyinde artık değer olup olmadığı kontrol edilerek ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir. Daha sonra %95 güven düzeyinde elde edilen verilere Student- t testi uygulanmıştır.

3.8.2. Doğrusallık

Ölçümler için kullanılacak en uygun pH değeri belirlendikten sonra, belirlenen bu pH değerinde tampon çözelti kullanılarak daha önceden hazırlanan G-1 ve G-2 stok glifosat çözeltilerinden gerekli hacimlerde alınmış ve tampon çözelti ile 10 mL'ye tamamlayarak elde edilen 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18, 20, 22 ppb konsantrasyon değerlerine sahip 10 farklı standart glifosat çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerin floresans şiddetleri ölçülmüş ve konsantrasyona karşı floresans şiddeti değişimi değerleri kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.10'da gösterildiği gibidir.

3.8.3. Tespit ve Tayin Sınırı

Tespit ve tayin sınırlarını hesaplamak için kalibrasyon grafiğinde ölçülen en düşük konsantrasyon olan 1 ppb'lik çözeltiden 10 adet hazırlanmıştır ve ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra aşağıdaki eşitlikler kullanılarak tespit ve tayin sınırları hesaplanmıştır.

$$\text{Tespit Sınırı (LOD)} = \frac{3,3 \times SS}{m} \quad \text{Tayin Sınırı (LOQ)} = 3 \times \text{LOD} \quad (3.1)$$

Burada;

SS: Sinyallerin standart sapması

m: Kalibrasyon grafiğinin eğimi

3.8.4. Seçicilik

3.8.4.1. Floresans Şiddeti Üzerine Yabancı İyon Etkisinin Araştırılması

Glifosata karşı seçiciliği incelenmek istenen polimerik membran sensör ile glifosat tayinine yabancı iyonların etkisine bakılmıştır. 10 ppb glifosat varlığında yabancı iyon oranı 1:1'den 1:2500 aralığında bir seri çözeltiler hazırlanmıştır ve ortamda glifosat bulunmayacak Fe^{+2} , Zn^{+2} , S^{-2} , Pb^{+2} , Br^- , F^- , Ca^{+2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cu^{+2} , Cl^- içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

3.8.4.2. Floresans Şiddeti Üzerine Yabancı Molekül Etkisinin Araştırılması

Glifosata karşı seçiciliği incelenmek istenen polimerik membran sensör ile glifosat tayinine yabancı molekül etkisine bakılmıştır. 10 ppb, glifosat varlığında yabancı molekül oranı 1:1'den 2500 aralığında bir seri çözeltiler hazırlanmıştır, ve ortamda glifosat bulunmayacak malatyon, klorpirifos, dimeton, deltametrin, aselamipiridin, fosetil_Al içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

3.8.5. Sensörün Analitik Uygulamaları

Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen floresans membran sensörün gerçek örneklerle uygulanabilirliği musluk suyunda ve çeşitli sebze ve meyvelerde zenginleştirme (spike) yöntemi kullanarak incelenmiştir. Sebze ve meyveler için aşağıdaki ön hazırlık işlemleri gerçekleştirilmiştir:

Örnekler destile su ile yıkanıp ufak parçalar halinde doğranmıştır. Daha sonra doğranan bu örneklerden 3'er gram alınmış ve homojenize edilmiştir. Homojenize edilen örneklerin üzerlerine 10 ml eter ilave edilip 2 saat ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstrakt 0,22 µm gözenek boyutlu teflon şırınga ucu filtrelerden süzülüş ve filtrat kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra filtrat kalıntıları 2 mL etanolde çözülmüş ve pH 8 fosfat tamponu ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. [52][53]

Hazırlanan bu çözelti porsiyonlara ayrılmıştır ve üzerlerine bilinen konsantrasyonlarda (0 ppb, 5 ppb, 10 ppb) glifosat ilaveleri yapılmıştır.

Musluk suyu 0,22 µm gözenek boyutlu teflon şırınga ucu filtreden süzülüş, seyreltik HCl ya da NaOH ilavesi ile pH 8'e ayarlanmıştır. Daha sonra porsiyonlara ayrılarak üzerlerine bilinen konsantrasyonlarda (0, 5, 10 ppb) glifosat ilaveleri yapılmıştır.

Hazırlanan bu örneklerdeki glifosat miktarları ölçülmüş ve Eşitlik 3.2 kullanılarak geri kazanım hesaplamaları yapılmıştır.

$$\%R = \frac{(C2 - C1)}{C3} \times 100 \quad (3.2)$$

C₁: Ölçülen örnek konsantrasyonu (blank)

C₂: Ölçülen “zenginleştirilmiş (spike yapılmış) örnek” konsantrasyonu (blank+spike)

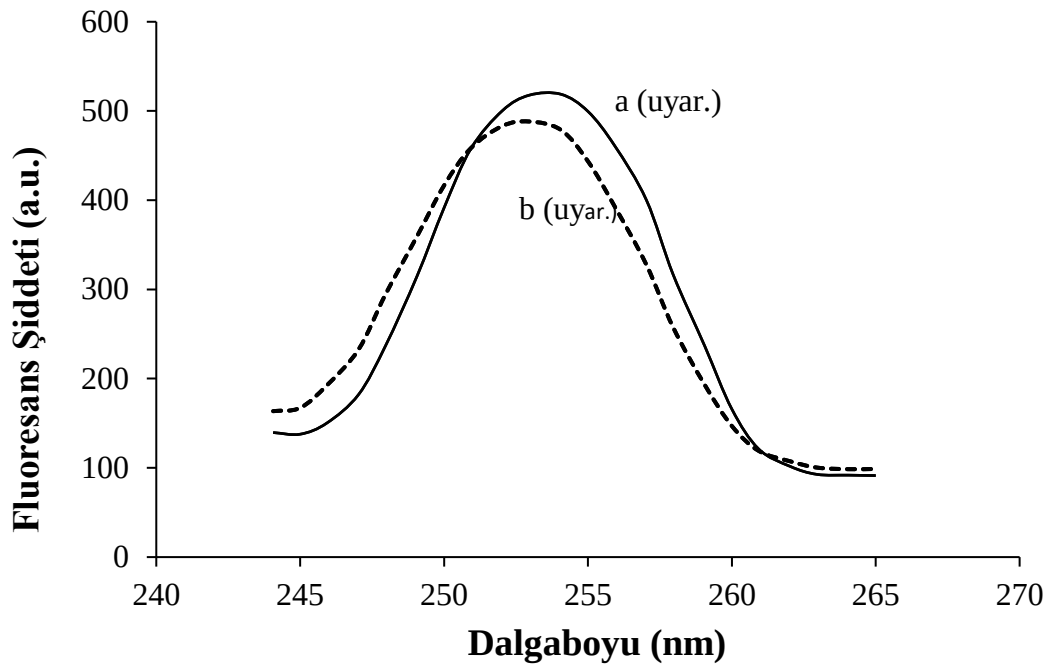
C₃: Zenginleştirme yapılan konsantrasyondur

4. SONUÇLAR

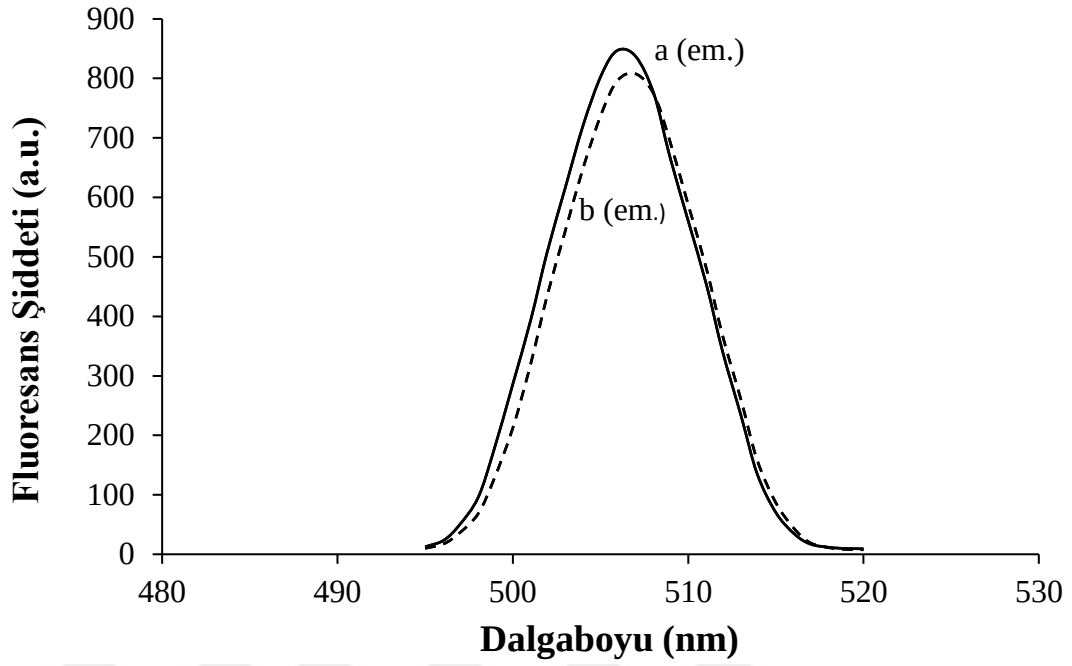
4.1. Polimerik Membran Karakterizasyonu

4.1.1. Polimerik Membranın Spektral Karakterizasyonu

Hazırlanan optik membran sensör ile 3 ppb glifosat varlığında spektrum taraması gerçekleştirilmiştir. Yapılan tarama sonucunda en uygun şartları elde etmek için foto çoğaltıcı tüp voltajının 700 V, slit aralığının ise 5 nm olması gerektiği belirlenmiştir. Bu şartlarda çalışıldığında uyarma ve emisyon dalga boylarının sırasıyla 254 nm ve 505 nm olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1: 3 ppb glifosat yokluğunda (a) ve varlığında (b) optik sensörün uyarma şiddetlerini gösteren spektrumlar ($\lambda_{uyar} = 254$ nm).

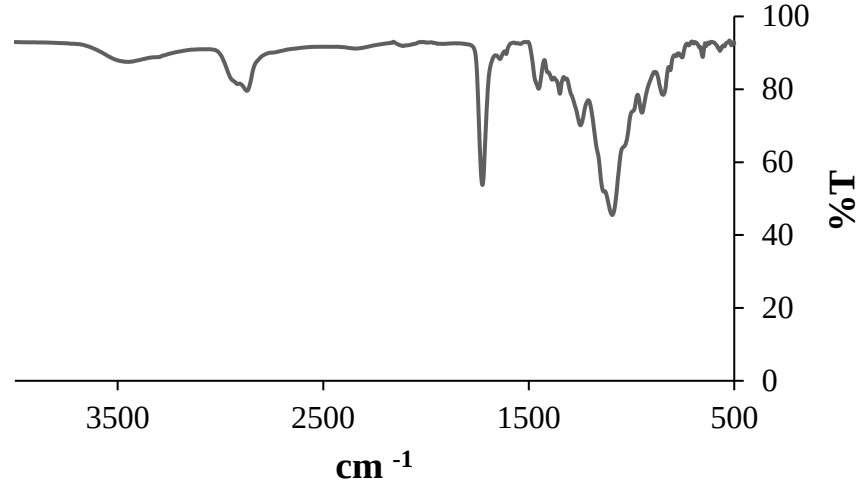


Şekil 4.2: 3 ppb glifosat yokluğunda (a) ve varlığında (b) optik sensörün emisyon şiddetlerini gösteren spektrumlar ($\lambda_{em} = 505$ nm).

4.1.2. Polimerik Membranın Yapısal Karakterizasyonu

4.1.2.1. Polimerik Membranın FT-IR Spektrumu

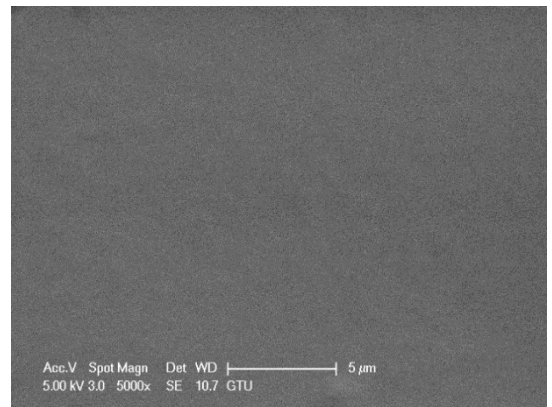
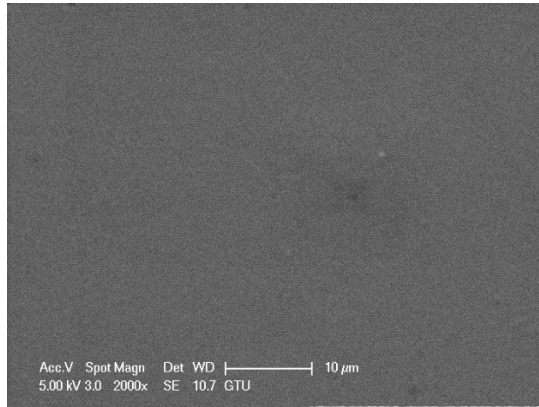
4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1} dalga boyları aralığında sensöre ait FT-IR spektrumu taraması yapılmıştır ve elde edilen spektrum **Şekil 4.3'**de verilmiştir. Spektrumda HEMA'daki hidroksil grubundan kaynaklanan pik 3449 cm^{-1} 'de gözlenmiştir; 2878 cm^{-1} 'de görülen pik TMPTA'da bulunan C-H titreşimlerinden; akrilatlardan gelen karbonil grubuna ait pik ise 1725 cm^{-1} 'deki keskin pik olarak gözlemlenmiştir. 1452 cm^{-1} ve 1348 cm^{-1} 'de görülen pikler HEMA, PEGDA ve TMPTA'da bulunan sırasıyla C=O ve C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. TMPTA'nın yapısında bulunan metil gruplarına ait C-H bağı ise 949 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.3: Polimerik membranın FT-IR spektrumu.

4.1.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Analizi

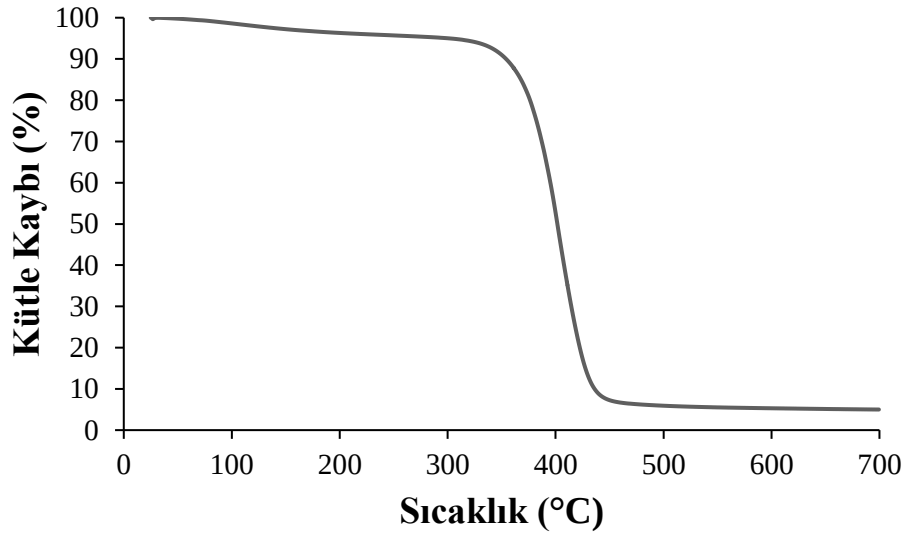
Polimerik bir membranın yüzey morfolojisi bu membranın floresans sensör olarak kullanılıp kullanılamayacağını belirleyen önemli faktörlerden biridir. Membranın sensör olarak kullanılabilmesi için membran yüzeyinin pürüzsüz, homojen ve çatlaksız olması gerekmektedir. Hazırlanan polimerik membrana ait 2000x ve 5000x büyütme faktörlerinde elde edilen SEM görüntüleri **Şekil 4.4**'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde membranın sensör olabilmek için gerekli tüm özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.4: Polimerik membrana ait SEM görüntüsü.

4.1.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan polimerik membran termal analizi azot atmosferinde oda sıcaklığından (24 °C) 700 °C'ye kadar 10 °C/dakika ısıtma işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Membrana ait termal gravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde **Şekil 4.5.** 100 °C'a kadar yaklaşık %3'lük kütle kaybı, membran sensördeki nemin buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ana kütle kaybı ise 375 °C'de gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan bu analiz sonucunda elde edilen verilere dayanarak membran sensörün termal dayanımının yüksek olduğu ve floresans sensör olarak kullanılabilecek termal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.



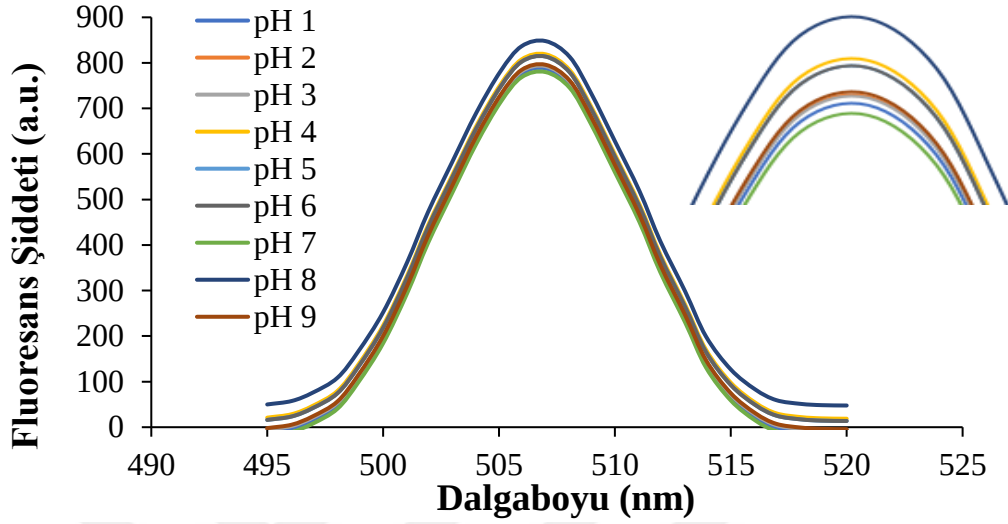
Şekil 4.5: Polimerik membrana ait termogram.

4.2. Sensörün Glifosat Analizi İçin Kullanılabilirliğinin Araştırılması

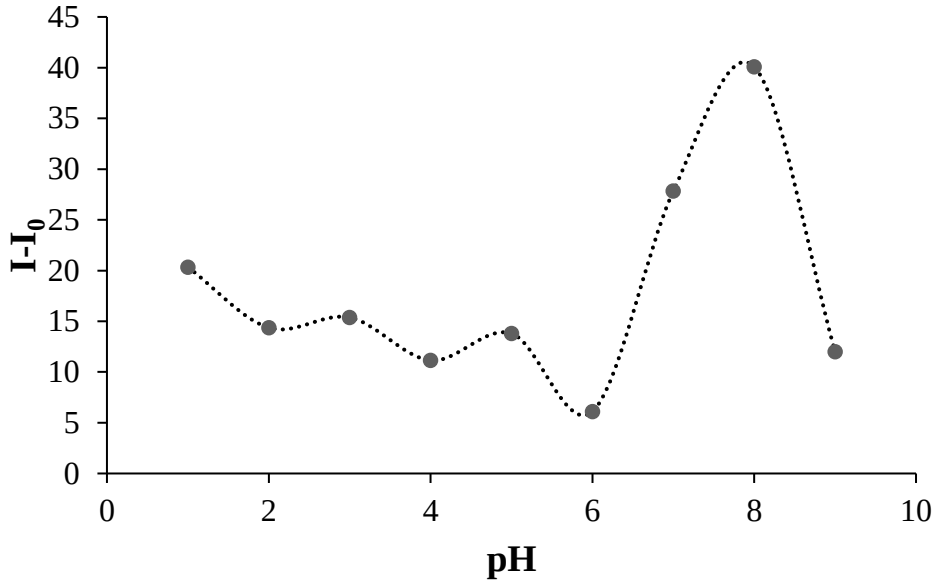
4.2.1. Floresans Şiddeti Üzerine pH Etkisinin Araştırılması

Floresans şiddeti ölçümleri 3 ppb glifosat varlığında 1,0-9,0 aralığında farklı pH değerlerinde kaydedilmiştir. Çözeltiler Britton Robinson tampon çözelti sistemine göre hazırlanmıştır. Sensörün floresans yoğunlukları, çözelti pH'ı 1,0'den 6,0'a doğru azalırken, pH 8,0'de en yüksek değer elde edilmiş ve daha sonra yine azalmıştır. Floresans şiddeti üzerine pH etkisinin incelenmesinde pH 9,0'dan daha yüksek pH

değerlerinde çalışılmamasının nedeni, glifosatın pH 9’da stabil olması ancak daha bazik pH’larda alkali hidrolize uğramasıdır.



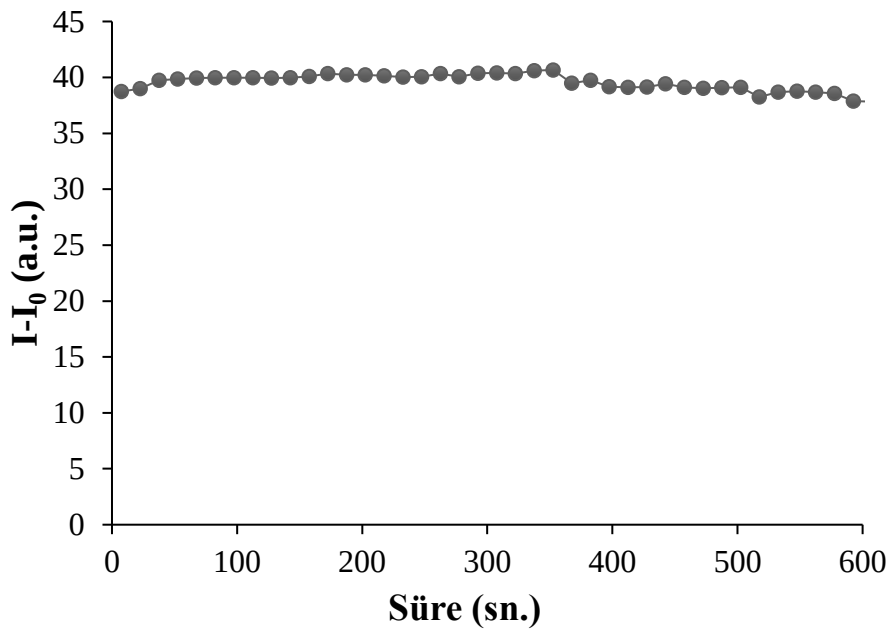
Şekil 4.6: Glifosat sensörünün farklı pH değerlerindeki floresans emisyon spektrumları (3 ppb glifosat varlığında; $\lambda_{uyar} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm).



Şekil 4.7: Glifosat sensörünün pH ın etkisine bağlı floresans şiddetleri. (3 ppb varlığında; $\lambda_{uyar} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm)

4.2.2. Floresans Şiddeti Üzerine Süre Etkisinin Araştırılması

3 ppb glifosat çözeltisi içerisindeki membran sensörün floresans şiddetindeki değişimin zamana karşı ölçülmesiyle elde edilen veriler grafik **Şekil 4.8**'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde floresans membran sensörün floresans şiddetinin 600 saniye boyunca değişiklik göstermediği ($\pm$ %5 değişim) gözlenmiştir. **Şekil 4.8**'deki verilerden yola çıkıldığında glifosat tayini için en uygun cevap süresinin 0-600 saniye aralığında olduğu belirlenmiştir.

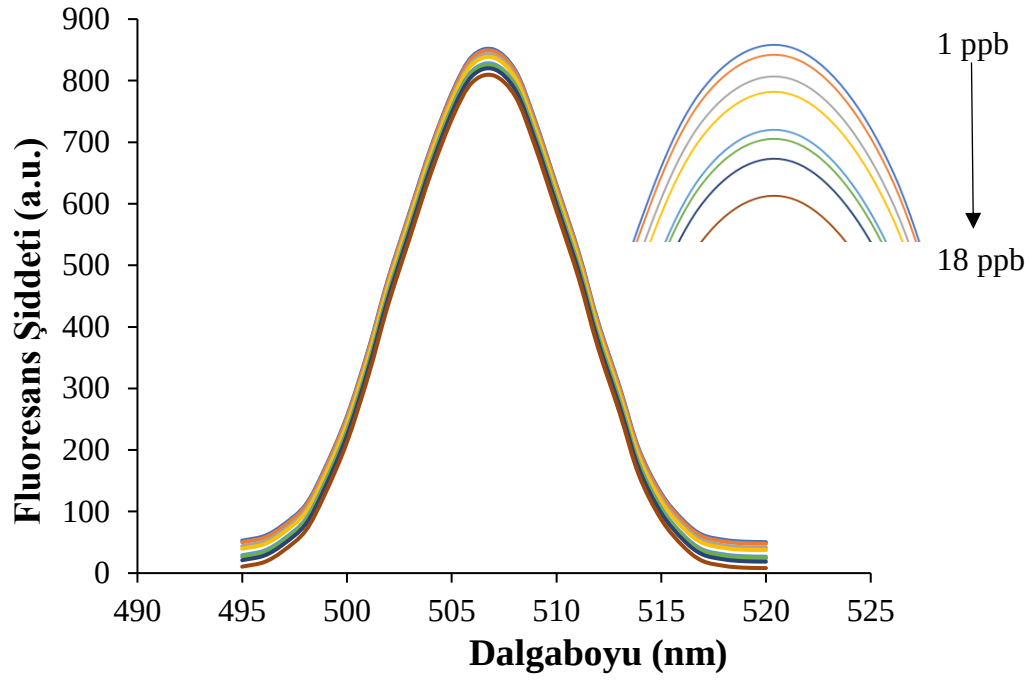


Şekil 4. 8: 10 dakika boyunca glifosat sensörünün zamana bağlı floresans şiddetindeki değişimi (3 ppb glifosat varlığında; pH=8; λ_{uyar} =254 nm, λ_{em} = 505 nm).

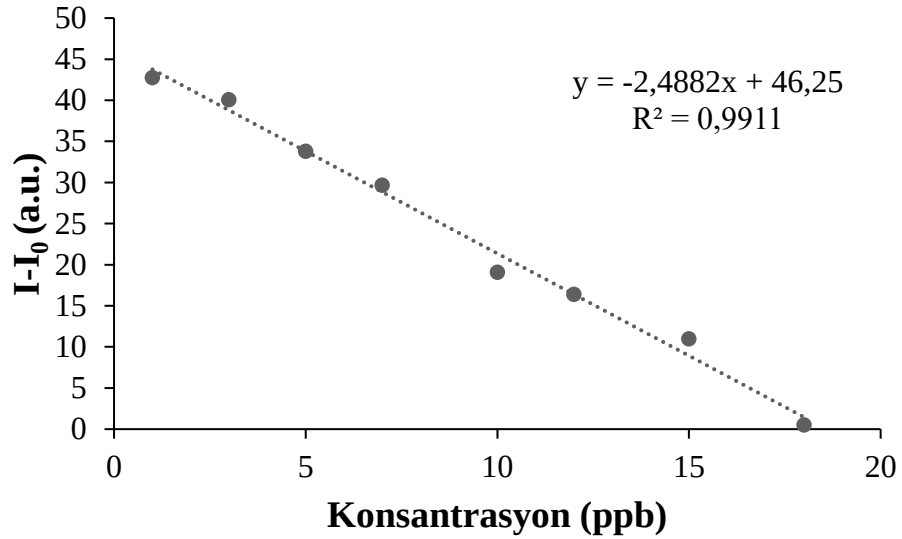
4.2.3. Kalibrasyon Aralığı

Uygun doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi için geniş bir konsantrasyon aralığında (1 – 22 ppb), membran sensörle glifosat tayini için en uygun pH değeri olan pH 8'de glifosat içeren 10 farklı standart çözelti hazırlanmış ve floresans şiddetleri ölçülmüştür. Elde edilen bu değerler konsantrasyon değişimine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Kalibrasyon grafiği **Şekil 4.10**'da gösterildiği gibidir. Yapılan çalışmalar sonucunda membran sensör ile glifosat tayini

için doğrusal çalışma aralığının 1,0- 18,0 ppb olduğu belirlenmiştir, 18 ppb’den daha yüksek konsantrasyonlarda doğrusallıktan sapmalar olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9: Glifosat sensörünün farklı glifosat konsantrasyonlarındaki floresans emisyon spektrumları (pH=8; $\lambda_{uyar} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm).



Şekil 4.10: pH:8’ de elde edilen kalibrasyon grafiği ($\lambda_{uyar}=254$ nm, $\lambda_{em} = 505$ nm).

4.3. Metot Validasyonu Parametrelerinin İncelenmesi

4.3.1. Tekrarlanabilirlik

5 gün 5 tekrar yapılarak alınan ölçüm sonuçlarına Q testi uygulandıktan sonra Student-t testi uygulanarak yöntemin tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Student- t testi sonucunda 10 ppb'lik örneklerin analiz sonuçlarının %95 güven düzeyinde $10,47 \pm 0,11$ aralığında olacağı ve bağıl standart sapmanın da 1,76 olduğu bulunmuştur.

4.3.2. Doğrusallık

Polimerik membran sensörün doğrusal aralığını belirlemek için 1-22 ppb (1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 18, 20, 22 ppb) konsantrasyon aralığında 10 farklı konsantrasyon değerinde glifosat içeren numune ile çalışılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki numuneler için floresans spektrumları incelenmiştir. Daha sonra konsantrasyona karşı floresans şiddeti grafiği çizilerek sensör için doğrusal çalışma aralığı 1,0-18,0 ppb olarak belirlenmiştir.

4.3.3. Tespit ve Tayin Sınırı

Tayin limitinin hesaplanması için 10 adet 1 ppb glifosat içeren numune hazırlanmıştır ve bu numunelerin ölçümü yapılmıştır. Bu ölçümlerden elde edilen sinyallerin standart sapması hesaplanmıştır. Doğrusal çalışma aralığının belirlenmesinde elde edilmiş kalibrasyon grafiğinin eğimi kullanılarak hesaplanan tespit ve tayin sınırı değerleri sırasıyla 0,84 ppb ve 2,52 ppb olarak bulunmuştur.

4.3.4. Seçicilik

Hazırlanmış polimerik optik membran sensörün glifosata karşı seçici olup olmadığını belirlemek amacıyla yabancı iyonlar ve başka pestisitlere karşı verdiği cevap incelenmiştir.

4.3.4.1. Floresans Şiddeti Üzerine Yabancı İyon Etkisinin Araştırılması

Geliştirilen sensörün glifosata yabancı iyonların seçiciliği üzerindeki girişim etkisini incelemek amacıyla sistematik bir çalışma yapılmıştır. 10 ppb glifosat varlığında yabancı iyon oranı 1:1'den 1:2500 aralığında bir seri çözeltiler hazırlanmıştır ve ortamda glifosat varlığında Fe^{+2} , Zn^{+2} , S^{-2} , Pb^{+2} , Br^- , F^- , Ca^{+2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cu^{+2} , Cl^- içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Glifosat floresans sinyal değerinde $\pm$ % 5 değişiklik meydana geldiği konsantrasyon değeri kabul edilebilir üst limit oranı değeri olacağı göz önünde bulundurularak yabancı iyonlar için edilebilir üst limit oranı değerleri **Tablo 4.1**'de gösterildiği gibi olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1: Yabancı iyon etkisi.

Yabancı İyon	Kabul edilebilir üst oran (G:Y)	Yabancı İyon	Kabul edilebilir üst oran (G:Y)
Fe^{+2}	2500	Ca^{+2}	2500
Zn^{+2}	2500	PO_4^{-3}	2500
S^{-2}	2500	SO_4^{-2}	2500
Pb^{+2}	2500	Cu^{+2}	2500
Br^-	2500	Cl^-	2500
F^-	2500		
G: Glifosat, Y: Yabancı İyon			

4.3.4.2. Floresans Şiddeti Üzerine Yabancı Molekül Etkisinin Araştırılması

Hazırlanan polimerik optik membran sensör ile glifosat tayininde ortamda olabilecek yabancı moleküllerin etkilerini incelemek amacıyla 10 ppb glifosat çözeltisi üzerine yabancı iyon oranı 1:1'den 1:2500'e kadar farklı oranlarda olacak şekilde aselamipiridin, klorpirifos, deltametrin, dimeton, fosetil_Al ve malatyon içeren çözeltiler ilave edilmiştir ve floresans şiddetleri ölçülmüştür. Floresans şiddetinde diğer moleküllerin girişim yapmadığı maksimum konsantrasyon değerleri, glifosat floresans sinyal değerinde $\pm$ % 5 değişiklik meydana geldiği konsantrasyon değeri kabul edilebilir üst limit oranı değeri olacağı göz önünde bulundurularak yabancı

moleküller için kabul edilebilir üst limit oranı değerleri **Tablo 4.2**'de gösterildiği gibi olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2: Yabancı molekül etkisi.

Yabancı Molekül	Kabul edilebilir üst oran (G:Y)
Aselamipiridin	2500
Klorpirifos	2500
Deltometrin	2500
Dimethon	2500
Fosetil_Al	2500
Malatyon	2500
G: Glifosat, Y: Yabancı İyon	

4.3.5. Sensörün Analitik Uygulamaları

Musluk suyu, sebze ve meyve örneklerinde glifosat tayini zenginleştirme (spike) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan filtrat ve ekstrakt örnekleri porsiyonlara ayrılmış ve bu porsiyonların üzerlerine bilinen konsantrasyonda (0, 5, 10 ppb) glifosat ilaveleri yapıp geliştirilen membran sensör ile glifosat tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de özetlenmiştir.

Tablo 4.3: Gerçek örneklerde glifosat tayini.

		0 ppb	5 ppb	10 ppb
Musluk suyu	Ort.	1,15	6,59	12,03
	Std. Sap.	0,05	0,29	0,52
	%R		108,8	108,8
Domates	Ort.	4,61	9,65	15,39
	Std. Sap.	0,79	0,97	0,39
	%R		100,8	107,8
Salatalık	Ort.	2,86	8,41	12,70
	Std. Sap.	0,33	0,54	0,71
	%R		111,1	98,4
Kırmızı elma	Ort.	2,30	7,64	13,45
	Std. Sap.	0,19	0,28	0,45
	%R		106,8	111,5
Yeşil elma	Ort.	4,08	9,29	14,17
	Std. Sap.	0,16	0,41	0,17
	%R		104,2	100,9
Üzüm	Ort.	5,34	10,63	15,82
	Std. Sap.	0,21	0,39	0,33
	%R		105,8	104,8

Bu sensör literatürde rapor edilen diğer fluometrik yöntemlerle karşılaştırıldığında tespit sınırı ve doğrusal çalışma aralığı açısından diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir durumdadır. Ancak 0 ila 600 sn aralığında sabit floresans şiddeti göstermesi ölçüm süresi bakımından diğer yöntemlerden üstün tutulmaktadır. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında diğer sensörler tek kullanımlık olup tekrar kullanılabildikleri rapor edilmemiştir. Diğer yandan geliştirilmiş olan bu membran sensör en az 200 kez kullanılabilmektedir. Bu özellik de geliştirdiğimiz bu yöntemi diğer yöntemlerden üstün kılmaktadır.

Tablo 4.4: Sensörün literatürdeki diğer sensörler ile karşılaştırılması.

Referans	Gerçek Örnekler	Tespit Sınırı	pH	Süre(saniye)	Geri Kazanım (%)	Çalışma aralığı
[53]	Nehir suyu, göl suyu	0.0183 ppm	6	720	91,31 - 105.28	20 - 1,500 ppm
[54]	Elma	9,8 x 10 ⁶ ppm	7	900	88,5 - 102.6	0,02 x 10 ⁶ -2,0 x 10 ⁶ ppm
[55]	Pirinç, darı, soya fasulyesi, süt, musluk suyu, kaynak suyu	6,9 ppm	8,4	18000	96 - 105	0,015-8,45 ppm
[56]	Nehir suyu, çay, toprak	0,008 ppm	7,4	7200	87,4 - 103,7	0,01-80 ppm
[57]	Musluk suyu, göl suyu	0,00067 ppm	7	120	%96-107	0,002 – 0,01 ppm
[58]	Musluk suyu	9,97 x 10 ⁻³ ppm	7	18000	%92 - %111	0,08-1,18 ppm
Bu çalışma	Kırmızı elma, yeşil elma, üzüm musluk suyu, domates salatalık	0,84 x 10 ⁻³ ppm	8	600	98,4 - 111,5	1 x10 ⁻³ - 18 x10 ⁻³ ppm

5. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada glifosat tayini amacıyla UV ile kürlenene polimerik membran sensörü hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Membran, fonksiyonel monomer olarak VPBA, yardımcı monomerler olarak HEMA ve PEG-DA, çapraz bağlayıcı olarak TMPTA ve foto başlatıcı yardımıyla fotopolimerizasyon tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Membran sensörünün fonksiyonel grupları FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Hazırlanan polimerik optik membran sensörün yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde membran sensörün istenilen yüzey özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde sensör yüzeyinin çatlaksız, kırıksız ve homojen bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Membranın termal gravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde, yapısının 375 °C'a kadar bozunmadan kaldığı belirlenmiştir. Polimerik optik membran sensörü ile yapılan spektrum taraması yapıldığında 254 nm uyarma ve 505 nm emisyon dalga boylarında glifosatın ortamda bulunması ile floresans şiddetinin azaldığı görülmüştür. Geliştirilen polimerik optik membran sensör ile glifosat tayini için optimum çalışma koşulları pH 8, 0-600 saniye aralığında ölçüm süresi ve 1-18 ppb doğrusal çalışma aralığı olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen bu yöntemin tespit ve tayin sınırları ise sırasıyla 0,84 ppb ve 2,52 ppb olarak bulunmuştur.

Polimerik optik membran sensörün rejenerasyon çalışmaları sonucunda sensörün saf su ile yıkanmasının rejenere etmek için yeterli olduğu belirlenmiş ve rejenerasyon sonrasında aynı membranın en az 200 kez tekrar kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Membran sensör, karanlık ortamda, bir desikatör içerisinde saklandığında floresans şiddetindeki değişimlerin 6 ay boyunca $\pm 5\%$ 'i geçmediği yani membran sensörün raf ömrünün 6 ay olduğu belirlenmiştir.

Polimerik optik membran sensörün glifosata karşı olan seçici olup olmadığını belirlemek amacıyla glifosat tayinine girişim yapabilecek maddeler belirlenmiş ve yapılan çalışma sonunda 10 ppb glifosat varlığında bu maddelerin glifosat tayinini etkilemeden ortamda bulunabilecekleri kabul edilebilir üst oran 1:2500 olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmadaki yöntem gerçek örnek uygulaması için sebze, meyve ve musluk suyu kullanılmıştır. Geri kazanım yüzdeleri %100,8-%111,1 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak geliştirilen bu yöntem, glifosat tayini için literatürde daha önceden kullanılmamış olan fonksiyonel monomer ve formülasyondan hazırlanması açısından öncü bir çalışmadır. Ayrıca membran rejenerasyonunun sadece saf su kullanılarak yapılabilmesi, tekrar tekrar kullanılabilmesi ve membranın 3 dakika kadar kısa bir sürede hazırlanması, seçiciliği, düşük tespit limiti, geniş doğrusal çalışma aralığı ve gerçek numunelere uygulanabilirliği gibi avantajlara da sahiptir. Bu bağlamsa geliştirilen bu yöntemin glifosat tayininde kullanılan yöntemlere alternatif bir yöntem olabileceği söylenir.



KAYNAKÇA

- [1] McGown L. B., Nithipatikom K., (2000). Molecular fluorescence and phosphorescence. *Applied Spectroscopy*, 35(4), 353-393.
- [2] Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., (1998), "Enstrümental Analiz İlkeler" In. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. İ., 1. Baskı, Ankara Bilim Yayıncılık.
- [3] Valeur B., & Berberan-Santos, M. N., (2012), "Molecular fluorescence: principles and applications ", John Wiley & Sons.
- [4] Drummen G. P. (2012). Fluorescent probes and fluorescence (microscopy) techniques illuminating biological and biomedical research. *Molecules*, 17(12), 14067-14090.
- [5] Barhoumi A., Liu Q., & Kohane D. S., (2015). Ultraviolet light-mediated drugdelivery: Principles, applications, and challenges. *Journal of Controlled Release*, 219, 31-42.
- [6] Albrecht C., (2008), Joseph R. Lakowicz: " Principles of fluorescence spectroscopy".
- [7] Ignatiev A. Y., (2006). X rays test the Pauli exclusion principle. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(11), 2090-2096.
- [8] Deshpande S. S., (2001). Principles and applications of luminescence spectroscopy. *Critical Reviews In Food Science and Nutrition*, 41(3), 155.
- [9] Zhao, X., & Yang, S. (2020). Photoinduced excited-state hydrogen bonding strengthening of hemiindigo for the drastically fluorescence quenching in protic solvent and water sensing in aprotic solvent. *Journal of Luminescence*, 220, 116993.
- [10] Zhang X. F., Liu Q., Wang H., Zhang F., & Zhao F., (2008). Prototropic equilibria, tautomerization and electronic absorption properties of dibenzofluorescein in aqueous solution related to its capability as a fluorescence probe. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7(9), 1079-1084.
- [11] Harris D. C., & Bertolucci M. D., (1989), "Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy", Courier Corporation.

- [12] Donegan J. F., Bergin F. J., Glynn T. J., Imbusch G. F., & Remeika J. P., (1986). The optical spectroscopy of LiGa5O8: Ni²⁺. *Journal of luminescence*, 35(1), 57-63.
- [13] Gündüz T., (2002), “İnstrümental Analiz“, Dokuzuncu baskı, Bölüm 12, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [14] Özdemir A., (2021), “Siyanür Algılayıcı Yeni π -Konjuge Floresans Sensörlerin Tasarımı Ve Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [15] Jerónimo P. C., Araújo A. N., & Montenegro M. C. B., (2007). Optical sensors and biosensors based on sol–gel films. *Talanta*, 72(1), 13-27.
- [16] Ansari J. R., Hegazy S. M., Houkan M. T., Kannan K., Aly A., & Sadasivuni K. K. (2021), “ Nanocellulose-based materials/composites for sensors. In Nanocellulose Based Composites for Electronics“(pp. 185-214).
- [17] Fatima T., Bansal S., Husain S., & Khanuja M., (2022), “Biosensors. In Electrochemical Sensors (pp. 1-30)“, Woodhead Publishing.
- [18] Anucha C. B., & Guénin E. (2023), “Micro and Nanotechnology“, In Biomaterials and Tissue Engineering (pp. 131-174), Cham Springer International Publishing.
- [19] Stetter J. R., & Penrose, W. R., (2002). “Understanding chemical sensors and chemical sensor arrays (electronic noses) past, present, and future”. *Sensors Update*, 10(1), 189-229.
- [20] Dhinakaran V., Vigneswari K., Lavanya M., & Shree M. V., (2020), “Point-of-care applications with graphene in human life”. In Comprehensive Analytical Chemistry (Vol. 91, pp. 235-262). Elsevier
- [21] Nazari A., (2020), “Nanosensors for smart cities: an introduction”, In Nanosensors for smart cities (pp. 3-8). Elsevier.
- [22] Dökmeci İ., (1994), “Toksikoloji: akut zehirlenmelerde tanı ve tedavi“, Nobel Tıp Kitabevi.
- [23] Zambrano-Intriago L. A., Amorim C. G., Araújo A. N., Gritsok D., Rodríguez-Díaz J. M., & Montenegro M. C., (2023). Development of an inexpensive and

rapidly preparable enzymatic pencil graphite biosensor for monitoring of glyphosate in waters. *Science of The Total Environment*, 855, 158865.

- [24] Richmond M. E., (2018). Glyphosate: A review of its global use, environmental impact, and potential health effects on humans and other species. *Journal of Environmental Studies and Sciences*, 8, 416-434.
- [25] Maji B., Sahoo S. J., Rout V., Barik B., Behera N., & Dash P., (2023). Highly Sensitive and Selective Nonenzymatic Sensing of Glyphosate Using FTO-Modified MOF-Derived CuCo₂O₄ Nanostructures Intercalated in Protonated-g-C₃N₄ and 3D-Graphene Oxide Sheets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(8), 3477-3491.
- [26] Janjani P., Bhardwaj U., Gupta R., & Kushwaha H. S., (2023). A Non-Enzymatic Electrochemical Sensor for Glyphosate Adopting Surface Modified Screen-Printed Electrodes. *ACS Applied Engineering Materials*, 1(1), 359-368.
- [27] Kayıkçı S. (2019), “Glifosat Bileşiğinin Sulu Çözeltilerden Moleküler Baskılanmış Katı Faz Ekstraksiyonu Ve GC-MS Analizi Validasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi.
- [28] Karnas Selamet, Z., (2022), “Glifosat Bileşiğinin Sulu Çözeltide Alkilasyonu Sonrası Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu Ve GC-MS Analizi İle Tayini” Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi.
- [29] Niemann L., Sieke C., Pfei, R., & Solecki R., (2015). A critical review of glyphosate findings in human urine samples and comparison with the exposure of operators and consumers. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 10, 3-12.
- [30] Gandhi K., Khan S., Patrikar M., Markad A., Kumar N., Choudhari A., Sagar P., Indurkar S., (2021). Exposure risk and environmental impacts of glyphosate highlights on the toxicity of herbicide co-formulants. *Environmental Challenges*, 4, 100149.
- [31] Wang S., Seiwert B., Kästner M., Miltner A., Schäffer A., Reemtsma T., Yang Q., Nowak, K. M., (2016). (Bio) degradation of glyphosate in water-sediment microcosms—A stable isotope co-labeling approach. *Water Research*, 99, 91-100.
- [32] Hanke I., Wittmer I., Bischofberger S., Stamm C., & Singer H., (2010). Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. *Chemosphere*, 81(3), 422-429.

- [33] Shushkova T., Ermakova I., & Leontievsky A., (2010). Glyphosate ioavailability in soil. *Biodegradation*, 21, 403-410.
- [34] Grandcoin A., Piel S., & Baurès E., (2017). AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Research*, 117, 187-197.
- [35] Muñoz J. P., Silva-Pavez E., Carrillo-Beltrán D., & Calaf G. M., (2023). Occurrence and exposure assessment of glyphosate in the environment and its impact on human beings. *Environmental Research*, 116201.
- [36] Valle A. L., Mello F. C. C., Alves-Balvedi R. P., Rodrigues L. P., & Goulart, L. R., (2019). Glyphosate detection: methods, needs and challenges. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 291-317.
- [37] Meftaul I. M., Venkateswarlu K., Annamalai P., Parven A., & Megharaj M., (2021). Glyphosate use in urban landscape soils: Fate, distribution, and potential human and environmental health risks. *Journal of Environmental Management*, 292, 112786.
- [38] Kwiatkowska M., Huras B., & Bukowska B., (2014). The effect of metabolites and impurities of glyphosate on human erythrocytes (in vitro). *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 109, 34-43.
- [39] Kamijo Y., Takai M., & Sakamoto T., (2016). A multicenter retrospective survey of poisoning after ingestion of herbicides containing glyphosate potassium salt or other glyphosate salts in Japan. *Clinical Toxicology*, 54(2), 147-151
- [40] <https://www.hurriyet.com.tr/ekonomi/monsantoya-289-milyon-dolarlik-kanser-cezasi-40926065> Erişim Tarihi: 27.01.2024
- [41] Karadeniz H., Ketenci H. Ç., (2018). Acil Tıbbi Müdahalede Adli Biyolojik Örnek Alımının Önemi: Olgu Sunumu. *Gümüşhane Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 7(1), 245-250.
- [42] Williams G. M., Kroes R., & Munro I. C., (2000). Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 31(2), 117-165.
- [43] <https://bianet.org/yazi/kamusal-bilim-1-maksimum-kalinti-limiti-kavrami-nedir-200124> Erişim Tarihi: 27.01.2024

- [44] Samsel A., Seneff S., (2013). Glyphosate's suppression of cytochrome P450 enzymes and amino acid biosynthesis by the gut microbiome pathways to modern diseases. *Entropy*, 15(4), 1416-1463.
- [45] Parra-Arroyo L., González-González R. B., Castillo-Zacarías C., Martínez E. M. M., Sosa-Hernández J. E., Bilal M., Parra-Saldívar R., (2022). Highly hazardous pesticides and related pollutants: Toxicological, regulatory, and analytical aspects. *Science of The Total Environment*, 807, 151879.
- [46] Arkan T., Csámpai A., & Molnár-Perl, I., (2016). Alkylsilyl derivatization of glyphosate and aminomethylphosphonic acid followed by gas chromatography mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 125, 219-223.
- [47] Liou Y. W., Wang S. H., Hsu C. H., Hsu Y. T., Chen, C. H., Chen C. C., & Lin C. H., (2018). Rapid on-line microextraction method for the analysis of glyphosate in soy and pepper based on fiber-spray/mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 430, 104-109.
- [48] Carretta L., Cardinali A., Marotta E., Zanin G., & Masin R., (2019). A new rapid procedure for simultaneous determination of glyphosate and AMPA in water at sub µg/L level. *Journal of Chromatography A*, 1600, 65-72.
- [49] Islas G., Rodriguez J. A., Mendoza-Huizar L. H., Pérez-Moreno F., & Carrillo E. G., (2014). Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils by HPLC with pre-column derivatization using 1, 2-naphthoquinone-4-sulfonate. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 37(9), 1298-1309.
- [50] Habekost A., (2015). Spectroscopic and electrochemical investigations of N-(phosphonomethyl) glycine (glyphosate) and (aminomethyl) phosphonic acid (AMPA). *Journal of Chemical Education*, 3, 134-140.
- [51] Raghu P., Reddy T. M., Reddaiah K., Swamy B. K., & Sreedhar M., (2014). Acetylcholinesterase based biosensor for monitoring of malathion and acephate in food samples. *A Voltammetric Study*. 142 188-196.
- [52] Mekonnen T. B., (2024). Electrochemical sensor based on polyaniline supported CdS/CeO₂/Ag₃PO₄ nanocomposite for Malathion detection. *Sensors International*, 5, 100251.

- [53] Wang X., Sakinati M., Yang Y., Ma Y., Yang M., Luo H., C Huo., Huo D., (2020), The construction of a CND/Cu ²⁺ fluorescence sensing system for the ultrasensitive detection of glyphosate. *Analytical Methods*, 12(4), 520-527
- [54] Guo J., Zhang Y., Luo, Y., Shen F., & Sun, C., (2014). Efficient fluorescence resonance energy transfer between oppositely charged CdTe quantum dots and gold nanoparticles for turn-on fluorescence detection of glyphosate. *Talanta*, 125, 385-392.
- [55] Qu F., Wang H., & You J., (2020). Dual lanthanide-probe based on coordination polymer networks for ratiometric detection of glyphosate in food samples. *Food Chemistry*, 323, 126815.
- [56] Wang D., Lin B., Cao Y., Guo M., & Yu Y., (2016). A highly selective and sensitive fluorescence detection method of glyphosate based on an immune reaction strategy of carbon dot labeled antibody and antigen magnetic beads. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(30), 6042-6050.
- [57] Chang Y. C., Lin Y. S., Xiao G. T., Chiu T. C., & Hu C. C., (2016). A highly selective and sensitive nanosensor for the detection of glyphosate. *Talanta*, 161, 94-98
- [58] Zheng J., Zhang H., Qu J., Zhu Q., & Chen X., (2013). Visual detection of glyphosate in environmental water samples using cysteamine-stabilized gold nanoparticles as colorimetric probe. *Analytical Methods*, 5(4), 917-924

ÖZGEÇMİŞ

Şehit Öğretmen Necmeddin Kuyucu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. Karabük Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. Özel sektör deneyimi bulunmaktadır. 2022 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladı. TÜBİTAK MAM'da bursiyer olarak görev aldı.

