

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MOLEKÜLER BİYOTEKNOLOJİ
DİSİPLİNLERARASI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

NANOTEL MODİFİYE NANOSENSÖRLER İLE
CHLORPYRIFOS TAYİNİ

Özgün US
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Murat UYGUN

Bu tez Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FEN-24003 proje numarası ile desteklenmiştir.

AYDIN-2025

KABUL VE ONAY

T.C. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Moleküler Biyoteknoloji Disiplinlerarası Yüksek Lisans Programı çerçevesinde Özgün US tarafından hazırlanan “Nanotel Modifiye Nanosensörler İle Chlorpyrifos Tayini” başlıklı tez, aşağıdaki jüri tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 06/08/2025

Üye (T.D.)	: Prof. Dr. Murat UYGUN	Aydın Adnan Menderes
		Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Gamze BAŞBÜLBÜL	Aydın Adnan Menderes
		Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Alper AKKAYA	Ege Üniversitesi

ONAY:

Bu tez Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri tarafından uygun görülmüş ve Sağlık Bilimleri Enstitüsünün tarih ve sayılı oturumunda alınan nolu Yönetim Kurulu kararıyla kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman AYPAK

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

“Nanotel Modifiye Nanosensörler İle Chlorpyrifos Tayini” konulu tez çalışması Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans ve tez sürecimde desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Murat UYGUN hocama, tüm laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini sunan Sayın Prof. Dr. Deniz AKTAŞ UYGUN hocama ve Sayın Dr. Baha ÖNDEŞ’e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Yüksek lisans sürecimde bana desteklerini sunan Sayın Prof. Dr. Bülent BOZDOĞAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Kader yoldaşı olarak gördüğüm her noktada destek aldığım değerli dostum Adem YAĞIZ’a

Son olarak tüm yüksek lisans sürecimde gösterdiği üstün sabır, özveri ve destekleri için sevgili eşim Simge TÜMKAYA US’a ve aileme ayrıca teşekkür ederim.

Özgün US

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
RESİMLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Pestisitler	3
2.1.1. Pestisitlerin Çevresel Etkileri	4
2.1.2. Pestisit Türleri	5
2.1.3. Kimyasal Yapıları	5
2.1.4. İnsektisitler	6
2.1.5. Organofosforlu Pestisitler	8
2.1.6. Chlorpyrifos	10
2.1.7. Pestisitlerin Analiz Yöntemlerinin Önemi	13
2.1.8. Pestisitlerin Miktar Tayini ve Kontrolü	14
2.1.9. Organofosforlu Pestisitlerin Analizi için Analitik Yöntemler	15
2.2. Elektrokimyasal Analizler	16
2.2.1. Elektrokimyasal Analiz Metotları	17
2.2.1.1. Amperometri	17
2.2.1.2. Voltametri	18
2.2.1.3. Döngüsel Voltametri (CV)	18
2.2.1.4. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV)	19
2.2.1.5. Potansiyometri	19
2.2.1.6. Kondüktometri	20
2.2.2. Pestisit Tayini için Elektroanalitik Yöntemler	20

2.2.2.1. Organofosfor pestisitlerin Analizi için Elektrokimyasal Yöntemler.....	21
2.2.3. Elektrokimyasal Sensörler.....	24
2.2.4. Nanomalzemeler.....	25
2.2.5. Nanopartiküller.....	29
2.2.5.1. Altın Nanopartiküller.....	31
2.2.5.2. Polianilin (PANI).....	31
3.1. Gereç.....	33
3.1.1. Cihazlar.....	33
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
3.2. Ölçümler.....	33
3.2. Yöntem.....	34
3.2.1. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörler ile Chlorpyrifos Tayini.....	34
3.2.1.1. Au/PANI/Pt Nanotellerin Hazırlanması.....	34
3.2.1.2. Chlorpyrifos Tayini için Nanosensörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu....	35
3.2.1.3. Chlorpyrifos Tayini Koşulları.....	36
4. BULGULAR.....	37
4.1. Chlorpyrifos Tayini İçin Au/PANI/Pt Nanotellerin Karakterizasyonu.....	37
4.2. Chlorpyrifos Tayini İçin Au/PANI/Pt Nanotelleri İle Nanosensörün Hazırlanması..	38
4.3. Chlorpyrifos Tayini için Au/PANI/Pt Temelli Nanosensörler İle Optimum pH Değerinin Belirlenmesi.....	41
4.4. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörü İçin Chlorpyrifos'un Optimum Derişiminin Belirlenmesi.....	42
4.5. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörün Tekrar Üretilebilirliğinin İncelenmesi	44
5. TARTIŞMA.....	45
5.1. Chlorpyrifos Tayini İçin Au/PANI/Pt Nanotelleri İle Nanosensörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	45
5.2. Chlorpyrifos Tayini için Au/PANI/Pt Temelli Nanosensörler İle Optimum pH Değerinin Belirlenmesi.....	46
5.3. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörü İçin Chlorpyrifos'un Optimum Derişiminin Belirlenmesi.....	47
5.3.1. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörün Tekrar Üretilebilirliğinin İncelenmesi	48
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49

KAYNAKLAR.....	51
BİLİMSEL ETİK BEYANI.....	60
ÖZ GEÇMİŞ.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACh	: Acetylcholine
Au	: Altın
CPF	: Chlorpyrifos
ELISA	: Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay
GC	: Gas Chromatography
Hg	: Cıva
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography
İKO	:İndiyum Kalay Oksit
ACDE	:Asılı Cıva Damla Elektrodu
SCE	:Kalomel Elektrodu
Ag/AgCl	:Gümüş/gümüş klorür elektrodu
LC	:Liquid Chromatography
MSS	: Merkezi Sinir Sistemine
OF	: Organofosforlu
Pt	: Platin
QD	:Quantum Dot
TCP	: 3,5,6-trichloropyridin-2-ol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Organofosforluların genel kimyasal yapısı	9
Şekil 2. Organofosforlu pestisitlerin çevre ve canlılara etkileri	9
Şekil 3. Cpf'nin genel kimyasal formülü	11
Şekil 4. Cpf'ye maruz kalmanın istenmeyen sağlık etkileri	12
Şekil 5. Nanomalzemelerin sınıflandırılması	26
Şekil 6. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez	27
Şekil 7. Polianilinin farklı formları	32
Şekil 8. Au/Pan/Pt nanotellerini içeren nanosensörün hazırlık basamaklarının.....	40
Şekil 9. Farklı PH tamponlarının chlorpyrifos'un dpv sinyal etkisi deneme grafiği	41
Şekil 10. Farklı derişimlerdeki chlorpyrifos'un dpv sinyale etkisi	43
Şekil 11. Chlorpyrifos için Au/Pan/Pt nanotellerinin tekrar üretilebilirlik denemeleri	44

RESİMLER DİZİNİ

Resim 1. Üçlü elektrot sistemi (mavi: ag/agcl referans elektrodu (basi), siyah: platin tel (karşıt elektrot, basi) kırmızı: alüminyum folyo ile ara katman oluşturulmuş polikarbonat membran (çalışma elektrodu).	35
Resim 2. Au/Pan1/Pt nanotellerinin sem görüntüsü.	37
Resim 3. Au/Pan1/Pt nanotellerinin edx görüntüsü.	38

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Cpf'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
Tablo 2. Elektroanalitik teknikler ve tayin aralıkları	20
Tablo 3. Nanosensör hazırlama basamakları	38
Tablo 4. Chlorpyrifos tayini için hazırlanmış nanosensörün literatürde bulunan nanosensörlerle karşılaştırılması.	47
Tablo 5. Chlorpyrifos tayini için Au/Pan/Pt nanotelleri ile geliştirilen nanosensör için elde edilen sonuçlar.	49

ÖZET

NANOTEL MODİFİYE NANOSENSÖRLER İLE CHLORPYRIFOS TAYİNİ

Us Ö. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Moleküler Biyoteknoloji Disiplinlerarası Programı, Yüksek Lisans, Aydın, 2025.

Amaç: Bu araştırma, organofosforlu insektisitler grubunda yer alan Chlorpyrifos pestisit etkeninin, Au/PANI/Pt nanotel temelli nanosensörler kullanılarak elektrokimyasal olarak tespit edilebilirliğinin incelenmesi amacıyla yapıldı.

Gereç ve Yöntem: Chlorpyrifos tayini için sırasıyla Au/PANI/Pt nanotelleri sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış ve SPE elektrotların modifikasyonunda kullanılmıştır. Hazırlanan nanosensörün analitik performansı incelenmiş ve arazide kullanılabilirliği denenmiştir.

Bulgular: Yapılan çalışmalarda optimum pH değeri 7.0 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Differential Pulse Voltametry yöntemiyle yürütülen denemelerde en iyi Chlorpyrifos derişiminin 1×10^{-5} olduğu gözlemlenmiştir. Tekrar edilebilirlik sonuçlarına göre hazırlanan Au/PANI/Pt nanotel temelli nanosensörün Chlorpyrifos tayininde kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Sonuç: Au/PANI/Pt nanotel modifiye nanosensörlerin Chlorpyrifos pestisit etken maddesinin analizinde başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Elde edilen bulgular, gıda güvenliği ve çevresel izleme uygulamalarında yeni nesil analitik metotların tasarımı için yol gösterici niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Chlorpyrifos, Elektrokimya, Nanosensör, Nanotel, Pestisit.

ABSTRACT

DETERMINATION OF CHLORPYRIFOS WITH NANOWIRE MODIFIED NANOSENSORS

Us R. Aydın Adnan Menderes University, Health Sciences Institute, Molecular Biotechnology Interdisciplinary Program, Master Thesis, Aydın, 2025.

Objective: This study was conducted to investigate the electrochemical detectability of the pesticide active ingredient Chlorpyrifos, which belongs to the organophosphorus insecticide group, using Au/PANI/Pt nanowire-based nanosensors.

Material and Methods: For the determination of Chlorpyrifos, Au/PANI/Pt nanowires were synthesized, characterized and used in the modification of SPE electrodes, respectively. The analytical performance of the prepared nanosensor was investigated and its usability in the field was tested.

Results: In the studies, the optimum pH value was determined as 7.0. In addition, in the experiments carried out with the Differential Pulse Voltammetry method, it was observed that the best Chlorpyrifos concentration was 1×10^{-5} . According to the repeatability results, it was determined that the prepared Au/PANI/Pt nanowire based nanosensor could be used in the determination of Chlorpyrifos.

Conclusion: Au/PANI/Pt nanowire modified nanosensors have been shown to yield successful results in the analysis of the active ingredient of the pesticide Chlorpyrifos. The findings provide guidance for the design of new generation analytical methods in food safety and environmental monitoring applications.

Key Words: Chlorpyrifos, Electrochemistry, Nanosensor, Nanowire, Pesticide.

1. GİRİŞ

Değişen iklim koşulları ve artan dünya nüfusu ile birlikte tarımdaki verimin arttırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Tarımsal üretimde verimin düşmesini engellemek adına yürütülen çalışmalarda pek çok pestisit geliştirilmiştir. Pestisitler; insan, hayvan ve tarım ürünlerine zarar veren yabancı ot, böcek, mantar, bakteri ve diğer zararlıların kontrolü için kullanılan doğal veya sentetik kimyasallardır. Pestisit kullanımının artması çevresel olarak birçok kirliliğe sebep olmakta ve havanın, toprağın, yüzey sularının/yeraltı sularının kirlenmesinin yanında, uzun süre bozulmadan kalabilme özelliğinden dolayı insan sağlığını kötü yönde etkilemektedir. Bu sebeple dünya genelinde pestisitlerin kullanılması belirli yönetmeliklerle sınırlandırılmıştır. Bu sınırlandırmalarla her pestisit için üst limitler belirlenmiştir. Böylece çevre numunelerinde pestisit kalıntılarının miktarlarının tayin edilmesi önem arz etmektedir. Bunun için genel olarak kromatografik teknikler kullanılmaktadır. Kromatografik yöntemlerde, numune temizleme ve ekstraksiyon basamakları gerekmektedir. Ayrıca analiz sürelerinin uzun olması, kromatografik cihazların yüksek maliyetli ve karmaşık yapıda olması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Meister, 1999).

Son yıllarda bu dezavantajların giderilmesi için elektrokimyasal analiz yöntemleri geliştirilmektedir. Bu noktada elektrokimyasal sensörler; basit kullanımları, uygun maliyetleri ve yüksek verimlerinden dolayı tercih edilmektedir. Ayrıca sensörlerin oldukça kısa sürede cevap vermeleri, iyi bir hassasiyet ve kararlılığa sahip olmaları gibi avantajlarından dolayı çalışma kapsamında elektrokimyasal sensörler tercih edilmiştir. Elektrokimyasal analiz metotlarıyla pestisitler; amperometrik, voltametrik, potansiyometrik, konduktometrik transduser ve alan etkili transistörler kullanılarak tespit edilebilir (Çelik, 2022).

Bu çalışmada voltametrik tekniklerle pestisit tayinine yer verilecektir. Sonuç olarak tez çalışması kapsamında; bir insektisit olan ve doğada uzun süre parçalanmadan kalabilen CPF pestisit etken maddesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilecektir. CPF pestisit etken maddesinin elektrokimyasal analiz metotlarıyla tespitinin sağlanmasıyla, maliyeti yüksek

olan ve analiz süreleri uzun olan kromatografik metotlara bir alternatif sağlanması planlanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

Pestisitler, insan, hayvan ve tarım ürünlerine zarar veren yabani ot, böcek, mantar, bakteri ve diğer zararlıların kontrolü için kullanılan doğal veya sentetik kimyasallardır. Çok eski yıllardan bu yana tarımsal ürünleri korumak amacıyla hayatımızda yer almaktadırlar. Örneğin, Sümerliler böcekleri ve akarları kontrol altında tutmak için kükürt kullanmışlardır. Çinliler ise arsenik ve civa bileşenlerinden vücut bitlerinden korunmak ve ağaçları böceklerden korumak için pestisitlerden yararlanmışlardır (Meister, 1999; Bernardes ve diğerleri, 2015).

İlk olarak 1876 yılında sentezlenen dikloro difenil trikloroethan (DDT), 2. Dünya Savaşı'ndan sonra zararlı organizmalarla mücadele etmek için kullanılmaya başlandı. DDT ilk kullanıldığı zaman insan sağlığı ve uygulandığı canlı dışındaki diğer canlılar için zararsız, etkili ve ucuz bir kimyasal olarak görüldüğünden çok çeşitli türevleri de üretildi (Çelik, 2022). Ancak 1962 yılında Rachel Carson, "Silent Spring" isimli kitabında DDT'nin çevre, insan ve diğer hedef organizma dışındaki canlılar üzerindeki etkilerinden bahsederek, DDT kullanımının kısıtlanmasına dair toplumda bir bilinç oluşturdu. 1967 yılında İngiliz bir araştırmacı tarafından, kuş yumurtalarının kabuklarındaki çabuk kırılma ve incelmanın DDT kullanımıyla doğrudan ilişkili olduğu kanıtlandı. DDT'nin hedef organizmalar dışında kuşlar, balıklar ve diğer hayvanlar üzerindeki olumsuz etkileri ve ekosistemdeki kalıcılığının yüksek olması gibi zararlı etkileri göz önünde bulundurularak, 1972 yılında Birleşik Devletler'de ve sonrasında diğer ülkelerde DDT kullanımı yasaklanmaya başlandı (Li ve diğerleri, 2017).

DDT'ye yönelik sonradan yapılan araştırmalar, bu etkenin akut ve kronik hastalıklara neden olduğu, kanser riskini arttırdığını göstermiştir. Bu zararlı etkiler göz önünde bulundurularak DDT'ye göre daha zararsız ve daha güvenli pestisitlerin üretilmesi için araştırmalar başlatılmıştır. Bunun sonucunda organoklorlu, organofosforlu, karbamatlı ve piretroid türevi sentetik pestisitler ortaya çıkmıştır. Ancak bu pestisitlerin de kontrolsüz kullanımı canlı sağlığına tehdit oluşturmaktadır (McAfee, 2017).

2.1.1. Pestisitlerin Çevresel Etkileri

Ülkemizde gıda güvenilirliğinin sağlanması, çevrenin korunması ve dış ticaretin sürdürülebilirliği için pestisit kullanımı oldukça bilinçli ve kontrollü bir şekilde yapılmalıdır. Kontrolsüz uygulanmaları halinde, istenmeyen zararlıların yanı sıra diğer canlılar ve insanlar için de toksik etkili olabilirler. Çevresel sorunların temelini oluşturan bir etken de kontrolsüz kullanılan pestisitlerin toprak ve sularda aşırı birikmesidir. Sadece toprakta ve suda değil, aynı zamanda gıdalarda bulunmaları da ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Pestisitlerin zararlı etkilerini azaltmak için, AB ve ABD'de çevreyi ve sağlığı olabildiğince az etkileme potansiyeline sahip düşük riskli veya çevre dostu pestisitlere öncelik verilmektedir.

Ülkemizde ise çevre dostu pestisitlerin hem ruhsatlandırılması hem de tüketimlerine yönelik destek verilmemesi, pestisitlerin zararlı etkilerinin uzun süreler içinde artmasına neden olmaktadır. Pestisitler genel olarak zararlı kimyasallar olduklarından dolayı sadece hedef organizmaları değil, hedef dışı tüm organizmaları etkilemektedirler. Pestisitlerin neden olduğu bu tür zararlar, yanlış ve gereğinden fazla kullanım sonucunda önlenemez sorunlara neden olur. Yapılan araştırmaların çoğu, pestisitlerden en çok etkilenen böcek türünün bal arıları olduğunu göstermektedir. Pestisitlerin büyük bir kısmı uygulama sonrasında bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilir ve canlıların metabolizmasında birikebilirler. Hedef organizmaya yönelik uygulanan pestisitlerin uygulama esnasında bir kısmı buharlaşma veya sıçrama sebebiyle kaybolurken, diğer kısmı toprak yüzeyinde ve bitki üzerinde kalmaktadır. Havaya saçılan pestisitler rüzgarlarla başka ortamlara taşınabilir; yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Oluşan döngü sonrasında pestisitler yer üstü ve yer altındaki kullanım sularına bulaşırlar; püskürtme sonucu havaya karışan kalıntılar, insan ve diğer canlılara solunum sonrası ulaşabilirler. Bundan dolayı pestisitler çevre ve canlılar için çok büyük bir risk oluşturmaktadır (Yıldız ve diğerleri, 2005).

Pestisit uygulamalarında kullanılan miktarın % 0,1'den az bir bölümü hedef organizmaya ulaşırken, diğer bölümü de karışıkları ekosistemde oldukça ciddi sorunlar meydana getirmektedir (Yıldız ve diğerleri, 2005). Bitkilerin tam çiçeklenme döneminde uygulanan kimyasal maddeler, arılar gibi diğer canlılar tarafından direkt olarak bünyelerine alınmakta ve bu canlılar hareket etmeleri sonucunda hedef olmayan organizmalara dolaylı yolla taşınmaktadır. Bu şekilde pestisitlerin besin zinciri yapısına girmesi mümkün olmakta

ve bu döngü nedeniyle birçok kanatlı canlının ölümüne de neden olmaktadır. Pestisitlerden en çok etkilenen bir diğer canlı grubu ise kuşlardır. Özellikle de topraktan beslenen kuşların pestisitlere direkt olarak maruz kaldığı için dokularında ilaç kalıntı miktarı fazlalığından dolayı öldürücü etkisinin dışında, karaciğer, böbrek, üreme ve diğer organların işlevlerinin bozulmasına da yol açtığı, hayatta kalma dirençlerini azalttığı ve çoğalma potansiyellerini olumsuz yönde etkilediği de bilinmektedir (Baklaya, 2000). Pestisitlerin balıklar üzerindeki etkisi ise doğrudan ölümlere neden olabildiği gibi sudaki oksijen miktarında değişime sebep olduğu için dolaylı olarak da ölümlere yol açarlar (Çelik, 2022). İnsanların pestisitleri bilinçsiz ve gereğinden fazla kullanması doğadaki kuşlar ve balıklar dışında kedi, köpek, birçok çiftlik hayvanı ve diğer otçul canlıları da olumsuz etkilemektedir (Çelik, 2022).

2.1.2. Pestisit Türleri

Pestisitler, kullanım alanlarına, formülasyon şekillerine, kullanıldıkları zararlılara, etken maddenin kimyasal yapı ve grubuna ve toksisite derecelerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar. Kullanıldıkları zararlılar veya zararlı maddelere karşı etki şekilleri ve etki maddesi gibi kriterlere göre çeşitlilik gösteren pestisitler en genel şekli ile İnsektisitler (Böceklerle), Akarasitler (Uyuz böcek ve parazitlere), Fungusitler (Mantarlara), Herbisitler (Yabani otlara) olarak sınıflandırılmaktadır (Öncüer, 1995). Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasında en önemli olanları ise; organik klorlu pestisitler, fosforlu, karbamatlar, doğal ve sentetik piretroidlerdir (Toros ve Maden, 1991).

2.1.3. Kimyasal Yapıları

Pestisitler kimyasal yapılarına göre; organoklorlular, organofosforlular, karbamatlar-tiyokarbamatlar, doğal ve sentetik pretroidler, sülfonilüreaz, triazinler olarak sınıflandırılırlar. Pestisit kalıntıları da çoklu karmaşık özelliğe sahiptirler (Cuci ve Çelik, 2021)

Pestisitler kimyasal yapılarına bağlı olarak gösterecekleri etki şekline göre; sistemik ve kontakt (yüzey pestisiti) etkili olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Sistemik pestisitler bitki dokusuna nüfuz eder ve doku içinde meyveye, yaprağa ve bitki köküne taşınıp yerleşerek etki

gösterirler. Böylece korumaları ve etkinlikleri daha uzun sürer. Kontakt pestisitler ise atıldıklarında bitki yüzeyinde kalırlar ve temas ettikleri canlıları öldürürler. Bu pestisitler Yağmur, rüzgar ve güneş ışığında kısa sürede kalıcılıklarını yitirirler. Bu sebeple etki süreleri kısadır ve sistemik olanlara göre daha az tehlikelidirler (Çelik, 2021).

2.1.4. İnsektisitler

20. yüzyılda tarımsal verimliliği artırmak, böceklerle karşı mücadele etmek ve böcek popülasyonlarını kontrol altına almak için yaygın olarak kullanılan insektisitler, modern tarımın vazgeçilmezi olmuşlardır. Ancak zamanla bu pestisit çeşidinin canlıların büyük çoğunluğu için tehdit unsuru oluşturduğu anlaşılmıştır (Klaassen, 2001). Günümüzde sıklıkla kullanılan kimyasal insektisitlerin büyük bir bölümü sinir zehri olarak bilinmektedir. Bu nedenle insektisitlere maruz kalan canlıların sinir sistemlerinin olumsuz etkilendiği gözlemlenmektedir (Klaassen, 2001).

Memelilerin ve böceklerin merkezi sinir sistemleri benzerlik göstermekle birlikte, böceklerin sinir sistemleri memelilere kıyasla daha az karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu durum, insektisitlerin türlere özgü seçici etkilerinin olmadığını göstermektedir. İnsanlar da dahil olmak üzere tüm canlılar, insektisitlerin zehirli etkilerine karşı oldukça duyarlıdır. Böcekler ve memeliler arasındaki seçici etkinlik farklılıkları, daha çok detoksifikasyon mekanizmalarının çeşitliliğine veya hedef yapılarındaki farklı etkileşim sonuçlarına bağlı olarak şekillenmektedir. İnsektisitlerin; herbisit, fungusit, akarisit, rodentisit, nematisit, molluskisit, bakterisit ve virisit gibi diğer pestisit çeşitleriyle karşılaştırıldığında, hedef dışı canlılarda daha fazla akut zehirlenmeye yol açtığı söylenebilir. İnsektisitlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Ziraat, endüstri, tıp ve ev içi gibi birçok farklı alanda böcekleri yok etmek veya etkilerini azaltmak amacıyla kullanılmaktadırlar (Ülger, 2018).

Özellikle tarım sektöründe, böceklerin larva ve yumurtalarını etkisiz hale getirmek için kullanılan insektisitler, aynı zamanda ovisid ve larvisidler de hedef almaktadır (Klaassen, 2001: 763, 810). Toprak verimliliğinin artırılması ve çevre sağlığının korunması açısından önemli bir yere sahip olan insektisitler, günlük yaşamın birçok alanında karşımıza çıkmaktadır. Ancak günümüzde çeşitli alanlarda ve farklı amaçlarla kullanılan insektisitler, üretim ve ambalajlama süreçlerinde gereken özenin gösterilmemesi, kasti veya kazara yapılan

yanlış kullanımlar, suistimal edilmeleri veya bilinçsizce uygulanmaları sonucunda ciddi zehirlenmelere ve hatta can kayıplarına yol açabilmektedir. Bu tür zehirlenme vakaları ve can kayıpları, insektisitlerin bilinçsizce kullanılması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Ne yazık ki bu olumsuz durumlar, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de sıklıkla görülmektedir (Costa, 2006). Bu nedenle, insektisit kullanımının daha kontrollü ve bilinçli bir şekilde yapılması, olası risklerin minimize edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Tarımsal zararlılarla ve böceklerle mücadele amacıyla yaygın olarak kullanılan dört temel insektisit grubu bulunmaktadır (Alak ve diğerleri, 2011). Bunlar sırasıyla organik fosforlular (organofosforlular), karbamatlar, piretroidler ve organik klorlulardır. Bu gruplar arasında özellikle organofosforlu bileşikler, tarımsal faaliyetler ile birey ve toplum sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Piyasadaki insektisit satış oranlarının yaklaşık %34' ünü organofosforlu bileşikler oluşturmaktadır.

Organik klorlu insektisitlerle karşılaştırıldığında, organofosforluların doğada kalıcılık süreleri daha kısa olmasına rağmen, akut ve kronik toksisite düzeyleri çok daha yüksektir (Simon, 2014). Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan araştırmalara göre, tarım arazilerinde her yıl yaklaşık 40 bin ton organik fosforlu bileşik kullanılmaktadır. Ancak bu bileşiklerin toksikolojik etkileri, günümüzde hala bilimsel çevrelerde tartışılan önemli bir konudur.

Yapılan çalışmalar, organofosforlu bileşiklerin insanlarda çeşitli kas ve sinir sistemi hastalıklarının ortaya çıkmasına neden olduğunu göstermektedir. Memeliler üzerinde yapılan araştırmalar, bu bileşiklerin belirgin toksik etkilere sahip olduğunu ortaya koymuştur (Ali ve diğerleri, 2009). Literatürde yer alan çalışmalar, organofosforlu bileşiklerin özellikle balıklar ve diğer sucul organizmaların yağ dokularında biyobirikim yaptığını göstermektedir. Bu durum, besin zinciri yoluyla insanlar ve diğer memelilere geçiş yaparak toksik etkiler oluşturmaktadır (Karakaya ve Boyraz, 1992; Ali ve diğerleri, 2009; Mrema ve diğerleri, 2013). Organofosforlu insektisitlerin yaygın kullanımına rağmen, hem çevresel etkileri hem de insan sağlığı üzerindeki olumsuz sonuçları nedeniyle bu bileşiklerin kullanımının dikkatle değerlendirilmesi gerekmektedir. Özellikle su ekosistemlerinde meydana gelen biyobirikim, uzun vadeli ekolojik riskler oluşturmakta ve gıda güvenliği açısından ciddi tehditler barındırmaktadır. Bu nedenle, organofosforlu insektisitlerin alternatifleri üzerine araştırmaların artırılması ve daha güvenli pestisit kullanım stratejilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Karakaya ve Boyraz, 1992).

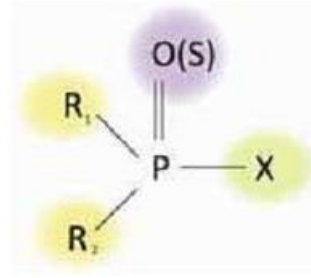
2.1.5. Organofosforlu Pestisitler

Organofosforlu pestisitler, zararlılar, yabancı otlar ve bitki hastalıklarına karşı özel olarak tasarlanmış heterojen kimyasal bileşiklerdir. Bitki koruma ve haşere kontrolü amacıyla yıllardır tarımda yaygın olarak kullanılan bu bileşiklerin binlercesi pazarlanmaktadır (Mansour ve diğerleri, 2009). Malation, paration, diazinon, forat, terbufos, phthionine ve Chlorpyrifos gibi insektisitler; soman, sarin ve tabun gibi sinir gazları; göz tedavisinde kullanılan ecotriphate ve isoprofloracin ile parazitlere karşı kullanılan trichlorfon, organofosforlu bileşiklere örnek teşkil etmektedir (Katz ve Brooks, 2015).

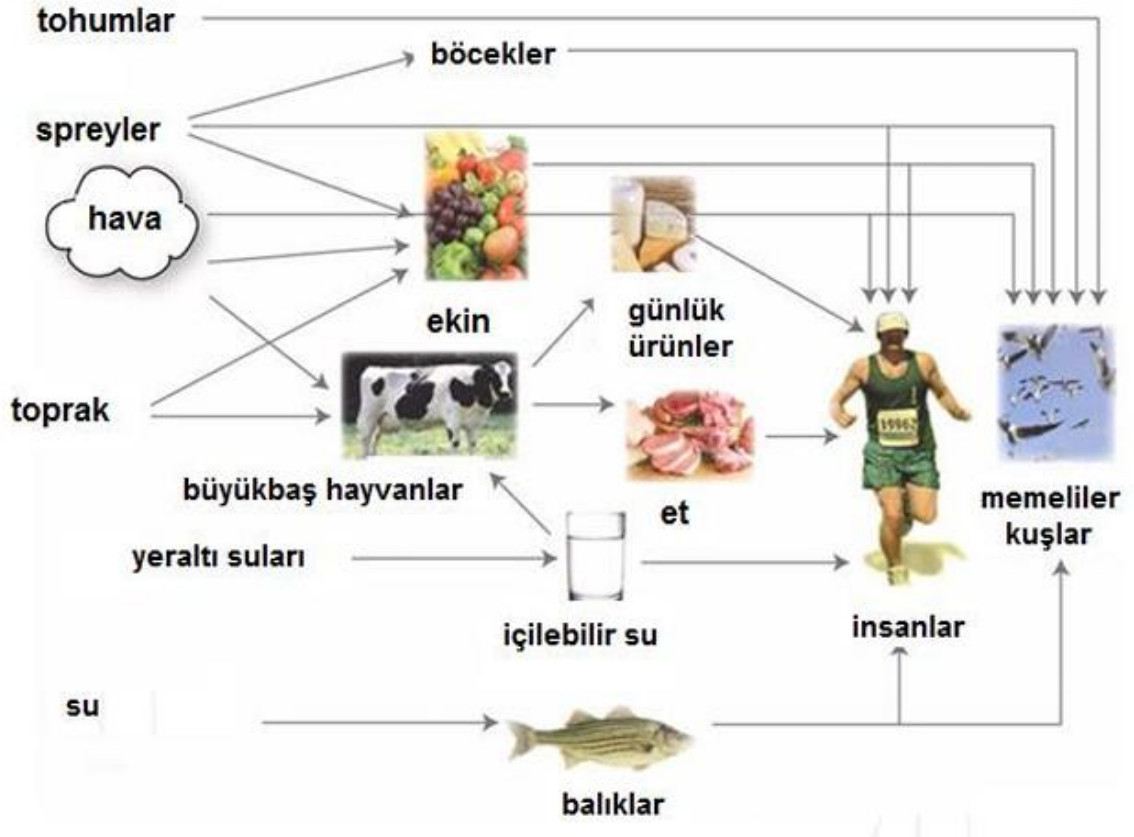
Organofosfatlar (OF), organik fosforlu bileşikler için kullanılan genel bir terimdir ve bu pestisitlerin çoğu insektisit olarak kullanılmaktadır. Klorpirifos, diazinon ve malation en çok bilinen OF'ler arasındadır (Kumar ve diğerleri, 2010; Waksmundzka ve diğerleri, 2010). OF'lerin genel yapısı 1937 yılında ilk kez Schrader tarafından ortaya konmuştur. Bu bileşiklerde bir fosfor atomu sülfür ya da oksijen atomuyla çift bağ yapmakta, yan gruplar ise genellikle alkoksi gruplarından oluşmaktadır (Costa, 2017). OF pestisitlerin genel yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir. Organofosforlu pestisitler ilk olarak 19. yüzyılda sentezlenmiş, ancak 1930'lu yıllarda yaygın kullanıma girmiştir. Alman kimyager Gerhard Schrader, ticari OF olan parathionu sentezlemiştir. II. Dünya Savaşı sırasında OF maddeler son derece toksik bileşikler haline gelmiş ve sarin, soman ve tabun gibi kimyasallar sinir savaş ajanları olarak kullanılmaya başlanmıştır. Savaş sonrasında 1940 ve 1950'lerde, daha az toksik OF bileşiklerinin geliştirilmesi için çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1970'lerde DDT gibi organoklorürlü pestisitlerin doğada uzun süre kalıcı olması nedeniyle yasaklanmasının ardından ilgili çalışmalara bilim insanları daha fazla yönelmiştir (Costa, 2017). Özellikle organik klorlu pestisitlerle karşılaştırıldığında, organizma üzerinde daha az toksik etkilere sahip olması ve doğada kalıcılığının altı ay gibi nispeten kısa bir süre olması nedeniyle OF'ler tercih edilmeye başlanmıştır (Reynoso ve diğerleri 2019). Ana toksisite mekanizmaları asetilkolinesteraz enzim inhibisyonuna dayanmaktadır (Kwong, 2002). OF pestisitlerin çevre ve canlı sağlığı üzerine toksik etkileri Şekil 2'de gösterilmiştir.

Bu pestisitler, asetilkolin esteraz (AChE) aktivitesini inhibe ederek etki gösterirler. OF bileşikler asetilkolin esteraz enzimini geri dönüşümsüz olarak inhibe ederek tüm kolinerjik kavşaklarda ve sinapslarda asetilkolin birikmesine neden olur. Bu durum impuls

iletiminin sürekli ve paralize olmasına yol açar (Kwong, 2002). Sindirim, solunum yolu ve temas ile OF insektisitler etkilerini göstermektedir. Bu gruptaki insektisitler larva, ergin ve nimf dönemlerini kontrol eder. Bilinen OF insektisitler arasında Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Fenitrothion Malathion, Pirimiphos-methyl, Azemetiphos-methyl ve Temephos sayılabilir.



Şekil 1. Organofosforluların genel kimyasal yapısı (Susarsa ve Dewi, 2019).



Şekil 2. Organofosforlu pestisitlerin çevre ve canlılara etkileri (Köstekçi, 2021).

2.1.6. Chlorpyrifos

Chlorpyrifos (CPF), tarımda yaygın olarak kullanılan katı bir organofosforlu pestisitir (Özdemir ve Kurt, 2022). Nötral ve asidik çözeltilerde kararlı olmasına rağmen, pH artışıyla kararlılığı azalmaktadır. CPF, tarımsal ve tarımsal olmayan geniş spektrumlu klorlu organofosfatlı bir böcek ilacıdır; Dünya Sağlık Örgütü tarafından orta derecede toksik bir madde olarak sınıflandırılmıştır (Güneş ve Şensoy, 2021). Doğada uzun süre parçalanmadan kalabilen CPF, ülkemizde başta tarım ürünleri olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Turgut ve diğerleri, (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, geleneksel yöntemlerle kurutulan üzüm örneklerinde maksimum düzeyden daha fazla CPF kalıntısı tespit edilmiştir. Chlorpyrifos'un fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de yer almaktadır.

Fındık, meyve, sebze ve ayçiçeği başta olmak üzere birçok tarımsal üründe sıklıkla kullanılan CPF, bitki ve hayvanların yanı sıra insan sağlığı üzerinde de ciddi olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Sanchez-Galan ve diğerleri, (1998) tarafından yapılan çalışmalar, CPF'nin insanlarda immünolojik bozukluklar, nörokimyasal ve nörodavranışsal değişiklikler, teratojenite, hepatik anormallikler ile üreme ve büyüme bozukluklarına yol açabildiğini göstermiştir.

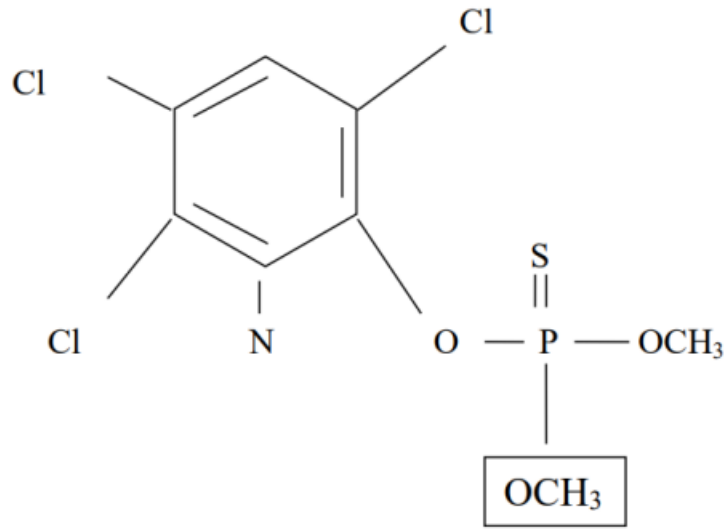
Sucul ortamlara ulaşan pestisitler, burada yaşayan canlılar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Besin zinciri yoluyla insan vücuduna geçen bu pestisitler dokularda birikerek sağlık sorunlarına neden olmaktadır. [O,O-diethyl-O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothionate] kimyasal yapısına sahip olan CPF, tarımsal alanlar ve hayvan çiftliklerindeki çeşitli zararlıları kontrol etmek için dünya genelinde yaygın olarak kullanılan etkili bir OF pestisitir (Narra ve diğerleri, 2015). CPF genel kimyasal yapısı Şekil 3'te gösterilmiştir. OF bileşikler içinde en sık kullanılan insektisitlerden biri olan CPF, organoklorlu pestisitlere göre balıklar için daha toksik olabilmektedir (Tilak ve diğerleri, 2001).

CPF'un toksik etkisinden sorumlu temel bileşiği olan Chlorpyrifos-okson, sitokrom P-450 enzim sistemi tarafından oluşturulmaktadır. Chlorpyrifos-okson, butirilkinesteraz ve karboksilesteraz gibi enzimlerle etkileşerek asetilkolinesterazı inhibe etmekte ve bu şekilde toksik etki göstermektedir. CPF, diazinon ve parathion gibi insektisitlerin toksik etkisinden sorumlu okson metabolitlerini parçalayabilen paraoksonaz (PON1) enzimi, aynı zamanda

sarin, soman ve tabun gibi sinir ajanlarını da parçalayabilmektedir (Timchalk, 2007; Deveci ve diğerleri, 2016).

Eaton ve diğerleri (2008) tarafından yapılan çalışmalar, Korban 2 Dust, Pyrinex 2 Dust, Priban 2 Toz, Terpan 2 Toz, Korban 25 Dust gibi ticari isimlerle piyasada bulunan CPF'nin %2'lik ve %25'lik formlarının mevcut olduğunu ve hafif mercaptan kokulu, renksiz, kristal yapıda bir bileşik olduğunu göstermiştir (Timchalk, 2007).

CPF' un çevresel ortamlardaki parçalanma davranışı oldukça değişkendir. Odenkirchen ve Eisler (1988) tarafından yapılan çalışmalar, CPF' un deniz suyunda 1 haftada %50'sinin, toprakta 24 haftada, sedimentte 3-4 haftada ve distile suda 6-7 haftada tamamen parçalanabildiğini göstermiştir. Becker ve diğerleri, (2009) ise 25°C'de $1,9 \times 10^{-5}$ mmHg buhar basıncına sahip olan CPF' un atmosferde kolayca buharlaşabildiğini, ancak düşük su çözünürlüğü nedeniyle su ortamına girdiğinde hızla sediment partiküllerine tutunduğunu belirtmiştir.



Şekil 3. CPF'nin genel kimyasal formülü (Eaton ve diğerleri 2008).

Simon ve diğerleri (1998) tarafından yapılan araştırmalar, CPF'un hidrofobik özelliği nedeniyle organik yapıdaki sediment yüzeylerine daha kolay tutunduğunu ve bu sayede biyokonsantrasyonunun sınırlandığını göstermiştir. Eaton ve ark. (2008) ise CPF ve metabolitlerinin ışığa karşı oldukça duyarlı olduğunu, yarılanma sürelerinin genellikle 3 gün

civarında olduğunu, ancak sucul ortamlarda bu sürenin 6 saate kadar düşebildiğini belirtmiştir.

CPF'un toksik etkileri çeşitli şekillerde ortaya çıkabilmektedir. Deri, mide ve akciğer membranlarından emilebilen CPF, özellikle solunum ve sindirim sistemleri üzerinde etkilidir. Dembele, Haubruge ve Gaspar (2000) tarafından yapılan çalışmalar, anne karnında CPF'a maruz kalan çocuklarda fiziksel bozukluklar, düşük doğum ağırlığı, kafa çapında küçülme gibi anomalilerin yanı sıra, 3 yaşına geldiklerinde mental ve motor gelişim bozuklukları görülebileceğini ortaya koymuştur.

CPF'un temel toksik etki mekanizması, asetilkolinesteraz enziminin inhibisyonuna dayanmaktadır. Halappa ve David (2009) tarafından yapılan çalışmalar, bu inhibisyon sonucu merkezi sinir sistemi ve kaslarda sürekli uyarımın meydana geldiğini göstermiştir. CPF'a maruz kalmanın istenmeyen etkileri Şekil 4'te yer almaktadır.



Şekil 4. CPF'ye maruz kalmanın istenmeyen sağlık etkileri (Wolejko ve diğerleri, 2022)

Asetilkolin ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) ise insanlar da dahil olmak üzere birçok organizmanın merkezi sinir sisteminde bulunan önemli bir nörotransmitterdir (Yen ve diğerleri, 2011). Öğrenme ve hafıza süreçlerinde kritik rol oynayan asetilkolin, Alzheimer ve Parkinson gibi nörodejeneratif hastalıkların tedavisinde de önemli bir hedef moleküldür (Ülger, 2018).

Tablo 1. CPF'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Eaton ve diğerleri, 2008).

IUPAC ismi	O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate
CAS no	2921-88-2
Molekül formülü	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$
Molar kütle	350,59 g/mol
Görünüm	Renksiz kristal
Yoğunluk	1,398 g/cm ³ (43,5 °C)
Erime noktası	41-42°C
Kaynama noktası	~160°C'de dekompoze olur
Suda çözünürlük	2 mg/L (25 °C) 0,7 mg/L (20 °C)
Organik çözücünde çözünürlüğü	%79 isooktan %43 metanol Diğerlerinde çok kolay çözünür
Partisyon katsayısı	Log Kow 4,96 (oktanol/su)
Buhar basıncı	1,87x10 ⁻⁵ mm Hg

2.1.7. Pestisitlerin Analiz Yöntemlerinin Önemi

Pestisit analizleri, çevre ve gıda güvenliği açısından kritik bir öneme sahip olup, pestisit içeriğinin doğru ve güvenilir şekilde belirlenmesini sağlayan temel bir süreçtir. Bu analizler, tarım ürünlerinden su kaynaklarına, topraktan gıda ürünlerine ve hatta insan ile hayvan dokularına kadar geniş bir yelpazede uygulanabilmektedir. Yüksek hassasiyet ve doğruluk gerektiren bu karmaşık laboratuvar teknikleri, pestisitlerin kontrol altına alınmasında vazgeçilmez bir rol oynar (Liao ve diğerleri, 2022).

Pestisit analizlerinde başlıca kullanılan yöntemler arasında gaz kromatografisi (GC) ve sıvı kromatografisi (LC) gibi analitik teknikler yer almaktadır (Liao ve diğerleri, 2022). Bu yöntemler, pestisit bileşiklerinin kimyasal yapılarını ve konsantrasyonlarını belirlemede oldukça etkilidir. Kütle spektrometrisi gibi ek tekniklerin kullanımı ise pestisitlerin belirlenmesini daha kesin ve güvenilir hale getirmektedir.

Elektrokimyasal analizler de pestisit tespitinde önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Pestisit analizlerinin en önemli işlevlerinden biri, tarımsal uygulamalarda kullanılan pestisit miktarlarının yasal sınırlar içinde olup olmadığını tespit etmektir. Bu analizler aynı zamanda çevre kirliliğinin belirlenmesi ve kontrol altına alınması için de büyük önem taşır. Tarımsal ürünlerdeki pestisit kalıntılarının tespiti, tüketicilerin güvenli gıda tüketmesini sağlamak açısından kritik bir işleve sahiptir. Pestisit analizleri, sadece mevcut durumun tespitiyle sınırlı kalmayıp, çevrenin korunması ve tarımsal alanda da bilinçlenmeyi sağlamaktadır. Ayrıca, yeni pestisit formülasyonlarının ve alternatif yöntemlerin geliştirilmesi için temel veriler sunarak, daha güvenli ve etkili ürünlerin piyasaya sürülmesine olanak tanır (Dutta ve diğerleri., 2020). Çevre ve insan sağlığı açısından olumsuz etkilerin azaltılması ve pestisit kullanımının kontrollü ve güvenli bir şekilde gerçekleştirilmesi için pestisit analizleri vazgeçilmez bir araçtır. Düzenleyici kurumlar ve araştırmacılar, pestisit analiz yöntemlerinin sürekli olarak geliştirilmesi ve güncellenmesi yoluyla, daha sağlıklı ve sürdürülebilir bir tarım ve çevre politikasının uygulanmasına önemli katkılar sağlayabilirler. Bu süreç, hem gıda güvenliğinin sağlanması hem de ekosistemin korunması açısından büyük önem taşımaktadır.

2.1.8. Pestisitlerin Miktar Tayini ve Kontrolü

Pestisitlerin miktar tayini ve varlığının ölçülmesi, tarım, çevre ve gıda güvenliği açısından hayati önem taşımaktadır. Bu analizler, pestisitlerin etkili ve güvenli şekilde kullanılmasını sağlamak, yasal sınırlar içinde kalmasını temin etmek ve insan sağlığı ile çevre üzerindeki olumsuz etkilerini kontrol altında tutmak için zorunludur.

Pestisitler, tarım sektöründe zararlı organizmaların kontrolü amacıyla yaygın olarak kullanılan kimyasal maddelerdir. Ancak aşırı veya dikkatsiz kullanımları durumunda çevre kirliliğine, toprak, su ve hava kalitesinin bozulmasına yol açabilmektedir. Daha da önemlisi, tarımsal ürünlerde kalıntı olarak bulunabilen pestisitler, gıda zinciri yoluyla insan vücuduna

geçerek ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Perez ve diğerleri, 2006). Pestisit miktarının doğru şekilde tespit edilmesi, yasal sınırlara uygunluğun belirlenmesi ve olası zararların önlenmesi açısından kritik bir öneme sahiptir.

Yasal düzenlemeler, pestisit kullanımına belirli kotaların oluşmasını sağlayarak hem çevre hem de insan sağlığını korumayı hedeflemektedir. Bu sınırların belirlenmesi ve düzenli olarak izlenmesi, pestisitlerin etkin kullanımını sağlarken olumsuz etkilerin minimize edilmesine yardımcı olmaktadır (Randelovic ve diğerleri, 2021). Gıda güvenliği açısından bakıldığında, pestisit varlığının ölçülmesi özel bir önem kazanmaktadır. Tarımsal ürünlerdeki pestisit kalıntılarının belirlenmesi, tüketicilerin güvenli ve sağlıklı gıdalar tüketebilmesinin temel garantisidir.

Ürünlerin pestisit kalıntıları açısından güvenli sınırlar içinde olması, gıda güvenliği standartlarının sağlanması önemli katkılar sunmaktadır. Sonuç olarak, pestisitlerin miktar tayini ve varlığının ölçülmesi, tarım sektörünün sürdürülebilirliği, çevrenin korunması ve gıda güvenliğinin sağlanması açısından vazgeçilmez bir uygulamadır. Düzenleyici kurumlar ve araştırmacılar, düzenli ve doğru analizler yoluyla pestisitlerin kontrol altında tutulmasına, güvenli kullanımına ve çevre ile insan sağlığının korunmasına yönelik çalışmalar yürütmektedir (Musarurva ve Tawanda, 2021). Bu çabalar sayesinde, tarımsal üretim süreçlerinde verimliliğin artırılması ve toplum sağlığının korunması hedefleri bir arada gerçekleştirilebilmektedir.

2.1.9. Organofosforlu Pestisitlerin Analizi için Analitik Yöntemler

Organofosforlu (OF) pestisit kalıntılarının tayini, gıda güvenliği ve çevresel izleme açısından büyük önem taşımaktadır. Gıda kalitesini izlemek ve muamele edilen herhangi bir suyun kontrolü için kullanılan analitik metotlar, OF pestisit kalıntılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. OF pestisitlerin analizinde başvuru teknikler çoğunlukla kromatografik (gaz kromatografisi ve sıvı kromatografisi), elektrokimyasal, immünokimyasal ve nanosensör tabanlı yöntemlerdir.

Laboratuvar ortamında en sık kullanılan metotlar arasında gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve kapiler elektroforez yer almaktadır.

Biyoanalitik yöntemler ise temel olarak enzim inhibisyon testleri ve immünoanalizleri kapsar. Özellikle enzim bağlı immünosorbent testleri (ELISA), metil parathion veya fenitrothion gibi belirli bileşiklerin tespitinde oldukça duyarlı sonuçlar vermektedir. Ancak diğer birçok immünotest gibi ELISA da çoklu inkübasyon süreçleri gerektirir ve fazla miktarda kirlenmiş tüp kullanımına yol açar. Ayrıca bu yöntemler, nispeten pahalı ve zaman alıcıdır; aynı zamanda eğitimli personel ihtiyacını da artırır (Duravic ve Dordevic, 2010).

Kromatografi, karmaşık matrislerdeki pestisit kalıntılarının analizi için güçlü bir teknik olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bu yöntemin en önemli dezavantajı, toplam analiz süresinin yaklaşık %60'ını oluşturan örnek ön işleme aşamasının gerekliliğidir. Bu nedenle, zaman tasarrufu sağlayan, aynı zamanda etkili ve ekonomik prosedürlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, bu sorunları aşmaya yönelik umut verici teknikler sunmuştur. Bu yöntemler arasında katı-faz ekstraksiyon, katı faz mikroekstraksiyon, matris katı faz dağılımı, solvent ekstraksiyonu, sıvı-faz mikroekstraksiyon, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve membran tabanlı yöntemler bulunmaktadır. Bu gelişmeler, OF pestisit analizlerinde daha hızlı, daha az maliyetli ve daha az emek gerektiren yaklaşımların önünü açmaktadır. Özellikle yeşil kimya ilkelerine uygun yöntemlerin yaygınlaşması, çevresel sürdürülebilirlik açısından da önemli katkılar sağlamaktadır (Duravic ve Dordevic, 2010).

2.2. Elektrokimyasal Analizler

Elektrokimyasal analizler, elektriksel sinyaller yardımıyla kimyasal ve biyokimyasal süreçlerin incelenmesi ve analiz edilmesi için kullanılan güçlü bir analitik yöntemdir (Shao ve diğerleri, 2022). Bu analizler, elektrokimyanın temel prensiplerine dayanarak elektrotlar arasında gerçekleşen reaksiyonlardan elde edilen akım veya potansiyel değişimlerini ölçmek suretiyle hedef analitlerin tespit edilmesini sağlar (Zhau ve diğerleri, 2020).

Elektrokimyasal analiz yöntemleri arasında amperometri, potansiyometri ve voltametri gibi çeşitli teknikler bulunmaktadır. Elektrokimyasal analiz yöntemleri ve tayin aralıkları Tablo 2'de yer almaktadır. Bu teknikler, geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sensörler ve nanosensörler, tıbbi teşhislerden çevresel izlemeye kadar pek çok alanda kritik roller üstlenmektedir. Biyomedikal alanda kan şekeri,

kolesterol, DNA ve diğer biyomoleküllerin analizinde elektrokimyasal yöntemler vazgeçilmez araçlar olarak karşımıza çıkmaktadır (Seeber ve diğerleri, 2013).

Kimyasal analizlerde ise elektrokimyasal teknikler, yüksek duyarlılık, hızlı tepki süresi ve düşük maliyet gibi avantajları nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Elektrokimyasal analizlerin bir diğer önemli uygulama alanı, elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleridir. Yakıt hücreleri ve güneş pilleri gibi cihazlar, elektrokimyasal reaksiyonları kullanarak enerjiyi depolamakta veya dönüştürmektedir (Gajdar ve diğerleri, 2022). Bu özellikleriyle elektrokimyasal analizler, temiz enerji teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Ancak elektrokimyasal analizlerin bazı zorlukları da bulunmaktadır. Örneğin, elektrot yüzeyinde oluşabilecek yanıtıcı reaksiyonlar veya elektrokimyasal etkileşimler, analiz sonuçlarını olumsuz yönde etkileyebilir. Ayrıca, elektrokimyasal analizlerde düzenleme ve kalibrasyon süreçlerinin dikkatlice yürütülmesi gerekmektedir (Tcheumi ve diğerleri, 2013).

Elektrokimyasal analizler, çeşitli disiplinlerde kullanılan güçlü ve önemli bir analitik yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektrokimyanın temel prensipleri, ileri teknolojilerin geliştirilmesine katkı sağlarken, aynı zamanda daha hassas, seçici ve sürdürülebilir analizlerin yapılabilmesine olanak tanımaktadır. Elektrokimyasal analizlerin daha da geliştirilmesi, çeşitli endüstriyel ve akademik alanlarda yeni araştırma fırsatları sunarak ileri çalışmaları teşvik edecektir (Palchetti ve diğerleri, 2015). Bu nedenle, elektrokimyasal analiz yöntemlerinin geliştirilmesine yönelik araştırmaların sürdürülmesi büyük önem taşımaktadır.

2.2.1. Elektrokimyasal Analiz Metotları

2.2.1.1. Amperometri

Amperometri, belirli bir potansiyel altında ölçülen akım şiddetini temel alan bir analiz yöntemidir. Bu yöntemde, çalışma elektrodunda yükseltgenen veya indirgenen elektroaktif türlerin konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olan akım yoğunluğu ölçülür. Sistemde ikinci elektrot referans elektrot görevi görür. Kalibrasyon işlemi sonrasında, ölçülen akım yoğunluklarından hedef türlerin konsantrasyonları belirlenebilir. Amperometrik sensörlerin

en önemli özelliği, potansiyometrik sensörlerden farklı olarak sinyal oluşturan türlerin elektrot yüzeyinde tüketilmesidir (Armand ve diğerleri, 2009).

Amperometrik immunosensörler, sabit elektriksel potansiyel altında elektrot yüzeyindeki antijen-antikor komplekslerinin yükseltgenme/indirgenme reaksiyonları sonucu oluşan ve konsantrasyona bağlı akımı ölçer. Burada ölçülen akım, doğrudan antijen-antikor bağlanma miktarıyla orantılıdır (Armand ve diğerleri, 2009).

2.2.1.2. Voltametri

Voltametri, bir analit hakkında bilgi elde etmek için uygulanan potansiyel değişimine bağlı olarak akım değişiminin belirlenmesi yoluyla gerçekleştirilen bir amperometri tekniğidir. Çalışma elektrodu ve referans elektrodu arasında bir potansiyel uygulanır ve akım ölçülür. Bu, aynı zamanda bir elektro-analitik teknik olarak da sınıflandırılır. Zirve akım değeri tanımlama için kullanılırken, zirve akım yoğunluğu ilgili türün konsantrasyonu ile orantılıdır (Barreiros Dos Santos vd., 2022).

2.2.1.3. Döngüsel Voltametri (CV)

Voltametrik teknikler arasında, döngüsel voltametri elektrokimyasal enstrümantasyonda yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Döngüsel voltametri, lineer tarama voltametrisine çok benzerdir. Bu teknik, redoks çiftlerinin davranışını araştırmak için kullanılır. CV, çalışma elektrotu olarak adlandırılan bir elektrodun potansiyelini döngüsel olarak değiştirme ve bu işlemin sonucunda oluşan akımı ölçme işleminden oluşur. Voltametri ile birçok farklı çalışma elektrodu kullanılmıştır. Polarografi olarak adlandırılan voltametrik teknikte damlayan civa elektrodu (DME) kullanılır. Bu elektrot, bir kılcalın ucundan sürekli olarak çıkan civa damlalarından oluşur. Döngüsel voltametride genellikle asılı civa damla elektrodu (ACDE) kullanılır. Civanın önemli bir avantajı, iyi bir negatif potansiyel aralığına sahip olmasıdır. Platin, altın, camsi karbon, grafit ve karbon pastası gibi katı elektrotlar da CV'de yaygın olarak kullanılır. Bu tür elektrotlar, civadan daha iyi bir pozitif potansiyel aralığına sahiptir. CV'nin önemli bir özelliği, bir tarama ve ardışık taramalarla bir tür

oluşturma yeteneğidir. Bu çalışma elektrodunun potansiyeli doymuş bir kalomel elektrodu (SCE) veya gümüş/gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl) gibi bir referans elektrot karşısında kontrol edilir. Bu iki elektrot arasına uygulanan kontrol potansiyeli bir uyarı sinyali olarak düşünülebilir (Karunakaran ve diğeri, 2015).

2.2.1.4. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

DPV ve SWV, CV gibi taramalı voltametri yöntemlerine benzersiz bir alternatif sunar. Bu tekniklerin temel avantajı, potansiyel ve akıma daha yüksek oranda duyarlı olmalarıdır. Bu, elektro aktif türlerin çok düşük konsantrasyonlarda (10^{-7} M gibi) tespit edilmesini mümkün kılar ve çakışan çoklu elektro aktif türlerin redoks özelliklerinin ayrıştırılmasını kolaylaştırır. DPV'de, düşüşün hemen öncesinde çalışma elektrodu üzerine bir lineer potansiyel taramasına ek olarak sabit büyüklükte darbeler uygulanır. SWV ise DPV'nin özel bir formudur ve çalışma elektrodu üzerine bir merdiven (step) potansiyeline bindirilmiş simetrik bir kare dalga şekli uygulanır (Kuri ve diğeri, 2020).

2.2.1.5. Potansiyometri

Potansiyometri, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçümüne dayanan bir yöntemdir. Elektrot potansiyeli, Nernst Denklemi uyarınca analit konsantrasyonunun logaritmasıyla orantılıdır. Potansiyometrik ölçümlerde yaygın olarak pH ve iyon-seçici elektrotlar (tek değeriikli iyonlar, anyonlar/kasyonlar için) ile gaz duyarlı elektrotlar (karbondioksit ve amonyak tayini için) kullanılır (Dinçkaya, 1999).

Potansiyometrik immunosensörler ise antijen-antikor spesifik bağlanması sonucu oluşan potansiyel değışimlerinin ölçülmesi prensibiyle çalışır (Mostofa, 2010). Bu yöntem, biyolojik etkileşimlerin izlenmesinde oldukça etkilidir.

Tablo 2. Elektroanalitik teknikler ve tayin aralıkları (Bahadır ve Paganno, 2014)

Metot	Derişim (mol.dm ⁻³)
Potansiyometri	10 ⁻² -10 ⁻⁴
İletkenlik	10 ⁻³ -10 ⁻⁵
Polarografi	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁶
Dönüşümlü Voltametri	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁶
Amperometri	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁷
Kare dalga voltametri ve diferansiyel puls voltametri	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁸
Anodik sıyırma voltametrisi (katı elektrotla)	10 ⁻⁸ -10 ⁻¹⁰
Anodik sıyırma voltametrisi (damlayan cıva elektrotla)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁹
Sıvı kromatografi ile çiftleşmiş elektrokimya (LCEC)	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹²

2.2.1.6. Kondüktometri

Kondüktometri, çözeltide gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda meydana gelen elektriksel iletkenlik değişimlerinin ölçülmesine dayanır. Birçok enzimatik reaksiyon, iyonik kondüktometrik veya impedimetrik cihazlarla takip edilebilir. İmmunosensör uygulamalarında ise elektrot yüzeyindeki antijen-antikor etkileşiminden kaynaklanan iletkenlik değişimleri ölçülerek tespit gerçekleştirilir (Tuan ve diğerleri, 2004; Cullen ve diğerleri, 1990). Bu yöntem özellikle biyomoleküler etkileşimlerin incelenmesinde kullanışlıdır.

2.2.2. Pestisit Tayini için Elektroanalitik Yöntemler

Pestisit analizlerinde kimyasal kontrol için yüksek hassasiyet, yeterli seçicilik ve doğruluk sağlayan metodolojiler tercih edilmektedir. Analiz yöntemi seçiminde enstrümantasyon maliyeti, basit örnek hazırlama süreçleri ve hızlı analitik prosedürler gibi faktörler dikkate alınmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler, yüksek duyarlılık, seçicilik ve düşük maliyet gibi avantajlarıyla pestisitlerin hızlı ve doğru tayini için ideal çözümler sunmaktadır. Pestisit olarak kullanılan birçok organik bileşik, yapılarında elektroaktif gruplar içermektedir. Bu özellik, başta voltametri olmak üzere elektroanalitik yöntemlerin bu bileşiklerin analizinde kullanılabilmesine olanak tanımaktadır. Çalışma elektrodu malzemesi

pestisitlerin tayinine yönelik geliştirilen elektrokimyasal yöntemlerde algılama performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Çalışma elektrodu, analitik reaksiyonların gerçekleştiği kritik bileşendir ve seçimi öncelikle hedef pestisitın redoks davranışı ile uygulanan potansiyel aralığındaki zemin akımına göre belirlenmektedir (Bahadır ve Pagano, 2014).

Voltametrik yöntemler, yüksek seçicilikleri nedeniyle çeşitli pestisitlerin kantitatif analizi için oldukça kullanışlı teknikler olarak öne çıkmaktadır. Voltametrik analizlerde yaygın olarak cıva (Hg), platin (Pt), altın (Au), camsı karbon ve karbon pasta elektrotlar gibi geleneksel elektrotların yanı sıra çeşitli modifiye elektrot türleri de başarıyla kullanılmaktadır. Bu elektrot seçenekleri, farklı pestisit türlerinin analizinde esneklik ve yüksek performans sağlamaktadır (Bahadır ve Pagano, 2014).

2.2.2.1. Organofosfor pestisitlerin Analizi için Elektrokimyasal Yöntemler

Organofosforlu (OF) pestisitler, tarım ve veterinerlik uygulamalarında yüksek toksisiteleri, hızlı biyodegradasyon özellikleri, düşük biyoakümülyasyon potansiyelleri ve geniş hedef spektrumları nedeniyle yoğun şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu bileşiklerin kontrolsüz ve aşırı kullanımı, yüksek akut toksisiteleri nedeniyle hem çevre hem de insan sağlığı açısından önemli riskler oluşturmaktadır. Bu durum, OF'lerin "hızlı ve yerinde" tayini için güvenilir, hassas, basit ve düşük maliyetli analitik yöntemlerin geliştirilmesine olan ihtiyacı artırmıştır (Kurt, 2017).

Organofosforlu pestisitler şematik olarak Şekil 2.4'te gösterildiği üzere altı ana gruba ayrılmaktadır. Bir bileşiğin elektrokimyasal aktivitesinin kimyasal yapısıyla yakından ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu durum, organofosfor esterlerin osilopolarografik davranışlarıyla da desteklenmektedir. Yapılan çalışmalarda, R grubunda $-C=C-$ bağı bulunan diklorvos, dikrotofos, klorfenvinfos ve krotoksifos gibi bazı pestisitlerin cıva elektrotlarda elektroaktif davranış sergilediği gözlemlenmiştir (Luft, 2001). pH 2.0 ve pH 12.0 aralığında ilgili etkenlerin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir ve her biri için iyi tanımlanmış bir pik elde edilmiştir. Bu pikler, karbon-karbon çift bağının iki elektronlu indirgenme sürecini yansıtmaktadır (Costa ve diğerleri, 2003).

Malathion ve glifosat gibi stabil olmayan veya cıva elektrotlarda inaktif davranan pestisitlerde ise dolaylı tayin yöntemleri uygulanmaktadır (Varo ve diğerleri, 2002; Özerol, 1996). Örneğin malathion analizinde, kararlı hidroliz ürünü olan fumarik asidin tayini temel alınırken; glifosat analizinde ise nitrozlama yoluyla polarografik olarak aktif bir türev elde edilmektedir.

2005-2011 yılları arasında organofosforlu pestisit analizinde en yaygın kullanılan elektrokimyasal yöntem kare dalga voltametrisi olmuştur (Eyer ve diğerleri, 2007). Yüksek hassasiyeti sayesinde organik moleküllerin tayininde etkili bir şekilde kullanılan bu yöntem, kolay uygulanabilirliği, kısa analiz süresi, taşınabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle OF pestisitlerin tespiti için ideal bir seçenek olarak kabul edilmiştir.

Son yıllarda, enzim temelli elektrokimyasal nanosensörler OF pestisitlerin tayininde yaygın olarak araştırılmıştır. Asetilkolinesteraz (AChE) enziminin inhibisyonuna ve OF'lerin enzim hidrolizine dayanan elektrokimyasal nanosensörler, OF pestisitlerin izlenmesi için geliştirilmiştir (Yüzüğüllü, 2012; Güven ve Sungur, 2005). Bu sistemlerde enzim nanosensörün temel bileşenini oluşturmakta ve pestisit tayini, enzim aktivitesinin geri dönüşümsüz inhibisyonuna dayanmaktadır. Bu nedenle enzim elektrotlar genellikle tek kullanımlık olarak tasarlanmaktadır. Bununla birlikte, sert işlem koşulları (pH, sıcaklık, organik çözücüler vb.) ve enzimlerin kararsız yapısı, bu tür sensörlerin uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır. Ayrıca çevresel örneklerde bulunan ağır metaller gibi diğer kirleticiler de enzim inhibisyonuna neden olarak seçiciliği azaltmakta ve yanıltıcı sonuçlara yol açabilmektedir (Yüzüğüllü, 2012).

Bu nedenle son dönem çalışmaların çoğu, pestisitlerin enzimatik olmayan direkt elektrokimyasal tayinine odaklanmıştır. Alternatif bir yaklaşım olarak, enzim-antikor etkileşimine dayanan immüno-teknikler de organofosforlu bileşiklerin tayininde kullanılmıştır (Joshi ve diğerleri, 2005; Sevim, 2013). ELISA gibi antijen-antikor etkileşimine dayalı immünokimyasal teknikler, hassas, seçici, ucuz ve minimum ön işlem gerektiren yöntemler olarak sulu örneklerin mikrolitre düzeyinde analizine olanak sağlamaktadır. Ancak immüno yöntemlerin dezavantajları arasında, antijen veya hapten-antikor etkileşiminin izlenmesi için enzim, florofor veya radyoaktif izotop gibi etiketlerin gerekliliği ve bazı matrislerde beklenen yanıtı verememesi sayılabilir. Ayrıca uzun bekletme sürelerinde etiket yanıtında değişkenlik görülebilmektedir. Bu nedenle son zamanlarda OF'lerin tespiti için

enzimatik olmayan elektrokimyasal sensörler geliştirilmiş olup, bu yöntemler hem deneysel süreci kolaylaştırmakta hem de analiz verimliliğini artırmaktadır.

Organofosfatlar, toksik etkilerini asetilkolinesteraz (AChE) enziminin inhibisyonu yoluyla göstermektedir. Merkezi ve periferik sinir sisteminde, nöromüsküler kavşaklarda ve eritrositlerde bulunan AChE, nörotransmitter olan asetilkolini (ACh) kolin ve asetik asite parçalayarak etkisiz hale getirir. Nöronlardan gelen sinyallerin iskelet kaslarına, düz kaslara, otonom sinir düğümlerine, salgı bezlerine ve merkezi sinir sistemine (MSS) iletilmesinde AChE enziminin kritik bir rolü bulunmaktadır (Demirdöğen, 2010).

AChE enzimi, aktif bölgesindeki serin aminoasidinin hidroksil grubunun organofosfatlar tarafından fosforlanması sonucu inaktive olmaktadır. AChE inhibisyonu, sinir-kas kavşağında, otonom ve merkezi sinir sistemlerinde ACh birikimine ve bunu takiben nikotinik ve muskarinik reseptörlerin aşırı uyarılmasına yol açar. Başlangıçtaki bu aşırı uyarımı takiben kolinerjik sinaptik iletim felci gelişir ve bu durum "kolinerjik sendrom" veya "kolinerjik kriz" olarak adlandırılır (Robey ve Meggs, 2000). Kolinerjik sinir kavşaklarındaki artmış ACh miktarı, düz kaslarda kasılmalara ve salgı bezlerinden aşırı salgı üretimine neden olmaktadır. ACh düzeylerindeki bu aşırı artış, MSS'de duygusal ve davranışsal bozukluklara, solunum ve koordinasyon problemlerine, motor fonksiyonların baskılanmasına, artmış akciğer salgılarına; iskelet kaslarında fasikülasyonlara ve sonuçta hücre paralizisine yol açabilmektedir (Demirdöğen, 2010).

Çoğu organofosfatlı pestisitinin yapısında çift bağla sülfür atomuna bağlanmış fosfor (P=S) bulunmaktadır. Organofosfatların toksik etki gösterebilmeleri için yapılarındaki tion (P=S) grubunun okson (P=O) grubuna dönüşmesi gerekmektedir. Çünkü AChE'yi ancak okson formundaki organofosfatlı pestisitler inhibe edebilmektedir. Bu dönüşüm, metabolik aktivasyon yoluyla vücutta karaciğer mikrozomlarında; doğada ise oksijen ve ışık etkisiyle gerçekleşmektedir. Oksonlar tionlara göre daha toksik olmakla birlikte, daha kolay yıkıma uğramaktadırlar (Johnson, 2000; Kwong, 2002).

Organofosfatların toksik etki oluşturmaları, "Oksidatif desülfürasyon" olarak adlandırılan ve karaciğer parenkim hücrelerinin mikrozomal sitokrom P450 (CYP450) enzimleri tarafından katalizlenen biyotransformasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir (Luft, 2001; Costa ve diğerleri, 2003). Bu metabolik aktivasyon süreci, organofosfat pestisitlerin toksikolojik özelliklerini anlamada kritik öneme sahiptir.

2.2.3. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler, analitik kimyanın temel araçlarından biri olarak elektrokimyanın prensiplerini kullanarak çeşitli analitlerin tespitini ve ölçümünü gerçekleştiren gelişmiş cihazlardır (Huang ve diğerleri, 2021). Bu sensör sistemleri, elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla hedef analitin varlığını veya konsantrasyonunu algılayarak bu bilgiyi ölçülebilir elektriksel sinyallere dönüştürür.

Elektrokimyasal sensörlerin çalışma mekanizması, temel olarak elektrot yüzeyine uygulanan potansiyel değişimlerinin izlenmesine dayanmaktadır (Brown ve Schoenfish, 2019). Analit molekülleri, elektrot yüzeyinde gerçekleşen oksidasyon veya redüksiyon reaksiyonlarına katılarak elektron transferi sağlarlar. Bu elektron transfer süreci, elektrot üzerinde karakteristik bir akım değişimi oluşturur ve bu değişim ölçülebilir bir sinyal olarak kaydedilir. Analit konsantrasyonu ile oluşan akım değişimi arasındaki doğrusal ilişki, hem nitel hem de nicel analizlerin yapılmasına olanak tanır. Bu sensör teknolojisi, analitik uygulamalarda birçok avantaj sunmaktadır (Ahmad ve diğerleri, 2019). Yüksek duyarlılık, düşük tespit limitleri ve hızlı yanıt süreleri en önemli avantajları arasında yer alır. Ayrıca, elektrokimyasal sensörlerin taşınabilir ve portatif versiyonlarının geliştirilmiş olması, saha çalışmalarında ve noktada bakım uygulamalarında yaygın kullanımını mümkün kılmaktadır (Pathiraja ve diğerleri, 2023).

Elektrokimyasal sensörlerin performansı ve seçiciliği büyük ölçüde elektrot yüzeyinin modifikasyonuna bağlıdır. Sensörlerin seçiciliğini artırmak amacıyla elektrot yüzeyleri çeşitli biyoreseptörler, nanomalzemeler veya polimerik materyallerle fonksiyonelleştirilebilir (Pu ve Maheshwari, 2016). Bu modifikasyonlar sayesinde, hedef analitin spesifik olarak tanınması sağlanırken, diğer bileşenlerin oluşturabileceği interferanslar minimize edilebilir.

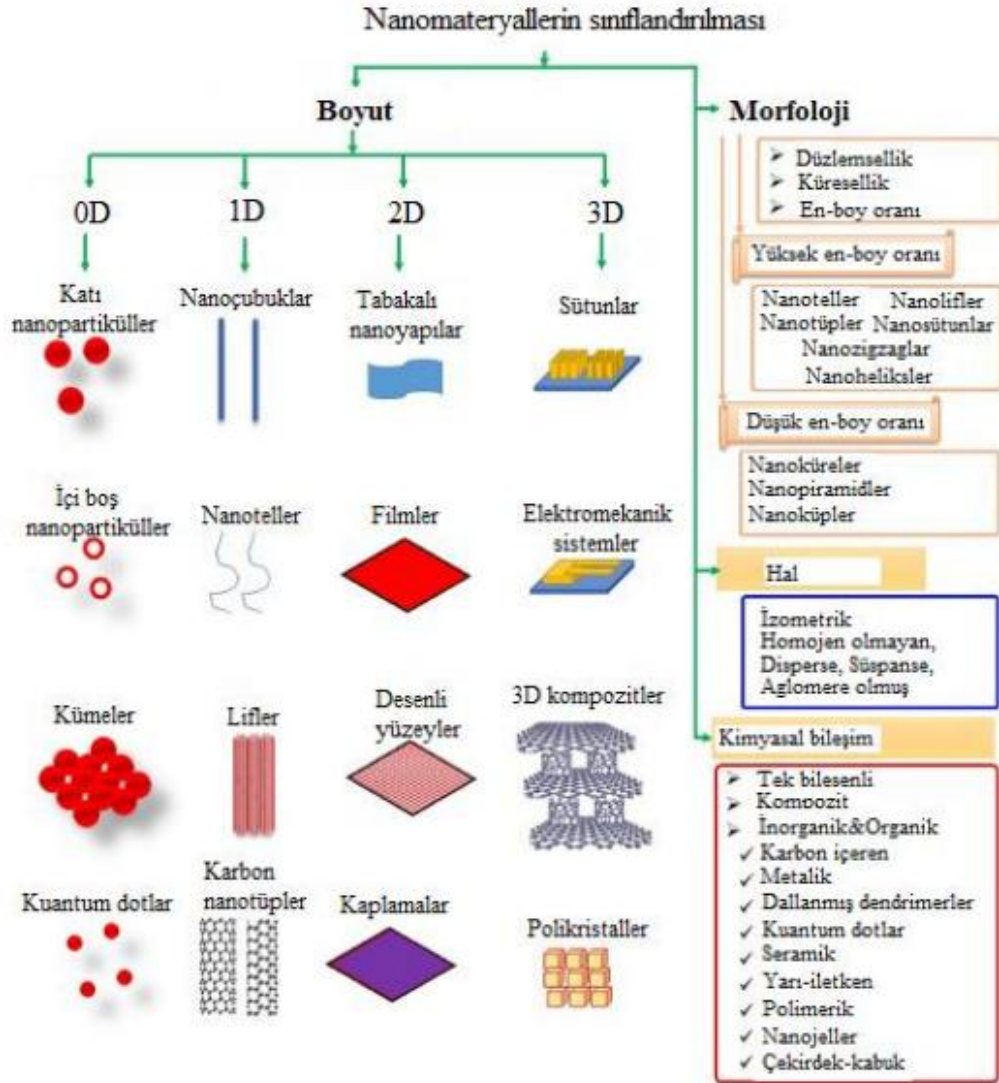
Uygulama alanları oldukça geniş olan elektrokimyasal sensörler, biyomedikal tanı sistemlerinde, çevresel izleme çalışmalarında, gıda güvenliği analizlerinde ve endüstriyel süreç kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda geliştirilen mikroelettrot sistemleri ve laboratuvar-çipi teknolojileriyle entegre edilmiş sensörler, bu uygulama alanlarını daha da genişletmiştir.

Elektrokimyasal sensör teknolojilerindeki sürekli gelişmeler, bu cihazların performansını ve uygulama potansiyelini artırmaya devam etmektedir. Nanoteknoloji,

biyomimetik tasarımlar ve yapay zeka algoritmalarıyla birleştirilen yeni nesil sensörler, analitik kimyanın geleceğinde önemli bir rol oynayacak gibi görünmektedir. Bu teknolojilerin daha da geliştirilmesiyle, daha hassas, seçici ve güvenilir analiz sistemlerinin ortaya çıkması beklenmektedir (Rahimpour ve diğerleri, 2021).

2.2.4. Nanomalzemeler

Nanomalzemeler büyük hacimli formlarına kıyasla optoelektronik cihazlar, elektronik cihazlar, nanosensörler, nano cihazlar ve güneş pilleri gibi çeşitli uygulamalar için kullanılan benzersiz özelliklere sahiptir. Bu malzemeler geometri, morfoloji, bileşim, homojenlik ve birleşme durumlarına göre sınıflandırılır. Geometrik olarak 0B, 1B, 2B veya 3B olabilirler. Morfolojik olarak küresel, düz, iğne veya rastgele yönelimler (örneğin, nanotüpler ve nanoteller) şeklinde olabilirler; ayrıca heliks, kemer, zigzag gibi çeşitli şekillerde bulunarak yüksek en-boy oranına sahip olabilirler ya da düşük en-boy oranına sahip küresel, oval, kübik ve sütun şeklinde bulunabilirler. Ayrıca toz, kolloidal ve süspansiyon formunda olabilirler. Bileşime bağlı olarak nanomalzemeler tek bileşenli bir malzeme veya polimerler, metaller, seramikler ve alaşımlar gibi birkaç malzemenin bileşimi olabilirler. Mühendislikle oluşturulan nanomalzemeler gaz fazlı işlemler, mekanik işlemler, kimyasal buhar biriktirme vb. yollarla aglomere bir durumda veya matriste homojen bir şekilde dağılmış olarak sentezlenebilir. Küme veya aglomerasyon, yüzey enerjilerine bağlı olarak oluşabilir ve uygun kimyasal işlemlerle homojen hale getirilebilir. Nanomalzeme bileşimine bağlı olarak bunlar; monometalik, bimetalik, trimetalik, metal oksit, manyetik, hibrit, yarı iletken, kompozit vb. olarak sınıflandırılır. Nanomalzemelerin sınıflandırılması Şekil 5’de yer almaktadır. Ayrıca birçok nanomalzeme kuantum noktalar (QD’ler), nanoteller, nanotüpler, nanolifler, nanosıvılar, nanokemerler, nanobantlar, nanokapsüller, nanoyaylar, nanoyüzeyler ve nanokompozitler gibi yönelimleri, morfolojileri ve özellikleri temel alınarak sınıflandırılabilir (Singh ve diğerleri, 2021).

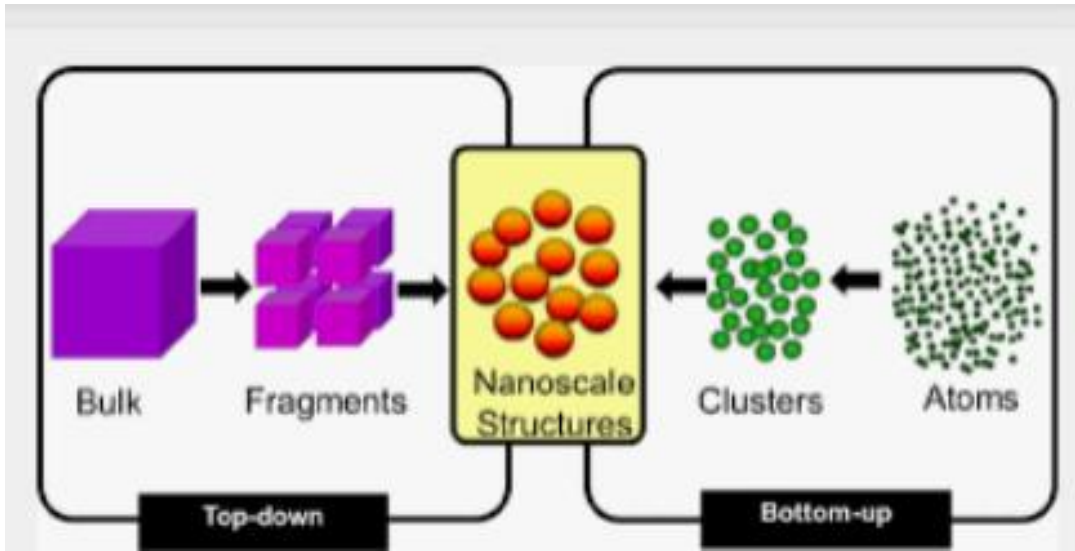


Şekil 5. Nanomalzemelerin sınıflandırılması (Öndeş, 2023)

Nanoyapılar özel boyutları, şekilleri, bileşimleri, daha büyük yüzey alanı/hacim oranı ve bireysel bileşenlerin saflığı nedeniyle birçok benzersiz özelliğe sahiptir (Şekil 6). Nanoyapıların bu özellikleri, ilaç/gen taşıma sistemleri, su dezenfektanları, katalizörler, elektronik cihazlar ve kirletici giderici ajanlar olarak birçok alanda kullanılmalarını mümkün kılmaktadır (Öndeş, 2023).

Nanoyapıların benzersizliği, özel sentez yöntemlerinden kaynaklanır. Sentez yolunda küçük bir değişiklik bile nanoyapıların içsel özelliklerinde büyük bir değişikliğe yol açabilir. Nanomalzemelerin sentezinde genellikle iki temel yaklaşım kullanılmaktadır: Bunlardan ilki yukarıdan aşağıya yaklaşım (Top-down yaklaşımı): Bu yaklaşımda, büyük bir materyal

(genellikle bulk materyal olarak adlandırılır) çeşitli teknikler kullanılarak küçük boyutlara indirgenir. Mekanik ve kimyasal işlemlerle enerji harcama bu teknikler arasında yer alır ve çözgüde ultrasonikasyon ve mekanik aşındırma gibi yöntemler bulunur. Diğer yaklaşım ise aşağıdan yukarıya yaklaşım (Bottom-up yaklaşımı): Bu yaklaşımda ise atom ve/veya moleküllerin bir araya getirilerek istenen boyut ve özelliklere sahip 43 nanomalzemelerin hazırlanması hedeflenir. Kimyasal buhar biriktirme, atom tabaka çökmesi gibi teknikler bu yaklaşımda kullanılır (Rawat, 2015). Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez Şekil 6'de gösterilmiştir.



Şekil 6. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez (Rawat, 2015).

Son yıllarda nanomalzemeler biyomedikal, çevre ve tarım gibi çeşitli alanlarda farklı uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzersiz Optik özelliklere sahip altın nanomalzemelerin geniş bir uygulama yelpazesinde Optik temelli nanosensörlerin tasarımında kullanılabileceği bildirilmiştir (Yu ve diğerleri, 2020). Zhou ve diğerleri (2020) tarafından yapılan çalışmada biyomedikal, çevre bilimi, enerji depolama ve malzeme bilimi alanlarında karbon nanoliflerinin kullanıldığı bildirilmiştir. Bu fonksiyonel nanomalzemeler çevresel adsorbanlarda, süperkapasitörlerde, pillerde, yakıt pillerinde, güneş pillerinde, sensörlerde, nanosensörlerde, antibakteriyel malzemelerde ve doku mühendisliğinde kullanılmıştır (Zhou ve diğerleri, 2020). Ayrıca son zamanlarda biyoaktif proteinler ve nanomalzeme tabanlı gelişmiş versiyonları noktadan noktaya teşhis, çevresel izleme ve gıda

güvenliği için nanosensörlerin üretilmesinde kullanılmıştır (Öndeş, 2023). Bunun yanı sıra nanomalzemeler (nano-demir oksit, karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen oksit (GO), uçucu kül ve çelik lifler) beton üretiminde kullanıldığında, mekanik özellikleri artırarak 44 dayanıklılık ve sürdürülebilirlik açısından iyileşme sağlamış ve bu sayede mühendislik alanına çeşitli uygulamalar sunmuştur (Makul, 2020).

Nanotellerin eşsiz özellikleri, yeni jenerasyon aygıtlar ve sistemlerin dizaynında muazzam katkılar sunar. Nanoteller, farklı kimyasal bağlar yoluyla çeşitli biyokimyasallar kullanılarak kolayca fonksiyonelleştirilebilir. Nanoteller ile biyomoleküllerin entegrasyonu, nanotellerin çekici elektronik ve yapısal özellikleri ile biyomateriyalleri tanıma ve katalitik özelliklerini birleştiren yeni hibrit sistemlerinin oluşmasına yol açar. Nanoteller, nanoteknolojinin önemli bir parçasıdır ve çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamalarına yönelik ilgi, tek boyutlu nanomateriyallerin öne çıkmasından kaynaklanmaktadır. Bu yoğun ilgi, nanotellerin yüksek boyut/yüzey alanı oranına ve farklı materyalleri içeren çoklu dış yüzeylere sahip olabilme yeteneklerine dayanmaktadır. Farklı boyutlarda ve özelliklerde tasarlanabilme yetenekleri, nanotellerin özgün elektronik ve Optik özellikler kazanmasına olanak tanır (Wang, 2009). Çok-katmanlı ve kompozit nanotellerin mikroyapıları üzerindeki benzersiz kontrol, farklı özelliklere sahip nanotellerin üretilmesine olanak tanır. Bu durum da sensörler, yakıt hücreleri, aktüatörler ve nanomotorlar gibi önemli nano-boyutlu cihazların çeşitliliğini artırarak yeni perspektifler sunar (Öndeş, 2023).

Nanoteller, kullanılacakları uygulamalara bağlı olarak enzimler, antikorlar veya nükleik asitler gibi biyomoleküllerle fonksiyonelleştirilebilirler. Bu sayede nanotellere katalitik yetenekler ve tanıma/bağlanma özellikleri kazandırılmış olur (Garcia vd., 2014). Gelişmiş fonksiyonelliği sayesinde, nanoteller yığın materyalleri ile karşılaştırıldığında bilim dünyasında büyük ilgi görmüştür. Nanoteller, istenen özelliklere sahip olmaları için belirli parametreler kontrol edilerek hazırlanabilirler. Yüzey bağımlı olduklarından, elektrokimyasal teknikler kullanılarak hazırlanan nanoteller daha geniş yüzey alanlarına sahip olur, bu da daha gelişmiş analitik performans sunar. Ayrıca, bu tür nanoteller diğer yığın materyallerinden öteye geçerek yeni özellikler kazanabilirler (Wang, 2009).

Bu özellikler arasında artan iletkenlik ve geniş yüzey alanı ilk olarak göze çarpanlardandır. Nanotellerin elektrokimyasal tayin ve biyotayin alanlarındaki diğer avantajları şöyle sıralanabilir: Nanotel temelli elektrotların geniş yüzey alanları düşük akım

yoğunluklarına ve dolayısıyla “aşırı potansiyelde” azalmaya neden olur. Ayrıca elektrokatalizde yüksek etkinlik sağlar. Analitin elektrokatalizinde güçlü bir etkiye sahip olarak tayin sınırını düşürür ve analizin toplam seçiciliğini arttırır. Bir diğeri nanotel temelli detektörün geniş yüzey alanı nedeniyle oluşan yüksek akım, daha geniş alanlı redoks dönüşümlerini sağlar ve böylece analitik seçiciliği arttırır. Diğeri nanotel temelli detektörün geniş yüzey alanı, yüksek kararlılık ve pasiflenmeye karşı dayanıklılık sağlar. Nanotellerin sunduğu bu avantaj, oluşan sinyalin daha az kirlenmesi sonucu daha iyi tekrarlanabilirlik sağlar. Son olarak nanoteller, yüksek uyumluluğa sahiptirler ve biyomoleküller ile kolayca fonksiyonelleştirilebilirler (Öndeş, 2023). Biyolojik sistemler çok kompleks olabilir ve bazen de doğru bir şekilde çalışabilmeleri için birçok biyomolekülün yakın konumlarda bulunmaları gerekebilir. Nanoteller farklı metal bileşenlerinden hazırlanabildiği için, nanotellerin her bir metal bileşeninin seçici olarak fonksiyonelleştirilmesi ile nanotellerin farklılaştırılmış ve yönlendirilmiş biyofonksiyonelleştirilmesi söz konusu olabilirler. Nanoteller aşağıdan-yukarıya sentez yaklaşımı ile üretime en uygun malzemelerdir. Bu özellik onların çeşitli nanoteknolojik uygulamalarda kullanılmak üzere dizayn edilmelerine ve kurgulanmalarına izin verir. Son yıllarda, metalik nanoteller çeşitli yöntemlerle üretilmektedir; bunlar arasında kalıp-yönelmeli elektro-biriktilme, kimyasal metotlar ve kimyasal buhar biriktirme gibi teknikler bulunmaktadır. Özellikle, günümüzde nanotellerin kalıp-yönelmeli elektro-birikimi, birikim parametrelerinin değiştirilmesi yoluyla nanotellerin boyut, çap ve yoğunluğunun kontrol edilmesine olanak tanınması nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Ayrıca bu yöntem, kompleks enstrümanların kullanımını ortadan kaldırmaktadır (Garcia vd., 2014).

2.2.5. Nanopartiküller

Nanopartiküllerin elektrokimyasal analizlerde kullanımı son yıllarda analitik kimya alanında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Nanometre ölçeğindeki bu küçük parçacıklar, çeşitli malzemelerden üretilmekte ve elektrokimyasal analizlerde analit tespiti ve ölçümü için önemli avantajlar sunmaktadır (Yang ve diğerleri, 2022).

Nanopartiküllerin elektrokimyasal uygulamadaki etkinliği, temel olarak iki önemli özelliğe dayanmaktadır: yüksek yüzey alanı ve özgün yüzey özellikleri. Bu özellikler, analitlerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırmakta ve elektron transfer süreçlerini

iyileştirerek daha hassas analizlerin yapılabilmesine olanak tanımaktadır (Martin ve diğerleri, 2019). Nanopartiküller sayesinde analitler elektrot yüzeyine daha güçlü bir şekilde bağlanabilmekte ve bu da analitik performansın önemli ölçüde artmasını sağlamaktadır.

Elektrokimyasal sensör teknolojisinde nanopartiküllerin kullanımı, sensörlerin duyarlılık ve seçicilik parametrelerinde belirgin iyileşmeler sağlamaktadır. Özellikle nanosensör uygulamalarında, nanopartiküller biyoreseptörlerin immobilizasyonu için ideal taşıyıcılar olarak görev yapmaktadır (Martin ve diğerleri, 2019). Bu durum, biyomoleküllerin elektrot yüzeyine daha etkin bir şekilde tutunmasını sağlamakta ve sonuç olarak nanosensörlerin hem hassasiyetini hem de seçiciliğini artırmaktadır.

Nanopartikül tabanlı elektrokimyasal sistemlerin önemli avantajlarından biri de analit tespitinde algılama sınırlarını düşürebilmeleridir. Bu özellik, analit izleme çalışmalarında gerekli olan örnekleme hacminin azaltılmasını sağlamakta, böylece daha küçük numunelerle çalışma imkanı sunmaktadır. Bu durum analiz süreçlerini hem daha verimli hem de daha ekonomik hale getirmektedir. Ancak, nanopartiküllerin elektrokimyasal analizlerde kullanımı bazı teknik zorlukları da beraberinde getirmektedir (Bharti ve diğerleri, 2020). Nanopartikül sentezi, stabilizasyonu ve elektrot yüzeyine immobilizasyonu gibi kritik adımlar, hassas ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için dikkatle optimize edilmesi gereken süreçlerdir. Bu süreçlerdeki en ufak değişiklikler bile analitik performans üzerinde önemli etkiler yaratabilmektedir.

Nanopartikül tabanlı elektrokimyasal sistemler, analitik performansı artırmasının yanı sıra yeni uygulama alanları da sunmaktadır. Yüksek yüzey alanı ve benzersiz yüzey özellikleri sayesinde elektrokimyasal analizlerin duyarlılığı, seçiciliği ve verimliliği önemli ölçüde iyileştirilebilmektedir. Bu alanda yapılacak gelecek araştırmaların, daha gelişmiş elektrokimyasal sensör ve nanosensör sistemlerinin geliştirilmesine olanak sağlayacağı ve çeşitli endüstriyel ile tıbbi uygulama alanlarında yeni fırsatlar sunacağı öngörülmektedir (Bharti ve diğerleri, 2020).

2.2.5.1. Altın Nanopartiküller

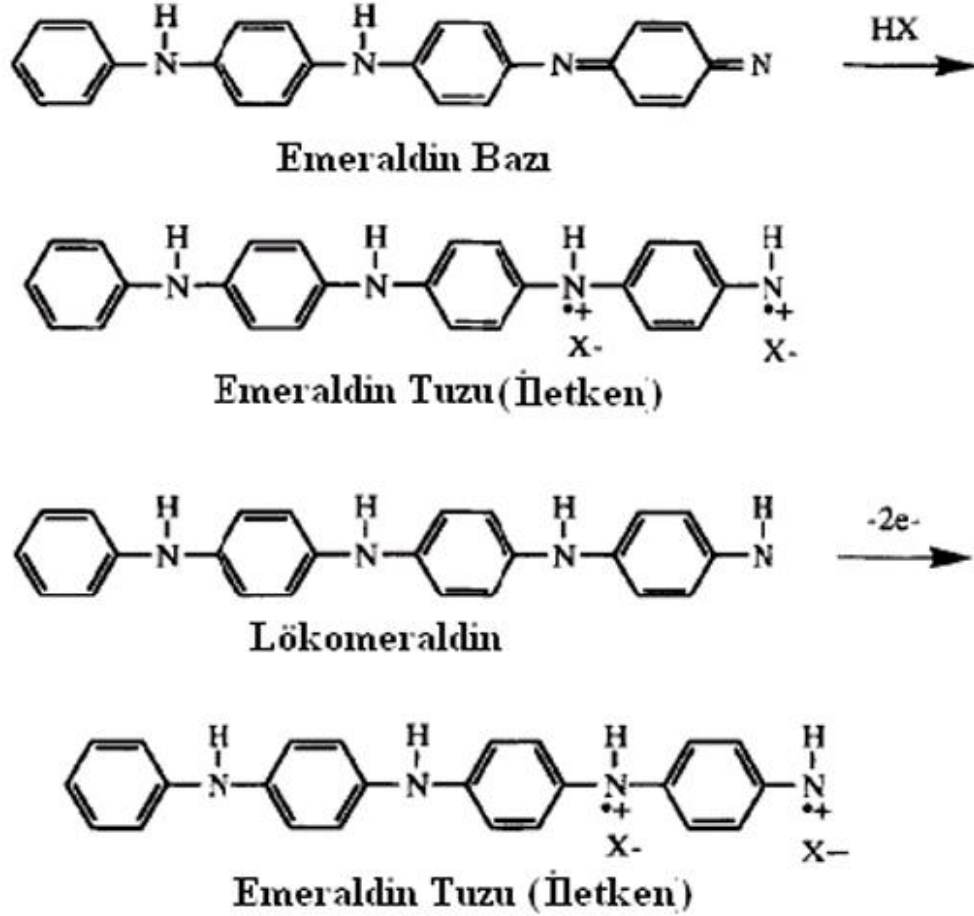
Altın nanopartiküller (AuNP'ler), yığın altın malzemesinden önemli ölçüde farklı fizikokimyasal özellikler sergilemektedir. Bu nanomalzemelerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine yoğun çalışmalar yapılmış olup, özellikle modifiye elektrotlar ve nanosensör tasarımlarında önemli uygulama potansiyeline sahiptirler. Nanosensör teknolojisinde AuNP'ler, genellikle camsı karbon elektrotlar veya indiyum kalay oksit (İKO) kaplı elektrotlar üzerine immobilize edilmekte veya elektrokimyasal biriktirme yöntemleriyle kaplanmaktadır. Bu uygulamalarda, altın nanopartiküllerin elektrot yüzeyine etkin bir şekilde yerleştirilmesi kritik önem taşımaktadır (Bolat, 2016).

Elektrokimyasal nanosensör performansı, kullanılan AuNP'lerin çeşitli fiziksel parametrelerinden doğrudan etkilenmektedir. Nanopartikül boyutu, şekil özellikleri, yüzey yoğunluğu ve morfolojisi gibi faktörler, sensörün duyarlılık ve seçicilik gibi temel karakteristiklerini belirlemektedir. Yapılan araştırmalar, elektrot yüzeyindeki AuNP kaplama yoğunluğunun artmasıyla birlikte elektrokimyasal özelliklerin önemli ölçüde iyileştiğini göstermektedir. Bu durum, özellikle yüzey alanı artışı ve elektron transfer kinetiğinin hızlanmasıyla açıklanabilmektedir (Bolat, 2016).

2.2.5.2. Polianilin (PANI)

Metallerin toksik özellikleri ve çevreye zararlı etkilerinden dolayı, iletken polimerler üstün özellikleri sayesinde birçok potansiyel uygulamada metallerin yerini almaktadır. PANI; yüksek iletkenlik, kolay sentez ve çevresel kararlılık gibi avantajlar sağlaması nedeniyle şarj edilebilir piller, antikorozyon kaplamalar, aktuatorler, elektrokromik malzemeler ve sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır (Gospodinova ve Terlemezyan, 1998). Polianilin (PANI); yüksek redoks aktivitesi, yükseltgenmiş haline göre değişen iletkenlik ve renk özellikleri, havada ve nem varlığında oldukça kararlı bir yapı gösterme gibi özellikleri sayesinde oldukça çalışılan bir iletken polimerdir. Polianilinin yapısında; tümüyle indirgenmiş benzenoid halkaların tekrarlandığı lökomeraldin türü; nötral veya kısmen yükseltgenmiş ve kısmen indirgenmiş emeraldin türü ve tamamen yükseltgenmiş

pernigranilin türleri tek başlarına veya bu türlerin değişen oranlarda karışımı halinde bulunmaktadır (Syed ve Dinesan,1991). Polianilinin yükseltgenme haline göre farklı formları Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 7. Polianilinin farklı formları

PANI, elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal metot ile polimerizasyon sırasında kontrol edilebilir fiziksel ve kimyasal özellikte PANI sentezlenebilir. Ortamın pH'sına göre anilinin yükseltgenme ürünü değişmektedir. Hafif asidik ortamda yüksek iletkenlik değerine sahip polianilin elde edilebilir (Bolat,2016).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Gereç

3.1.1. Cihazlar

Palm Sens4 ve PalmSens Sensit Smart, Beko buzdolabı, Radwag (AS220 C/2) analitik terazi, Memmert (Beschicung-Loading Model 100-800) etüv, Sigma (3-30 KS) santrifüj cihazı, Hanna (pH 211) pH metre, Heidolph-ReaxTop Vortkes, Ag/AgCl referans elektrot ve platin tel karşıt elektrot (BASi), SPE perde baskılı elektrot (DS110, Metrohm), Ultrasonic (LC30) ultrasonik banyo, GFL (2001/4) saf su cihazı, Isolab (CAPP) otomatik pipetler, Teflon kaplama hücresi, Millipore Simplicity UV ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

CPF-ethyl, Asetik asit ve sodyum asetat kullanılarak asetat tamponu (pH 4.0 ve pH 5.0), monopotasyum fosfat ve dipotasyum fosfat kullanılarak potasyum fosfat tamponu (pH 6.0, pH 7.0 ve pH 8.0), sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat kullanılarak karbonat tamponu (pH 9.2, pH 10.0 ve pH 10.7) hazırlandı. polianilin (PANI), platin, altın, gümüş klorür elektrot, diklormetan, 1 bütanol, Dimetilformamit, nafyon.

3.2. Ölçümler

Nanotellerin sentezi ve Chlorpyrifos tayini için Palm Sens4 potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde cihazların orijinal yazılımı olan PSTrace programı kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerin parametreleri aşağıda bildirilmiştir: Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri, -0.4 V - +1.0 V potansiyel tarama aralığında, 50 mV/s tarama

hızında gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel puls voltametri (DPV) ölçümleri, -0.4 V - +1.0 V potansiyel tarama aralığında, 25 mV/s tarama hızında ve 50 mV puls boyutunda gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, 50.000 – 0.05 Hz frekans aralığında, çalışma elektroduna 10 mV'luk alternatif bir potansiyel ve 0 V'luk formal potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

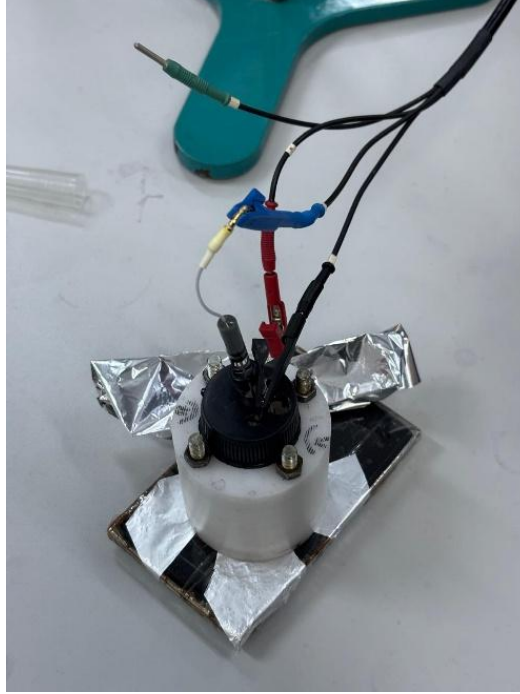
3.2. Yöntem

3.2.1. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörler ile Chlorpyrifos Tayini

3.2.1.1. Au/PANI/Pt Nanotellerin Hazırlanması

Nanoteller kalıp temelli elektrobiriktirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu amaçla, nanogözenekli polikarbonat membranlar kullanılarak ve membran içerisine Au, PANI ve Pt ardışık olarak biriktirilmiştir. Öncelikle, membranın bir yüzü çalışma elektrodu olarak kullanılmak üzere altın ile kaplanmıştır. Altın ile kaplanmış membran Teflon bir kaplama hücrelerine monte edilerek elektriksel iletkenliğin oluşması için alüminyum folyo ile ara katman eklenmiştir. Nanotellerin sentezlenmesi için elektrobiriktirme işlemlerinde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır (Resim 1). Platin tel ve Ag/AgCl, sırasıyla karşıt ve referans elektrod olarak kullanılmıştır. Au segment altın çözeltisi kullanılarak (0.0127 M kloroaurik asit ve 0.162 M borik asit) ve -0.95 V potansiyelde toplam 2 C yükte kronoamperometri tekniği kullanılarak biriktirilmiştir. PANI segmenti anilin çözeltisi kullanılarak (0.1 M, 0.1 M H₂SO₄ ve 0.5 M Na₂SO₄ içerisinde), siklik voltametri metodu kullanılarak -1.5 ve 0.3 V arasında 50 mV/s tarama hızında 5 döngü gerçekleştirilerek sentezlenmiştir. Pt segmenti -2 mA akım kullanılarak 50 dakika boyunca galvanostik olarak biriktirilmiştir. Nanotel sentezi sonrasında kalıp membran teflon hücreden alınmış ve membranın altın kaplı yüzü alümina ile temizlenmiştir. Daha sonra membran diklormetan ile çözündürülerek ve nanoteller serbest hale getirilmiştir. Diklormetan yıkaması 2 kez 30 dakika olarak tekrarlanmış ve daha sonra sırasıyla, izopropil alkol, etil alkol ve saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Temizlenen nanoteller saf su içerisinde süspanse edilecek ve +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Sentezlenen

Au/PANI/Pt nanotellerinin yüzey karakterizasyonu için SEM ve EDX yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bu işlemler, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü MAM laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.



Resim 1. Üçlü elektrot sistemi (Mavi: Ag/AgCl referans elektrodu (BASi), siyah: platin tel (Karşıt Elektrot, BASi) kırmızı: alüminyum folyo ile ara katman oluşturulmuş polikarbonat membran (Çalışma Elektrodu).

3.2.1.2. Chlorpyrifos Tayini için Nanosensörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

CPF tayini için perde baskılı elektrodlar (SPE) kullanılmıştır. Bu amaçla, SPE yüzeyi farklı miktarlarda nanotel ile muamele edilecek ve yüzeye 5 μL % 0.05'lik Nafyon damlatılarak oda sıcaklığında 30 dakika kuruması sağlanmıştır (Kumar vd., 2021). Her bir modifikasyon adımından sonra 0.1 M KCl ve 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ içeren 50 mM pH 7.4 PBS çözeltisinde CV ve EIS ölçümleri alınarak karakterizasyonları yapılmıştır.

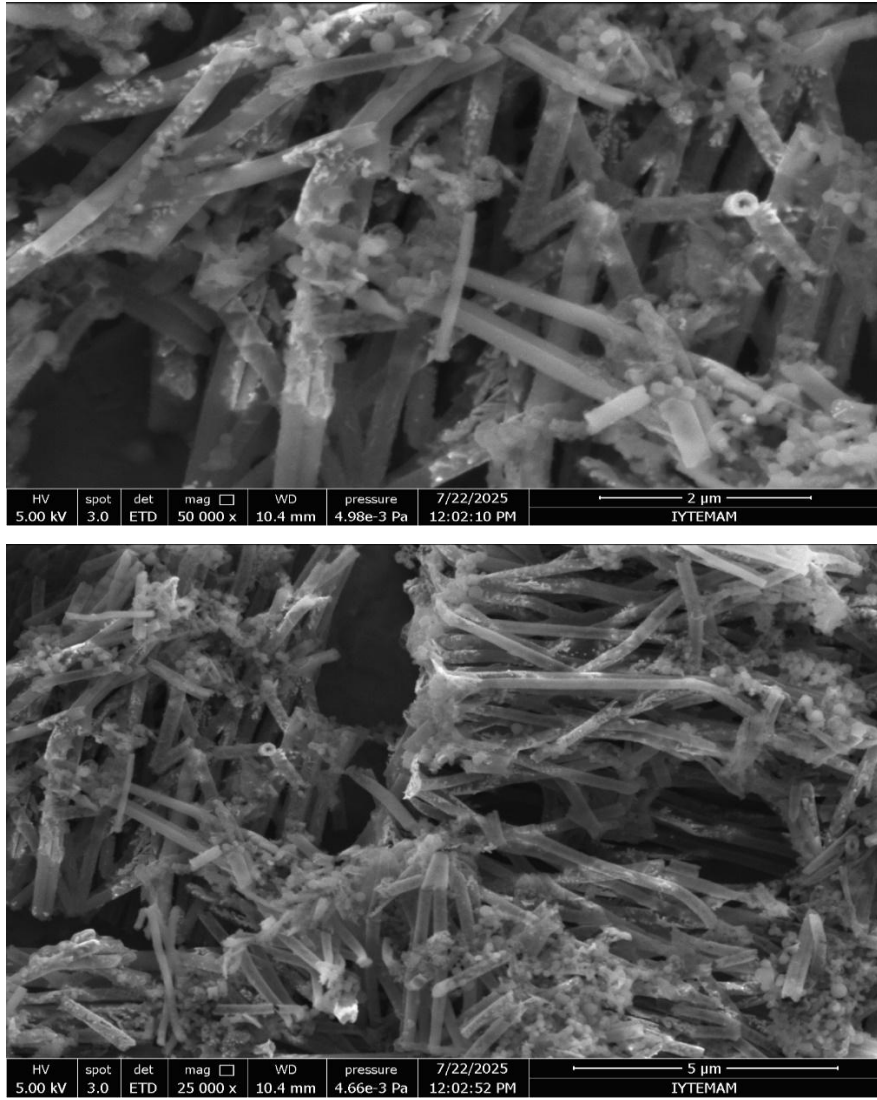
3.2.1.3. Chlorpyrifos Tayini Koşulları

CPF Tayini Koşulları Tüm elektrokimyasal çalışmalar, SPE elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm bu deneyler, pH 7.5;de 50 mM fosfat tamponlu salin solüsyonunda (PBS) gerçekleştirilmiştir. SPE üzerine 5 µl nanotel malzemesi eklenerek kurutulacak ve tayin adımlarında kullanılmıştır. Bu amaçla, farklı derişimlerdeki CPF çözeltileri kullanılarak farklı potansiyellerdeki akım farklanmaları okunmuş ve uygun çalışma potansiyeli belirlenmiştir. Ayrıca, bu potansiyelde sensör yanıtına nanokompozit miktarının ve ortam pH'ının etkileri de incelenmiştir. Bununla birlikte, optimum koşullar altında hazırlanan farklı derişimlerdeki CPF çözeltileri kullanılmış, nanosensörün çalışma aralığı, LOD ve LOQ değeri, ve duyarlığı hesaplanmıştır. İlâveten, hazırlanan nanosensörün tekrar kullanılabilirliği, tekrar üretilebilirliği de araştırılmıştır.

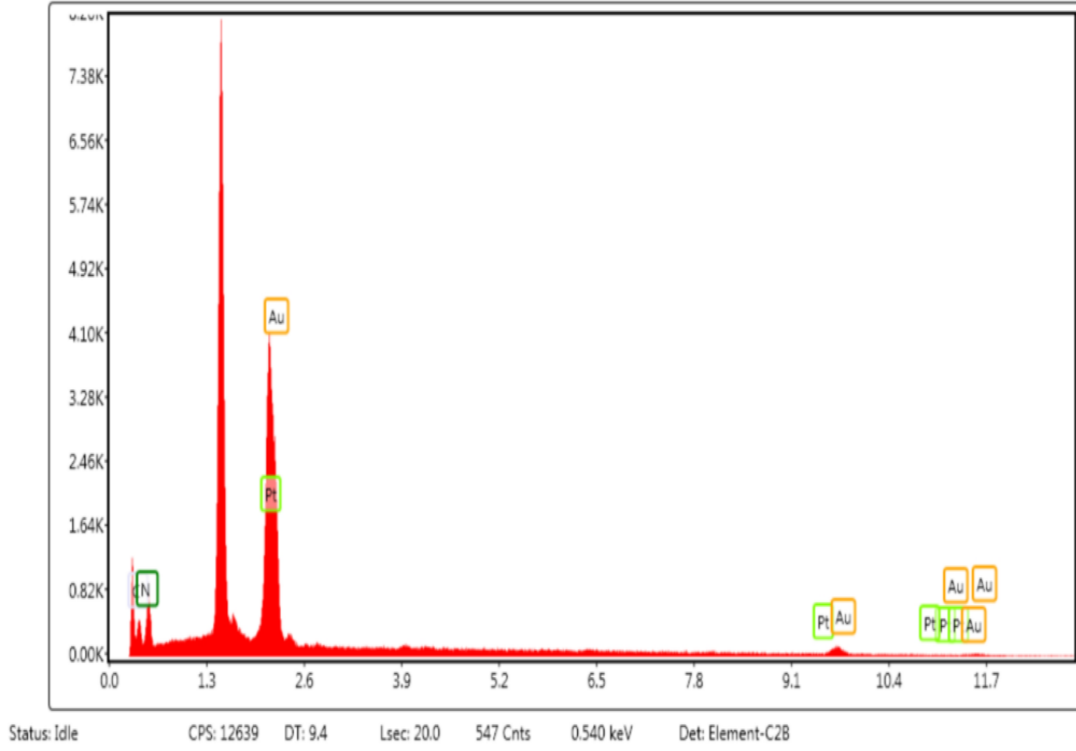
4. BULGULAR

4.1. Chlorpyrifos Tayini İçin Au/PANI/Pt Nanotellerin Karakterizasyonu

Sentezlenen Au/PANI/Pt nanotellerinin morfolojisi ve boyutu SEM ve EDX teknikleri ile incelenerek ve Resim 2 ve Resim 3'te gösterilmiştir. Nanotellerin çapları yaklaşık 100 nm ve boyutları yaklaşık 5 µm'dir. Au/PANI/Pt nanotellerinin kimyasal bileşimindeki Pt, Au, C ve N Resim 3'te görülmektedir.



Resim 2. Au/PANI/Pt nanotellerinin SEM görüntüsü.



Resim 3. Au/PANI/Pt nanotellerinin EDX görüntüsü.

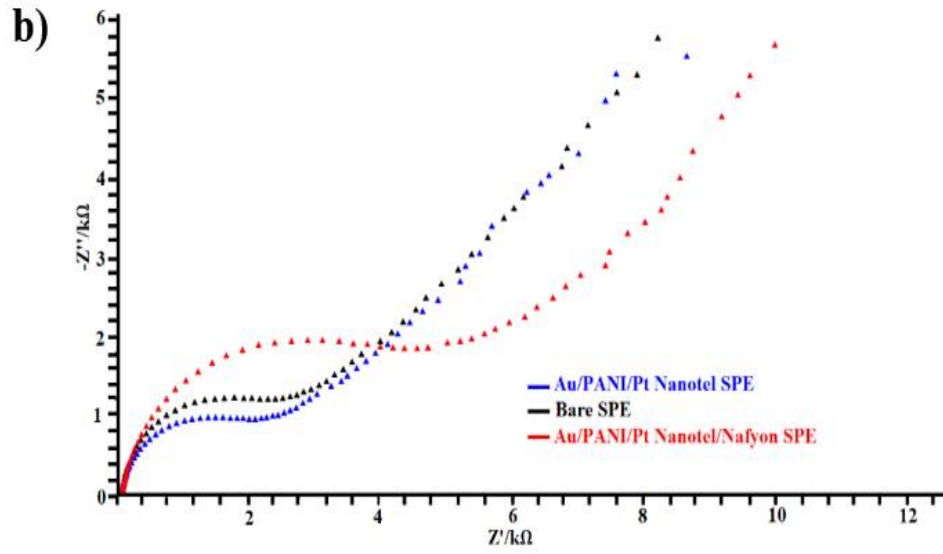
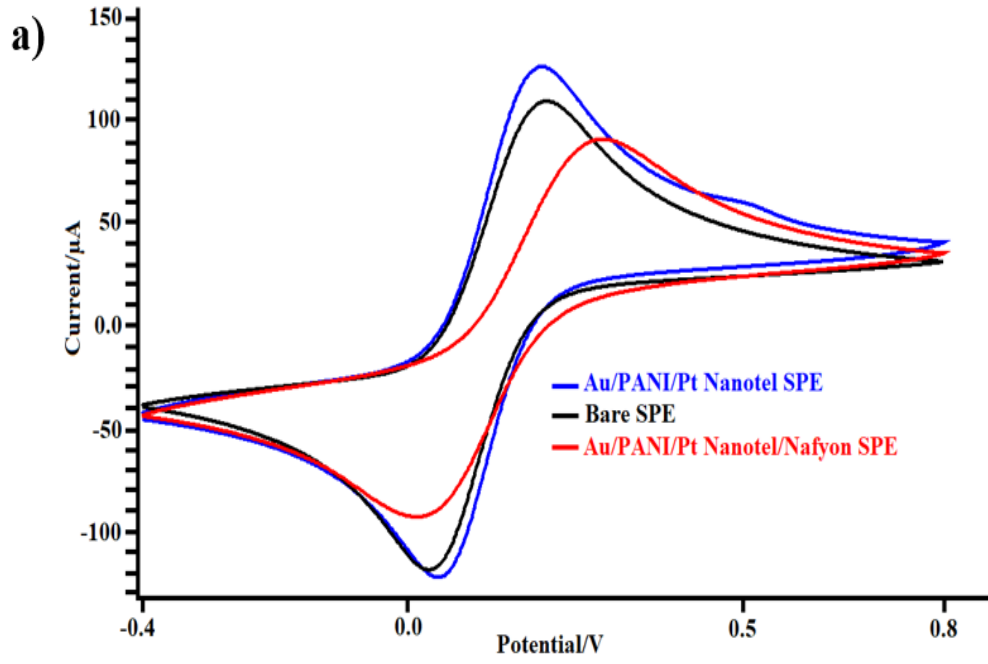
4.2. Chlorpyrifos Tayini İçin Au/PANI/Pt Nanotelleri ile Nanosensörün Hazırlanması

Nanosensörün hazırlanma basamakları ayrıntılı olarak Tablo 3'te sunulmuştur. Buradan da görüldüğü gibi Au/PANI/Pt nanotellerden 13 μ L ve %1'lik Nafyon çözeltilerinden 5'er μ L eklenmiş her adımda 60 dakika boyunca kurutulmaya bırakılmıştır.

Tablo 3. Nanosensör hazırlama basamakları

	Elektrot Yüzeyine Damlatılan Çözeltilerin Hacmi (uL)	İnkübasyon Süresi
Au/PANI/Pt Nanotel Çözeltisi	13 uL	60 dakika
%1'lik Nafyon çözeltisi	5 uL	60 dakika

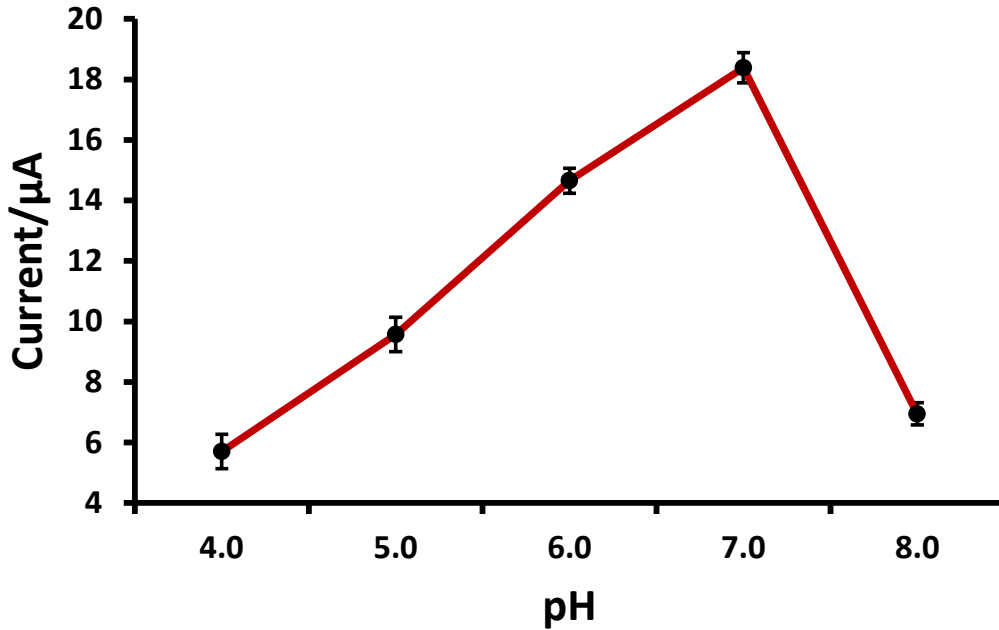
Nanosensör platformunun hazırlanma sürecinin her aşamasında, $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren elektrolit ortamında gerçekleştirilen döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerine ait elde edilen veriler Şekil 8’de sunulmuştur. Şekil 8 a)’da yer alan CV analizleri dikkatle incelendiğinde, yalın (modifiye edilmemiş) elektrot yüzeyi ile kıyaslandığında, yüzeyin nanotellerle işlevsel hale getirilmesi sonrasında elektron transfer kinetiğinde belirgin bir artış gözlemlenmiş; bu durum elektrot yüzeyinin iletkenliğinde anlamlı bir yükseliş olarak kendini göstermiştir. Buna karşılık, sistem üzerine Nafyon polimerinin entegre edilmesiyle birlikte yüzeyin kısmen yalıtkan bir yapıya bürünmesi nedeniyle elektron transferi sınırlanmış ve iletkenlikte gözle görülür bir azalma meydana gelmiştir. Benzer eğilim, Şekil 8 b)’de sunulan EIS analizlerinde de gözlemlenmiş olup, bu sonuçlar CV verilerini destekler niteliktedir ve sistemin yüzey modifikasyonlarına karşı gösterdiği elektrokimyasal tepkiyi doğrulayıcı mahiyet taşımaktadır.



Şekil 8. Au/PANI/Pt nanotellerini içeren nanosensörün hazırlık basamaklarının $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ortamındaki elektrokimyasal davranışları **a)** CV **b)** EIS

4.3. Chlorpyrifos Tayini için Au/PANI/Pt Temelli Nanosensörler İle Optimum pH Değerinin Belirlenmesi

Gerçekleştirilen kapsamlı literatür incelemeleri doğrultusunda, Chlorpyrifos analitiği için en uygun (optimum) pH değerinin 7.0 olduğu belirlenmiştir. Bu doğrultuda gerçekleştirilen pH optimizasyon çalışmaları kapsamında, %50 asetonitril (ACN) ve %50 saf sudan (SU) oluşan çözücü karışımı kullanılarak 1×10^{-3} M derişiminde Chlorpyrifos stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltisi, önceden hazırlanmış olan farklı pH değerlerine sahip tampon çözelti (pH 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 ve 8.0) ile seyreltme işlemlerine tabi tutularak nihai konsantrasyonu 1×10^{-5} M düzeyine kadar düşürülmüştür. Her bir pH aralığına karşılık gelen standart çözelti, altın (Au), polianilin (PANI) ve platin (Pt) nanoteller ile modifiye edilmiş perde baskılı elektrot (SPE) yüzeylerine damlatılmış ve ardından diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılarak PalmSense 4 cihazı aracılığıyla üçer tekrarlı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektroanalitik veriler Şekil 9’ da gösterilmiştir.

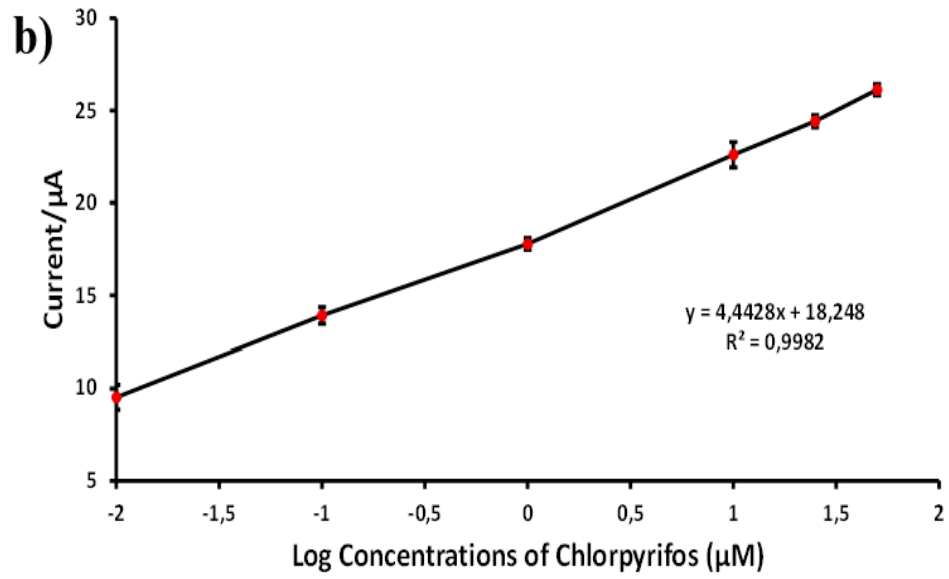
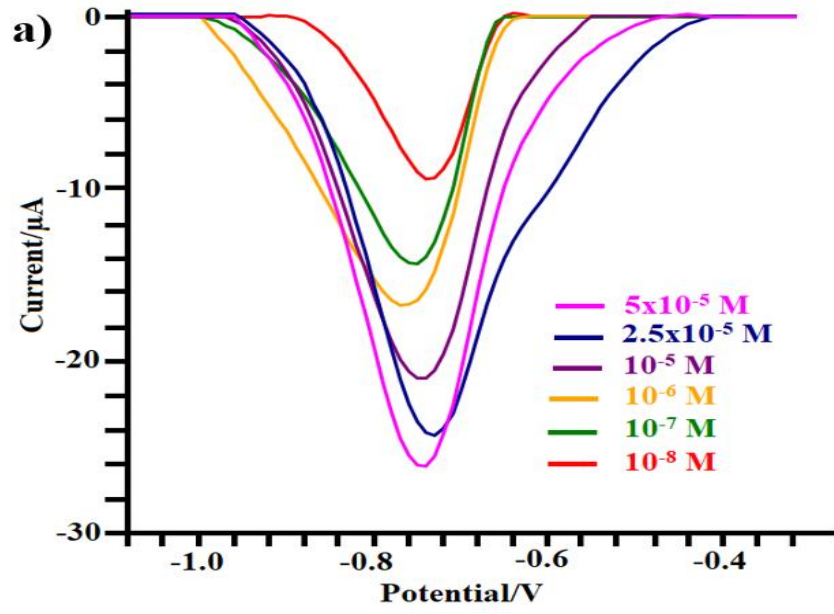


Şekil 9. Farklı pH tamponlarının chlorpyrifos’un DPV sinyal etkisi deneme grafiği

4.4. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörü İçin Chlorpyrifos'un Optimum Derişiminin Belirlenmesi

Yürütölen sistematik çalışmalar neticesinde optimum pH değeri olarak belirlenen 7.0 dikkate alınarak, bu pH koşullarında farklı derişimlerde (1×10^{-9} , 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2.5×10^{-5} ve 5×10^{-5} M) Chlorpyrifos etken maddesini içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen bu standart çözeltiler, altın (Au), polianilin (PANI) ve platin (Pt) nanoteller ile modifiye edilmiş perde baskılı elektrotların (SPE) yüzeylerine uygulanmış ve her biri PalmSense 4 cihazı kullanılarak diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle analiz edilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 10' da sunulmuştur. Ayrıca, elde edilen elektrokimyasal yanıtların logaritmik konsantrasyon değerleriyle karşılaştırılması sonucunda kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve sistemin analitik doğrusal aralığı değerlendirilmiştir.

Ayrıca, Şekil 10'da sunulan kalibrasyon doğrusu temel alınarak gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda, sinyal/gürültü oranı (S/N) 3 kabul edilerek tayin edilen en düşük saptama sınırı (Limit of Detection, LOD) değeri 0.01 μ M olarak belirlenmiştir.

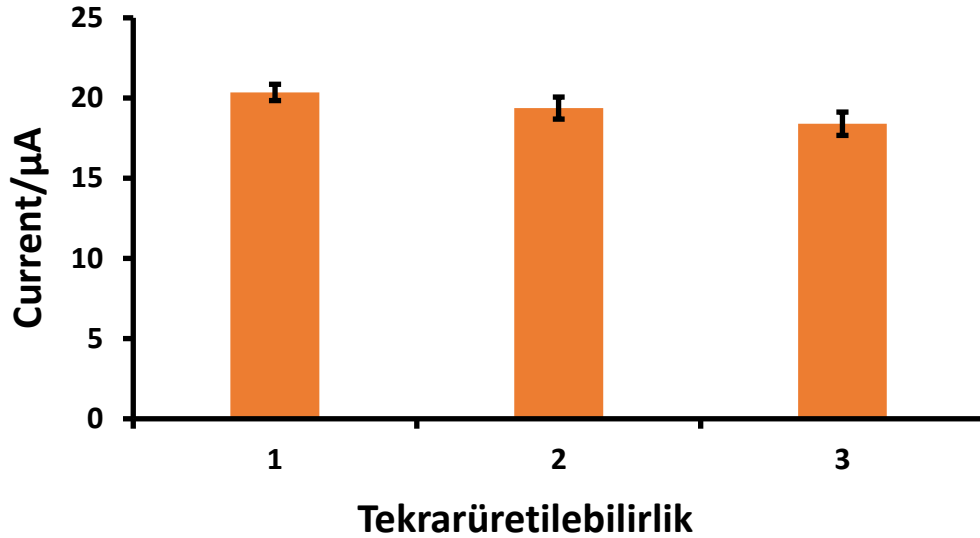


Şekil 10. Farklı derişimlerdeki chlorpyrifos'un DPV sinyale etkisi **a)** DPV **b)** deneme grafiği (Log)

4.5. Au/PANI/Pt nanotel temelli nanosensörün tekrar üretilebilirliğinin incelenmesi

Au/PANI/Pt nanotellerine dayalı geliştirilen nanosensör platformunun tekrar üretilebilirliğini değerlendirmek amacıyla, optimum deneysel koşullar altında farklı zaman dilimlerinde üç ayrı perde baskılı elektrot (SPE) hazırlanmıştır. Her bir elektrot üzerine 1×10^{-5} M derişimindeki Chlorpyrifos çözeltisi üçer tekrarla damlatılmış ve ardından diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle PalmSense 4 cihazı kullanılarak elektroanalitik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, sensör platformunun üretimsel tutarlılığını değerlendirmek üzere Şekil 11 gösterilmiştir.

Yapılan ölçümler sonucunda hesaplanan %4.36'lık relatif standart sapma (RSD) değeri, sensörün ölçümler arasında tutarlı sonuçlar verdiğini ve iyi düzeyde tekrarlanabilirlik sunduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 11. Chlorpyrifos için Au/PANI/Pt nanotellerinin tekrar üretilebilirlik denemeleri

5. TARTIŞMA

Değişen iklim koşulları ve artan dünya nüfusu ile tarımdaki verimin arttırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Tarımsal üretimde verimin düşmesini engellemek adına yürütülen çalışmalarda pek çok pestisit geliştirilmiştir. Pestisitler; insan, hayvan ve tarım ürünlerine zarar veren yabani ot, böcek, mantar, bakteri ve diğer zararlıların kontrolü için kullanılan doğal veya sentetik kimyasallardır ve doğaya oldukça fazla zarar vermektedir. Chlorpyrifos etkeni de dünya üzerinde oldukça yaygın kullanılan, insan ve çevre için oldukça zararlı bir pestisittir. Bu zararların azaltılması adına uluslararası normlarda belirli limitler uygulanmaktadır. Bu limitlerin kontrolü için de çeşitli teknolojiler kullanılarak analizler yapılmaktadır. Dünya üzerinde halihazırda kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin pahalı ve yüksek tecrübe gerektirmesinden dolayı yeni yöntemler araştırılmaya devam etmektedir. Bu bağlamda güncel çalışma alanı olarak elektrokimyasal analizler verilebilir.

Bu tez çalışmasında son derece zararlı ve tarımda yasaklı olan Chlorpyrifos tayini için, Au/PANI/Pt nanotelleri temelli nanosensörler hazırlanmıştır. Yalın ve modifiye elektrotların karakterizasyonu CV, DPV ve EIS teknikleri ile gerçekleştirilmiş ve biyobelirteçlerin tayini EIS tekniği ile değerlendirilmiştir. Nanobiyosensörlerin çalışma koşulları belirlendikten sonra doğrusal çalışma aralığı, pH değeri, optimum derişimi ve tekrar üretilebilirliği incelenmiştir.

5.1. Chlorpyrifos Tayini İçin Au/PANI/Pt Nanotelleri İle Nanosensörlerin

Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Nanoteknolojideki gelişmeler, spesifik morfolojilerde manyetik nanopartiküllerin üretilmesini ve özel uygulamalar için yüzeylerinin modifiye edilmesini mümkün kılmıştır. Manyetik nanopartiküller kontrollü bir büyüklük ve biyoözellik sunan ve dışarıdan yönlendirilebilme kabiliyeti olan iyi tasarlanmış nanomalzemelerdir. İnorganik manyetik nanopartiküllerin fonksiyonelleştirilmesi, biyoetiketleme, biyoayırma ve kataliz gibi biyoyu uygulamalarda oldukça yararlıdır. İnorganik maddeler silika, metaller, ametaller, metal

oksitler ve sülfürlerdir. Silika (SiO_2), altın ve gümüş çekirdek-kabuk yapısı oluşturmak ve manyetik nanopartiküllerin kararlılığını sağlamak üzere manyetik nanopartiküllerin yüzeyinin modifikasyonunda yaygın olarak kullanılır. Böylece bu çekirdek-kabuk yapıları manyetik nanopartiküller, fonksiyonel gruplarla işlevselleştirilerek çeşitli biyolojik moleküllerin bağlanmasında oldukça başarılı sonuçlar sunar (Çağatay, 2022).

Uygun morfolojik özelliklere ve kontrollü boyutsal dağılıma sahip olarak sentezlenen nanotellerin elektrokimyasal performansları, perde baskılı elektrot (SPE) yüzeyine damlatılarak uygulanmaları sonrasında elde edilen döngüsel voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) verilerinin kapsamlı analizi ile değerlendirilmiştir. Sentezlenen bu nanotellerin elektrot yüzeyine entegrasyonu, iletkenlikte belirgin bir artışa neden olmuş ve söz konusu yapı, Chlorpyrifos pestisitinin tayinine yönelik kullanılabilirliğini test etmek amacıyla bir nanosensör prototipi tasarımında kullanılmıştır. Elektrot yüzeyine kaplanan nanotellerin sabitlenmesi amacıyla Nafyon çözeltisi uygulanmış ve biyosensör üretim sürecinin her bir aşaması CV, DPV ve EIS teknikleri ile elektroanalitik olarak izlenmiştir. Elde edilen veriler, nanotellerle gerçekleştirilen yüzey modifikasyonunun elektrot iletkenliğini anlamlı düzeyde artırdığını; buna karşılık, yüzeye uygulanan Nafyon kaplamasının geçirgen olmayan bir film oluşturarak elektron transferini kısıtladığını ve dolayısıyla iletkenliği azalttığını göstermiştir (Öndeş, 2022).

5.2. Chlorpyrifos Tayini için Au/PANI/Pt Temelli Nanosensörler İle Optimum pH

Değerinin Belirlenmesi

İlgili pH optimizasyon çalışmaları, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 ve 8.0 olmak üzere beş farklı pH değerine sahip tampon çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı pH koşulları altında elde edilen elektrokimyasal yanıtlar, diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniğiyle değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 9 ile Tablo 3'te detaylı olarak sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre, Chlorpyrifos tayini için en uygun (optimum) pH değerinin 7.0 olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, pH değerinin 7.0'ın üzerine çıkması durumunda ölçüm sinyalinde belirgin bir azalma gözlemlenmiş, bu durum analit kararlılığının pH artışıyla birlikte bozulduğunu düşündürmüştür. Bu bulgular, Güneş ve Şensoy (2021) tarafından

yürütülen çalışmayla da örtüşmekte olup, söz konusu araştırmada Chlorpyrifos'un pH 7.0 üzerindeki ortamlarda kararlılığını yitirdiği ifade edilmiştir. Benzer şekilde, Nunes ve arkadaşları (2004) ile Li ve diğerleri (2010) tarafından yapılan çalışmalarda da DPV yöntemi kullanılarak optimum pH değerinin 7.0 olduğu belirlenmiş ve deneysel tasarımlar bu değere göre şekillendirilmiştir. Literatürde yer alan diğer çalışmaların kullandığı analitik yöntemler ile çalıştıkları pH aralıklarına ilişkin bilgiler karşılaştırmalı olarak Tablo 5'te sunulmaktadır.

Tablo 4. Chlorpyrifos tayini için hazırlanmış nanosensörün literatürde bulunan nanosensörlerle karşılaştırılması.

Elektrot	LOD	Çalışma Aralığı	Yöntem	pH	References
AChE/PAMANAu/CNTs	0.01 ng/mL	0.05–100 ng/mL	Amperometri	7.4	Qu vd., 2010
AChE-TCNQ- PVA-SbQ	0.05 μ M	0.1-10 μ M	DPV	7.0	Nunes vd., 2004
MWCNTs-THICHIT/GCE	0.02 μ g/mL	0.05-10 μ g/mL	Amperometri	7.4	Sun vd., 2012
GC-MWCNT-CoPc	0.05 μ mol L ⁻¹	0.2-10 μ mol/L	SWV	7.0	Moraes vd., 2009
AChE/Au/Chi	0.001 μ g/mL	0.05-100 ng/mL	DPV	7.0	Li vd., 2010
AChE/PB-CHIT/GCE	0.05 μ g/L	0.1-10 μ g/L	Amperometri	7.4	Song vd., 2011
AChE-CdS-G-CHITGCE	0.1 μ g/L	0.5-50 μ g/L	DPV	7.4	Wang vd., 2011
Au/ssDNASWCNT/PANI/AChE	0.5 nM	1-100 nM	Amperometri	7.4	Vishwanathan vd., 2009
[BMIM][BF4]/MWCNTCP	0.1 nM	0.5-100 nM	Potansiyometri	7.5	Zamfir vd., 2011
Au/PANI/Pt SPE	0.01 μ M	0,01-50 μ M	DPV	7.0	Bu çalışma

5.3. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörü İçin Chlorpyrifos'un Optimum Derişiminin Belirlenmesi

Optimum pH koşullarında farklı derişimlerde (1×10^{-9} , 1×10^{-8} , 1×10^{-7} , 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2.5×10^{-5} ve 5×10^{-5} M) Chlorpyrifos etken maddesini içeren çözeltilerle denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 10'da verilmiştir. Tercih edilen 1×10^{-5} M derişimdeki Chlorpyrifos çalışmaları Tablo 6'da verilen diğer çalışma verilerine göre çalışma aralığı içerisinde yer almaktadır. Ayrıca, Şekil 10'da sunulan kalibrasyon doğrusu temel alınarak gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda, sinyal/gürültü oranı (S/N) 3 kabul edilerek tayin edilen en düşük saptama sınırı (Limit of Detection, LOD) değeri 0.01 μ M Tablo 4'te yer alan

verilere göre değerlendirildiğinde LOD olarak daha düşük seviyelerde sonuçlar alındığı gözlemlenmektedir.

5.3.1. Au/PANI/Pt Nanotel Temelli Nanosensörün Tekrar Üretilebilirliğinin İncelenmesi

Hazırlanan Au/PANI/Pt temelli nanosensörünün tekrar üretilebilirliği için elde edilen sonuçlar Şekil 11’de sunulmuş ve nanosensörün benzer elektrokimyasal yanıtlar ile 3 kez tekrar üretilebildiğini göstermiştir. Üç elektrodun tekrar hazırlanmasına ilişkin bulunan bağıl standart sapmaların ortalaması %4.36 olarak hesaplanmıştır. Nunes ve diğerleri, (2004) tarafından yapılan bir çalışmada 3 farklı elektrot ile Chlorpyrifos (0.1 μ M) DPV yanıtları analiz edilmiş ve yapılan bu çalışmada elektrotların %6.0 olarak bildirilmiştir. Bu tezde geliştirilen nanosensörün yüksek tekrar üretilebilirlik ve düşük bir RSD değerine sahip olduğu bulunmuştur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, tarımda kullanımı yasaklanmış olan Chlorpyrifos (CPF) pestisitinin elektrokimyasal olarak tayinine yönelik nanotel temelli bir nanosensör sistemi geliştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle altın (Au), polianilin (PANI) ve platin (Pt) bileşenlerinden oluşan nanoteller sentezlenmiştir. Sentezlenen Au/PANI/Pt nanotelleri, perde baskılı elektrotların (SPE) yüzey modifikasyonunda kullanılmış ve yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda 13 μL 'lik nanotel süspansiyonu kullanımının en düşük yük transfer direnci (R_{ct}) ve en yüksek akım (μA) değerlerini sağladığı tespit edilmiştir. Nanosensör platformunun tasarımında %1 oranında Nafyon çözeltisinin kullanılması uygun bulunmuş ve elektrot yüzeyinde gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri, döngüsel voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle doğrulanmıştır. Chlorpyrifos tayini için hazırlanan bu nanosensörün sunduğu özellikler Tablo 5'te verilmiştir. Tablo 5 incelendiğinde, Au/PANI/Pt nanotellerine dayalı olarak geliştirilen nanosensörün geniş bir doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu, düşük tayin (LOD) sınırları sergilediği ve yüksek düzeyde tekrar üretilebilirlik sağladığı görülmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan tampon sisteminin pH değeri, literatür ve optimizasyon verileri doğrultusunda 7.0 olarak seçilmiş; konsantrasyon bazlı analizlerde ise en iyi elektrokimyasal yanıtın 1×10^{-5} M derişiminde elde edildiği gözlemlenmiştir. Tekrar edilebilirlik çalışmaları 3 ayrı SPE elektrotla yapılmıştır. Çalışma sonucunda bağıl standart sapma (RSD) % 4,36 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5. Chlorpyrifos tayini için Au/PANI/Pt nanotelleri ile geliştirilen nanosensör için elde edilen sonuçlar.

İncelenen Parametre	Elde Edilen Sonuçlar
Chlorpyrifos Doğrusal Çalışma Aralığı	0,01-50 μM
LOD	0.01 μM
Tekrar Üretilebilirlik	RSD Sonucu; %4.36

Günümüzde pestisit kalıntılarının tespitine yönelik analizlerde yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında kromatografik teknikler (örneğin, gaz kromatografisi ve sıvı kromatografisi) öne çıkmaktadır. Bu yöntemler yüksek duyarlılık ve doğruluk sağlamakla birlikte; yüksek maliyet, uzun analiz süreleri ve deneyimli teknik personele duyulan ihtiyaç gibi dezavantajları nedeniyle, daha pratik, ekonomik ve kullanıcı dostu alternatif teknolojilerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar son yıllarda önemli ölçüde artış göstermiştir. Özellikle Chlorpyrifos (CPF) etken maddesi, tarımsal kullanımının birçok ülkede yasaklanmış olmasına rağmen, hem Türkiye'de hem de dünya genelinde yasadışı biçimlerde kullanılmaya devam etmektedir. Kanserojen sınıfında yer alan bu pestisit, insan sağlığı ve çevre üzerinde ciddi toksik etkiler göstermekte olup, hızlı, duyarlı ve taşınabilir sistemlerle tespitinin yapılması çevresel zararların önlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır.

Bu tez çalışmasında, CPF'nin tespitine yönelik nanoteknolojik temelli elektrokimyasal nanosensör sistemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen sensörler, üstün analitik performansları ve gerçek zamanlı ölçüm imkânları ile dikkat çekmekle birlikte, doğrudan tarla veya hasat sonrası ürün analizlerinde kullanılabilmeleri için daha fazla optimizasyon ve saha uygulamasına ihtiyaç duymaktadır. Özellikle hasat edilen ürünlerde birden fazla pestisit etken maddesinin bulunabileceği göz önünde bulundurulduğunda, belirli ürün gruplarına özel, çoklu analit tayinine olanak sağlayan elektrokimyasal nanosensörlerin geliştirilmesi, gelecekte yürütülmesi planlanan çalışmalar açısından büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Abatenh, E., Gizaw, B., Tsegaye, Z. ve Wassie, M. (2017). The role of microorganisms in bioremediation—A review. *Open Journal of Environmental Biology*, 2(1), 038-046.
- Ahmad, K. ve Mobin, S. M. (2019). Construction of polyaniline/ITO electrode for electrochemical sensor applications. *Materials Research Express*, 6(8), 085508.
- Alak, G., Sönmez, A. Y. ve Hisar, O. (2011). Bazı pestisitlerin balıkların antioksidan enzim aktiviteleri üzerine etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 42(1), 91-93.
- Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. ve Scrosati, B. (2009). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8(8), 621-629.
- Bahadır, E. B. ve Pagano, S. M. (2014). Pestisit analizlerinde elektrokimyasal biyosensörlerin kullanımı. *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(2), 18-28.
- Baklaya, N. (2000). Pestisitlerin canlılar üzerindeki toksik etkileri. *GAP Çevre Kongresi*, 16-18 Ekim 2000, Şanlıurfa.
- Barreiros Dos Santos, M., Rodriguez-Lorenzo, L., Queirós, R. ve Espiña, B. (2022). Fundamentals of biosensors and detection methods. *Microfluidics and Biosensors in Cancer Research: Applications in Cancer Modeling and Theranostics* (ss. 3-29). Springer International Publishing.
- Bharti, S., Mukherji, S. ve Mukherji, S. (2020). Extracellular synthesis of silver nanoparticles by *Thiosphaera pantotropha* and evaluation of their antibacterial and cytotoxic effects. *3 Biotech*, 10(237), 1-12.
- Bolat, G. (2016). *Pestisit tayini için elektrokimyasal nanosensörlerin hazırlanması ve uygulamaları*, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Çelik, H. (2022). *İletken polimer tabanlı organofosforlu pestisit tayinine yönelik amperometrik biyosensörlerin geliştirilmesi* Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Costa, G., Cole, B., Jarvik, P. ve Furlong, C. (2003). Functional genomics of the paraoxonase (PON1) polymorphisms: Effects on pesticide sensitivity, cardiovascular disease, and drug metabolism. *Annual Review of Medicine*, 54, 371-392.
- Costa, L. G. (2006). Current issues in organophosphate toxicology. *Clinica Chimica Acta*, 366(1-2), 1-13.
- Cuci, Y. ve Çelik, S. (2021). Biodegradation of chlorpyrifos by bacterial genus *Pseudomonas putida*. *International Journal of Chemical Technology*, 5(2), 91-99.
- Cullen, D. C., Sethi, R. S. ve Lowe, C. (1990). Multi-analyte miniature conductance biosensor. *Analytica Chimica Acta*, 231, 33-40.
- David, L. E., Daroff, R. B., Autrup, H., Bridges, J., Buffler, P., Costa, L. G., ... ve Spencer, P. S. (2008). Review of the toxicology of chlorpyrifos with an emphasis on human exposure and neurodevelopment. *Critical Reviews in Toxicology*, 38(sup2), 1-125.
- Demirdöğen, C. (2010). Organofosfatlı-pestisit-zehirlenmeleri ve serum paraoksonaz 1 (Pon1) enziminin organofosfat metabolizmasındaki rolü. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 67(2), 97-112.
- Deveci, H. A., Nur, G., Kırpık, M. A., Kükürt, A. ve Karapehlivan, M. (2016). Akut klorprifos-etil toksikasyonunda kafeik asit fenetil esterinin total sialik asit, nitrik oksit ve aminotransferaz düzeylerine etkisi. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1), 39-45.
- Dewi, I. G. A. K. S. P. ve Suarsa, I. W. (2019). Organophosphate exposure time impact on acetylcholinesterase activity. *Journal of Physics: Conference Series*, 1321(3), 032127.
- Dinçkaya, E. (1999). *Biyosensörler*. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Baskı Atölyesi.
- Durović, R. ve Dordević, T. (2011). Modern extraction techniques for pesticide residues determination in plant and soil samples. M. Stoytcheva (Ed.), *Pesticides in the modern world: Trends in pesticides analysis* (ss. 221-246).

- Dutta, A., Hingmire, S. ve Banerjee, K. (2020). Multiresidue analysis of pesticides in moringa pods by GC-MS/MS and LC-MS/MS. *AOAC International*, 12, 23-38.
- Eyer, P., Szinicz, L., Thiermann, H., Worek, F. ve Zilker, T. (2007). Testing of antidotes for organophosphorus compounds: Experimental procedures and clinical reality. *Toxicology*, 233(1-3), 108-119.
- Gajdár, J., Herzog, G. ve Etienne, M. (2022). Amperometric sensor for selective on-site analysis of free sulfite in wines. *ACS Sensors*, 7(8), 2209-2217.
- Garcia, M., Batalla, P. ve Escarpa, A. (2014). Metallic and polymeric nanowires for electrochemical sensing and biosensing. *Trends in Analytical Chemistry*, 57, 6-22.
- Gospodinova, N. ve Terlemezyan, L. (1998). Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 23(8), 1443-1484.
- Güneş, E. ve Şensoy, E. (2021). Investigation of the effects of chlorpyrifos toxicity on movement physiology in *Drosophila melanogaster*. *Journal of International Environmental Application and Science*, 16(4), 192-197.
- Güven, M. ve Sungur, M. (2005). Organophosphorus poisonings and future directions. *Current Topics in Toxicology*, 2, 57-65.
- Huang, L., Tian, S., Zhao, W., Liu, K. ve Guo, J. (2021). Electrochemical vitamin sensors: A critical review. *Talanta*, 222, 121645.
- Johnson, M. K., Jacobsen, D. ve Meredith, J. (2000). Evaluation of antidotes for poisoning by organophosphorus pesticides. *Journal of Emergency Medicine*, 12, 22-37.
- Joshi, S., Biswas, B. ve Malla, G. (2005). Management of organophosphorus poisoning. *Update in Anaesthesia*, 19, 1-2.
- Karakaya, M. ve Boyraz, N. (1992). Gıda kirlenmesinde pestisitler ve korunma yolları. *Ekoloji*, 1(4), 11-15.
- Karunakaran, C., Rajkumar, R. ve Bhargava, K. (2015). Introduction to biosensors. *Biosensors and Bioelectronics* (ss. 1-68). Elsevier.
- Katz, K. D. ve Brooks, D. E. (2015). Organophosphate Toxicity Workup. *MedScape*.
- Klaassen, C. D. (2001). *Doull's Toxicology: The basic science of poisons*. McGraw-Hill.

- Kuri, P. R., Das, P. ve Goswami, P. (2020). Fundamentals of Biosensors. *Advanced Materials and Techniques for Biosensors and Bioanalytical Applications* (ss. 1-28). CRC Press.
- Kwong, C. (2002). Organophosphate pesticides: Biochemistry and clinical toxicology. *Therapeutic Drug Monitoring*, 24, 144-149.
- Li, K., Zhu, X., Wang, Y., Zheng, S. ve Dong, G. (2017). Effect of aerobic exercise intervention on DDT degradation and oxidative stress in rats. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24(3), 664-671.
- Li, Y. R., Gan, Z. Y., Li, Y. F., Liu, Q., Bao, J. C., Dai, Z. H., Han, M. (2010). Synthesis of gold nanoparticles with different morphologies and their application in catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Science China Chemistry*, 53, 820-825.
- Luft, F. C. (2001). Insecticides and atherosclerosis. *Journal of Molecular Medicine*, 79, 415-416.
- Mansour, S. A., Belal, M. H., Abou-Arab, A. A. K. ve Gad, M. F. (2009). Monitoring of pesticides and heavy metals in cucumber fruits produced from different farming systems. *Chemosphere*, 75(5), 601-609.
- Martin, P., Zhang, P., Rodger, P. M. ve Valsami-Jones, E. (2019). Simulations of morphological transformation in silver nanoparticles as a tool for assessing their reactivity and potential toxicity. *NanoImpact*, 14, 100147.
- Mcafee, A. (2017). A Brief History of Pesticide. *American Bee Journal*, 157(7), 781-783.
- Meister, R. T. (1999). *Farm chemicals handbook 99*. Meister Publishing Company.
- Moraes, F. C., Mascaro, L. H., Machado, S. A. ve Brett, C. M. (2009). Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode. *Talanta*, 79, 1406-1411.
- Mostofa, A. (2010). Electrochemical Biosensors for the Detection of Pesticides. *The Open Electrochemistry Journal*, 2, 22-42.
- Mrema, E. J., Rubino, F. M., Brambilla, G., Moretto, A., Tsatsakis, A. M. ve Colosio, C. (2012). Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. *Toxicology*, 233(1), 1-14.

- Musarurwa, H., Chimuka, L. ve Tavengwa, N. T. (2021). Sorptive extraction of pesticides from food and environmental samples using metal organic framework-based adsorbents. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 32, e00141.
- Narra, M. R., Rajender, K., Reddy, R. R., Rao, J. V. ve Begum, G. (2015). The role of vitamin C as antioxidant in protection of biochemical and haematological stress induced by chlorpyrifos in freshwater fish *Clarias batrachus*. *Chemosphere*, 132, 172-178.
- Nunes, G. S., Jeanty, G. ve Marty, J. L. (2004). Development of an organic phase enzymatic electrode (OPEE) for the detection of organophosphorus insecticides. *Analytica Chimica Acta*, 523, 107-115.
- Öncüer, C. (1995). *Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları*. Ege Üniversitesi Basımevi.
- Özdemir, S. ve Öztürk Kurt, B. (2022). Organofosfatlı bir insektisit: Klorpirifos. *Osmangazi Journal of Medicine*, 4(1), 139-147.
- Özerol, E. (1996). Sitokrom P450 Monooksijenaz Enzim Sistemleri. *Turgut Özal Medical Center Journal*, 3(3), 257-275.
- Öztürk Kurt, B. (2017). *Klorpirifos uygulanan sıçanlarda selenyumun olası koruyucu etkisinin hematolojik parametreler, oksidan sistem ve eser element düzeyleri açısından incelenmesi*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Palchetti, I. ve Mascini, M. (2015). Electrochemical enzyme biosensors. *Agricultural and Food Electroanalysis*, 207-221.
- Pathiraja, G., Bonner, C. D. J. ve Obare, S. O. (2023). Recent Advances of Enzyme-Free Electrochemical Sensors for Flexible Electronics in the Detection of Organophosphorus Compounds: A Review. *Sensors*, 23(3), 1226.
- Pu, L., Baig, M. ve Maheshwari, V. (2016). Nanoparticle chains as electrochemical sensors and electrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(3), 699-707.
- Qu, Y., Sun, Q., Xiao, F., Shi, G., Jin, L. (2010). Layer-by-layer self-assembled acetylcholinesterase/PAMAM-Au on CNTs modified electrode for sensing pesticides. *Bioelectrochemistry*, 77, 139-144.

- Rahimpour, R., Sabeti, B. ve Chekin, F. (2021). Electrochemical sensor based on nitrogen doped porous reduced graphene oxide to detection of ciprofloxacin in pharmaceutical samples. *Russian Journal of Electrochemistry*, 57(6), 654-662.
- Randelovic, M. S., Momcilovic, M. Z., Milicevic, J. S., Durovic-Pejcev, R. D., Mofarah, S. S. ve Sorrel, C. C. (2019). Voltammetric sensor based on Pt nanoparticles supported MWCNT for determination of pesticide clomazone in water samples. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 105, 115-123.
- Ravelo-Pérez, L. M., Hernández-Borges, J. ve Rodríguez-Delgado, M. Á. (2006). Pesticides analysis by liquid chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Separation Science*, 29(17), 2557-2577.
- Rawat, R. S. (2015). Dense plasma focus-from alternative fusion source to versatile high energy density plasma source for plasma nanotechnology. *Journal of Physics: Conference Series*, 591(1), 012021.
- Robey, C. ve Meggs, J. (2000). Insecticides, herbicides, rodenticides. *Emergency Medicine* (5th ed., ss. 1174-1176). McGraw Hill.
- Serdar, O., Aydın, R. ve Çalta, M. (2019). Kadmiyumun *Gammarus pulex* (Tatlısu Amfipodu) üzerine akut toksik etkilerinin farklı sıcaklıklarda değerlendirilmesi. *Anadolu Çevre ve Hayvan Dergisi*, 4(3), 366-370.
- Sevim, M. (2013). *Akut organofosfat zehirlenmelerinin kronik dönemde endokrin sistem üzerine etkilerinin araştırılması*, Uzmanlık Tezi, Erciyes Üniversitesi.
- Shao, Y., Ni, J., Zhou, S., Wang, Y. ve Jin, X. (2024). Safety assessment of agricultural products and the pesticide regulation trend in China. *Agricultural and Food Economics*, 12(1), 29.
- Simon, J. Y. (2014). *The Toxicology and Biochemistry of Insecticides*. CRC Press.
- Singh, V. ve Byon, H. R. (2021). Advances in electrochemical energy storage with covalent organic frameworks. *Materials Advances*, 2(10), 3188-3212.
- Song, Y. H., Zhang, M., Wang, L., Wan, L. L., Xiao, X. P., Ye, S. H., Wang, J. G. (2011). A novel glucose biosensor based on the immobilization of glucose oxidase onto gold nanoparticles-modified Pb nanowires. *Electrochimica Acta*, 56, 7267-7271.

- Sun, X., Cao, Y., Gong, Z., Wang, X., Zhang, Y., Gao, J. (2012). Preparation and Characterization of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-AgTiO₂ Hybrid Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Sensors*, 12, 17247-17261.
- Syed, A. ve Dinesan, M. (1991). Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 38(8), 815-837.
- Tcheumi, H. L., Tonle, I. K., Walcarius, A. ve Ngameni, E. (2012). Electrocatalytic and sensors properties of natural smectite type clay towards the detection of paraquat using a film-modified electrode. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3(11), 1-9.
- Tilak, K., Veeraiah, K. ve Kumari, G. (2001). Toxicity and effect of chlorpyrifos to the freshwater fish *Labeo rohita* (Hamilton). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67(4), 485-492.
- Timchalk, C., Busby, A., Campbel, J. A., et al. (2007). Comparative pharmacokinetics of the organophosphorus insecticide chlorpyrifos and its major metabolites diethylphosphate, diethylthiophosphate and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in the rat. *Toxicology*, 237, 145-157. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2007.05.007>
- Toros, S. ve Maden, S. (1991). *Tarımsal Savaşım Yöntem ve İlaçları*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- Tuan, M. A., Sergei, V. D., Minh, C. V., Nicole, J. R., Chien, N. D., Jean-Marc C. (2004). Conductometric Tyrosinase Biosensor for the Detection of Diuron, Atrazine and its Main Metabolites. *Talanta*, 63, 365-370.
- Ülger, A. (2018). *Tatlı Su Istakozlarında (Astacus leptodactylus Esch. 1823) Chlorpyrifos-ethyl'in Toksik Etkilerinin Belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi).
- Varo, I., Serrano, R., Pitarch, E., Amat, F., Lopez, J., Navarro, C. (2002). Bioaccumulation of chlorpyrifos through an experimental food chain: study of protein HSP70 as biomarker of sublethal stress in fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42(2), 229-235.
- Viswanathan, S., Radecka, H. ve Radecki, J. (2009). Electrochemical biosensor for pesticides based on acetylcholinesterase immobilized on polyaniline deposited on vertically

- assembled carbon nanotubes wrapped with ssDNA. *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 2772-2777.
- Wang, J. (2009). Biomolecule-functionalized nanowires: from nanosensor to nanocarriers. *ChemPhysChem*, 10, 1748-1755.
- Wang, X., Li, Y., Li, H., Wang, Y., Yan, Y., Tan, Y., Ding, S. (2011). Sensitive Immunochromatographic Assay for the Detection of Chlorpyrifos in Water and Fruit Samples Using Gold Nanoparticle-Antibody Conjugate. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(7), 2269-2277.
- Wolejko, E., Łozowicka, B., Jabłońska-Trypuć, A., Pietruszyńska, M. ve Wydro, U. (2022). Chlorpyrifos Occurrence and Toxicological Risk Assessment: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(19), 12209.
- Wu, C., Liao, H., Lo, S., Guo, Y., Lin, C., Wen, C., Chang, C. (2015). Band weighting spectral measurement for detection of pesticide residues using hyperspectral remote sensing. *IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS)*, 457-460.
- Yang, C., Yang, J., Lu, A., Gong, J., Yang, Y., Lin, X., Li, M. ve Xu, H. (2022). Nanoparticles in ocular applications and their potential toxicity. *Frontiers in Molecular Biosciences*, 9, 931759.
- Yen, J., Donerly, S., Levin, E. D. ve Linney, E. A. (2011). Differential acetylcholinesterase inhibition of chlorpyrifos, diazinon and parathion in larval zebrafish. *Neurotoxicology and Teratology*, 33(6), 735-741.
- Yıldız, M., Gürkan, M. O., Turgut, C., Kaya, Ü. ve Ünal, G. (2005). Tarımsal savaşımında kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları. VI. *Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi*, 3-7 Ocak 2005, Ankara.
- Yu, L., Song, Z., Peng, J., Yang, M., Zhi, H., He, H. (2020). Progress of gold nanomaterials for colorimetric sensing based on different strategies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 127, 115880.
- Yüzügüllü, M. (2012). *Akut organofosfat zehirlenmelerinde kardiyak ve nöromusküler etkilenim*, Uzmanlık Tezi, Çukurova Üniversitesi.

- Zamfir, L. G., Rotariu, L. ve Bala, C. (2011). A novel, sensitive, reusable and low potential acetylcholinesterase biosensor for chlorpyrifos based on 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/multiwalled carbon nanotubes gel. *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 3692-3695.
- Zhou, X., Wang, Y., Gong, C., Liu, B. ve Wei, G. (2020). Production, structural design, functional control, and broad applications of carbon nanofiber-based nanomaterials: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126189.

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİLİMSEL ETİK BEYANI

“NANOTEL MODİFİYE NANOSENSÖRLER İLE CPF TAYİNİ” başlıklı Yüksek Lisans tezindeki bütün bilgileri etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiz atıf yaptığımı bildiririm. İfade ettiklerimin aksi ortaya çıktığında ise her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

ÖZGÜN US

... / ... /2025

ÖZ GEÇMİŞ

Soyadı, Adı : US Özgün
Uyruk : T.C.
Doğum yeri ve tarihi : Gölcük / 11.08.1994
Telefon : 0 506 490 9114
E-posta : ozgunusbius@gmail.com
Yabancı dil : İngilizce

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet tarihi
Y. Lisans	Adnan Menderes Üniversitesi	
Lisans	Adnan Menderes Üniversitesi	10.06.2018

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer/Kurum	Ünvan
2019-2023	BIUS Life Science	Kurucu
2021-2023	Manisa/Pia Frucht	Şube Müdürü
2016-2021	Manisa/ALS	Lab. Müdürü

AKADEMİK YAYINLAR

1. PROJELER

2019- TÜBİTAK BİGG 1512 Genç Girişimci Desteği: Biyoçözünür Nükleik Asit Boyası Üretimi 2018- Pseudomonas Spp. Türlerinin İzolasyon Ve İdentifikasyonu Ve Bioremediasyon Potansiyellerinin Quorum Sensing Temelli Moleküler Karakterizasyonu